Lars-Owe Martinez Tomalino

Anwendung der optischen Frequenzverdopplung in der Partikelmesstechnik



Anwendung der optischen Frequenzverdopplung in der Partikelmesstechnik

Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Lars-Owe Martinez Tomalino

Erlangen - 2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009 Zugl.: (TU) Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-158-6

Als Dissertation genehmigt von der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 08.06.2009 Tag der Promotion: 05.11.2009 Dekan: Prof. Dr.-Ing. R. German Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing W. Peukert, Prof. Dr. G. Leuchs

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen. 1. Auflage, 2009 Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-158-6

"Wenn die Chemie stimmt, gibt es auch mit der Physik keine Probleme." (Fritz P. Rinnhofer)

Danksagung

Die Inhalte dieser Arbeit sind in meiner Zeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik an der Universität Erlangen-Nürnberg von Oktober 2003 bis Juli 2008 entstanden. Das Gelingen einer solchen Arbeit bedarf immer der Unterstützung und Mithilfe von Anderen, bei denen ich mich hiermit ausdrücklich für ihren Beitrag bedanken möchte.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert, der mir die Möglichkeit gegeben hat, ein solch spannendes Thema zu bearbeiten. Zu Beginn meiner Zeit am Lehrstuhl stand zunächst nur seine Idee, Partikelgrenzflächen mit nichtlinearen optischen Methoden zu untersuchen. Mit einem erfolgreichen Großgeräte- und einem erfolgreichen Projektantrag gelang es dann gemeinsam, diese Idee in die Wirklichkeit umzusetzen. Dabei genoss ich während der gesamten Promotion einen vollständigen Freiraum, der es mir ermöglichte, meine eigenen Ideen umzusetzen und mich somit in meinem eigenen Taten- und Ideendrang verwirklichen zu können.

Weiterhin möchte ich mich bei allen meinen Kollegen des Lehrstuhls bedanken, für die immer freundschaftliche Atmosphäre und die vielen fruchtbaren nicht nur fachlichen Diskussionen bei einer Tasse Kaffee.

Außdrücklich bedanken möchte ich mich bei Herrn Heiner Drost und Herrn Peter Rollig der lehrstuhleigenen Werkstatt für die tatkräftige Unterstützung bei der Umsetzung meiner "Spezialanfertigungen" zum Aufbau des Spektrometers. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Frau Halbig und Herrn Walz für die Unterstützung beim Aufbau der automatisierten Verschiebeeinheiten oder der Umsetzung elektronischer Schaltungen.

Großen Dank möchte ich außerdem Herrn Patrick Armstrong, Herrn Christian Sauerbeck und Herrn Michael Haderlein für ihre experimentelle und/oder theoretische Unterstützung als studentische Hilfskräfte aussprechen. Herrn Benedikt Schürer, Frau Meike Pelz und Frau Doris Segets danke ich für ihr Engagement und die fruchtbare Zusammenarbeit während ihren Studien- bzw. Diplomarbeiten.

Der während meiner Zeit am Lehrstuhl enstandenen "Nichtlinearen Optikgruppe" um Herrn Benedikt Schürer, Frau Doris Segets und Herrn Armin Rumpel danke ich für den intensiven Ideenaustausch und die tolle Kooperation.

Abschließend möchte ich mich noch besonders bei meiner Frau Eliana und meinen Eltern Barbara und Udo bedanken, die mich immer unterstützt und mir in allen schweren Lebensphasen bedingungslos den Rücken gestärkt haben. Ohne diesen Rückhalt wäre ein erfolgreiches Gelingen dieser Arbeit unmöglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung				
2	Geschichtliche Entwicklung			
	2.1	Entdeckung der optischen Frequenzverdopplung	3	
	2.2	Grenzflächensensitivität des Effekts	3	
	2.3	Oberflächenuntersuchungen	4	
	2.4	SHG an Partikelgrenzflächen	4	
	2.5	Hyper-Rayleigh Streuung	5	
3	Gru	Grundlagen		
	3.1	Nichtlineare Optische Effekte zweiter Ordnung	7	
	3.2	SHG an Grenzflächen	8	
	3.3	Partikelgrenzflächen als Spezialfall	10	
	3.4	Hyper-Rayleigh Streuung an Nanopartikeln	11	
4	Exp	erimenteller Aufbau	13	
	4.1	Der optische Aufbau	13	
	4.2	Besonderheiten des Aufbaus	14	
	4.3	Der Laser	15	
	4.4	Signaldetektion	19	
		4.4.1 Einzelphotonenzählung	19	
		4.4.2 Wellenlängenseparation	22	
	4.5	Der Shutter	23	

	4.6	Die Probenjustiereinheit				
	4.7	Intensi	itätsvariation	26		
	4.8	B Das Goniometer				
	4.9	Die Fr	eistrahl-Durchflussmesszelle	27		
5	Gru	ndlegen	nde Parameterstudien	31		
	5.1	SHG a	n Partikelgrenzflächen	31		
	5.2	Konze	ntrationseinfluss	34		
		5.2.1	Theoretische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit	34		
		5.2.2	Experimentelle Untersuchung	36		
		5.2.3	Bestimmung der linearen Extinktionskoeffizienten	36		
		5.2.4	Berechnung der Extinktionskoeffizienten	37		
		5.2.5	Vergleich von Theorie und Experiment	38		
		5.2.6	Bestimmung der optimalen Konzentration	42		
		5.2.7	Einfluss der Küvettendicke	43		
		5.2.8	Einfluss des Stoffsystems	44		
	5.3	Unters	suchung des Streulichtverhaltens	45		
		5.3.1	Transmissionsminimum – Symmetriebetrachtung	45		
		5.3.2	Theoretische Modelle	47		
		5.3.3	Einfluss der Partikelgröße	50		
		5.3.4	Einfluss der Partikelkonzentration	51		
		5.3.5	Polarisationsabhängigkeit	52		
		5.3.6	Einfluss der Küvettenform	53		
	5.4	Einflus	ss der Probenpositionierung	54		
6	Ads	Adsorptionsmessungen				
	6.1	Die Langmuir Isotherme				
6.2 Anwendbarkeit der SHG-Methode			ndbarkeit der SHG-Methode	62		
	6.3	3 Wahl der Probenzelle				
		6.3.1	Messungen in der Durchflussmesszelle	65		

	6.3.2	Vergleich von Küvetten- und Durchflussmessungen	68		
6.4	Einflus	s der Partikelkonzentration	69		
6.5	Wahl d	les Malachitgrüns	72		
6.6	Einflus	s der Ionenkonzentration	74		
6.7	Einflus	s des pH-Werts	75		
6.8	Temper	ratureinfluss	77		
6.9	Einflus	Einfluss der Partikelgröße			
6.10	Übertra	Übertragung der Methode auf andere Stoffsysteme			
	6.10.1	6.10.1 Konkurrierende Adsorption als Alternative			
		6.10.1.1 Theoretische Beschreibung	82		
		6.10.1.2 Adsorption von Dapral auf Polystyrol	83		
	6.10.2	Andere Stoffsysteme	84		
Pote	ssungen	87			
7.1 Partikeloberflächenladungen - Die diffuse Doppelschicht		loberflächenladungen - Die diffuse Doppelschicht	87		
	7.1.1	Verlauf des elektrostatischen Potentials	87		
	7.1.2	Das Zetapotential	89		
	7.1.3	Messmethoden des Zetapotentials	89		
7.2	Theore	tische Beschreibung des Potentialverlaufs	90		
7.2.1 Die Poisson-Boltzmann Gleichung		Die Poisson-Boltzmann Gleichung	90		
	7.2.2	Das Gouy-Chapman Modell	91		
7.3 Potentialmessung mittels SHG			92		
7.4	4 Vorgehensweise bei der Potentialmessung				
	7.4.1	Potentialmessungen in der Durchflussmesszelle	96		
	7.4.2	Normierung der Messsignale	97		
7.5	Einflus	s der Ionenzugabe auf das Potentialverhalten	99		
	7.5.1	Einfluss der Coionen	99		
	7.5.2	Einfluss der Gegenionen	100		
	 6.4 6.5 6.6 6.7 6.8 6.9 6.10 Pote 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5	6.3.2 6.4 Einflus 6.5 Wahl d 6.6 Einflus 6.7 Einflus 6.7 Einflus 6.8 Tempe 6.9 Einflus 6.10 Übertra 6.10.1 6.10.2 Potentialmee 7.1 Partike 7.1.1 7.1.2 7.1.2 7.1.3 7.2 Theoree 7.3 Potential 7.4.1 7.4.2 7.5 Einflus 7.5.1 Yorgeh	 6.3.2 Vergleich von Küvetten- und Durchflussmessungen		

		7.5.4	Ionenzug	abe bei unterschiedlichen pH-Werten	105
		7.5.5	Ionenver	drängung	105
	7.6	Untere	s Partikelg	rößenlimit bei der Potentialmessung	107
	7.7	7 Berücksichtigung der Partikelkonzentration			
8	Нур	er-Rayl	eigh Streu	ıung	111
	8.1	Grundl	lagen		111
		8.1.1	Die Entw	vicklung der Methode	111
		8.1.2	HRS Me	ssungen im SHG-Aufbau	112
		8.1.3	Die Besti	immung von Hyperpolarisierbarkeiten	113
			8.1.3.1	Die externe Referenzmethode	113
			8.1.3.2	Die interne Referenzmethode	114
			8.1.3.3	Kristallviolett als Referenzsystem	115
8.2 Messungen an mizellare				izellaren Strukturen	116
		8.2.1	Einfluss o	der Lösungsmittelpolarität - Konformationsänderungen	117
		8.2.2	Bestimm	ung der Hyperpolarisierbarkeit	120
		8.2.3	Solubilis	ierung - Beobachtung des Phasentransfers	121
	8.3	3 HRS an Nanopartikeln			
8.3.1 Untersuchung von Go		Untersuc	hung von Goldpartikeln	125	
			8.3.1.1	Goldpartikelsynthese	125
			8.3.1.2	Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit	126
			8.3.1.3	Pyridin induzierte Agglomeration	127
			8.3.1.4	Formeinfluss bei Goldstäbchen - Reifungsvorgänge .	131
	8.3.2 Untersuchung von Zinkoxidpartikeln				134
			8.3.2.1	Zinkoxidsynthese in alkoholischen Lösemitteln	134
			8.3.2.2	Größenabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit	135
			8.3.2.3	Charakterisierung der Partikelfällung	137
9	Zusa	ammenf	fassung / S	Summary	143

147

A. Anhang		
A.1	Schaltplan einer Photonenzähleinheit	165
A.2	Malachitgrün	166
A.3	Kristallklassen und Inversionssymmetrie	167
A.4	Ergebnisse der Adsorptionsmessungen	168
A.5	Gleichung der Farbstoffbedeckung bei Verdrängungsadsorptionen	169
A.6	Numerische Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung	170
A.7	Berechnungen des Potential- und des SHG-Verlaufs	173
A.8	HRS-Messwerte der Goldstäbchen	174

159

Kapitel 1

Einleitung

Modernen Hochleistungsmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften kommt eine Schlüsselrolle für Fortschritte in wichtigen Innovationsbereichen wie der Informationsund Kommunikationstechnologie, der Biotechnologie, der Katalyse, der Energie-, Umwelt- und Fahrzeugtechnik zu. Ein vielversprechender Ansatz, solche Materialien herzustellen besteht darin, sie aus Grundbausteinen wie supramolekularen Strukturen und vor allem Nanopartikeln aufzubauen. Die Steuerung der makroskopischen Produkteigenschaften gelingt nur durch mikroskopische Kontrolle der Partikelgrenzflächen, denn die Grenzflächen bestimmen die Partikelwechselwirkungen, die den Strukturaufbau entscheidend beeinflussen. Die Realisierung vieler Visionen der Nanotechnologie kann nur gelingen, wenn diese Wechselwirkungen verstanden und entsprechend gesteuert werden.

Heute sind verschiedene Methoden der Licht- und Elektronenstreuung verfügbar, die zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen sowie chemischer und physikalischer Eigenschaften an Grenzflächen dienen. Allerdings beschränken sich die meisten dieser Methoden auf die Betrachtung freiliegender Oberflächen, also von Feststoffen im Ultrahochvakuum (UHV). Die Verwendung optischer Methoden zur Untersuchung von nicht freiliegenden Grenzflächen ist oft schwierig oder unmöglich, da das von den Grenzflächenmolekülen erzeugte Signal von dem um Größenordnungen stärkeren Volumensignal überlagert wird. Eine Separation dieser Signale und damit die Bestimmung von Grenzflächenparametern ist oft nicht realisierbar. Daher wird weiterhin nach neuen Analysemethoden gesucht, die den Zugang zu bisher nicht messbaren Oberflächeneigenschaften ermöglichen. Die enorme Bedeutung, die diesem Wissenschaftsbereich in der aktuellen Forschung zukommt, wird nicht zuletzt durch den Chemie-Nobelpreis für Gerhard Ertl 2007 "für seine Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen" bestätigt.

Ein möglicher Ansatz für eine rein grenzflächenspezifische Charakterisierungsmethode ist die nichtlineare optische Spektroskopie, die zur Untersuchung planarer Oberflächen in den letzten etwa 25 Jahren entwickelt wurde. Dabei werden die optische Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) und die Summenfrequenzbildung (Sum Frequency Generation, SFG) unterschieden. Lange Zeit galt eine Anwendung der beiden Effekte auf Partikelsysteme als unmöglich. Erst 1996 konnten Wang und Eisenthal [1] zeigen, dass Grenzflächenuntersuchungen an Kolloiden ebenfalls durchführbar sind. Seitdem gewinnt die Methode in der Partikelmesstechnik erst langsam an Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit betrachtet zum ersten Mal systematisch die Anwendbarkeit der SHG zur Charakterisierung von partikulären Systemen. Dabei sollen die experimentellen Randbedingungen durch Parameterstudien bezüglich der Probenart und der Variationen des Messaufbaus ergründet werden. Außerdem wird der Frage nachgegangen, welche Informationen über die Partikelgrenzfläche und welche weiteren Partikeleigenschaften sich anhand der Methode bestimmen lassen. Aber nicht nur die Methodenentwicklung, sondern insbesondere auch die Anwendung des Messverfahrens zur Untersuchung von Adsorptions- und Ladungsphänomenen sowie dynamischen Prozessen von kolloidalen Partikeln unterschiedlicher Materialien und Größen sind Fokus der Arbeit.

Die Ergebnisse zeigen die Perspektive des Messverfahrens auf, das den Zugang zu bisher experimentell nicht zugänglichen Messgrößen in der Partikeltechnologie eröffnet und somit in naher Zukunft enorm an Bedeutung gewinnen wird. Diese Arbeit leistet dadurch einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung einer neuen Messtechnik, die es, wie gezeigt werden wird, ermöglicht, schnell und unter real-technischen Bedingungen, Oberflächeneigenschaften sowie Wachstums-, Aggregations- und Reifungsprozesse an Partikelsystemen zu untersuchen.

Kapitel 2

Geschichtliche Entwicklung

2.1 Entdeckung der optischen Frequenzverdopplung

Nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung in Materialien hängen sehr stark von deren Symmetriestruktur ab und können nur mit sehr hohen Lichtintensitäten erzeugt werden. Somit war eine experimentelle Bestätigung dieser Effekte erst nach der Entwicklung des Lasers (Maiman, 1960 [2]), einer Lichtquelle mit ausreichend hoher Intensität, möglich. Die optische Frequenzverdopplung wurde folgerichtig zum ersten Mal 1961 von Franken et al. in einem nichtinversionssymmetrischen Quarzkristall [3] und kurze Zeit später von Terhune et al. [4] in einem inversionssymmetrischen Kalkspatkristall beobachtet. Unter Inversionssymmetrie versteht man im festkörperphysikalischen Sinn Kristallstrukturen, die sich durch eine Drehung um 180° auf sich selbst abbilden lassen. Obwohl SHG nur in nichtinversionssymmetrischen Materialien möglich sein sollte (siehe 3.2), wurde der Effekt in den folgenden Jahren auch in verschiedenen anderen Stoffsystemen mit Inversionssymmetrie nachgewiesen, darunter waren Metalle, Halbleiter, Dieelektrika und Flüssigkeiten. In einer Übersichtsveröffentlichung von Bloembergen sind viele dieser Untersuchungen, neben den bis zu diesem Zeitpunkt bestehenden theoretischen Arbeiten, zusammengefasst [5]. Allgemein konnte bis dahin keine große Sensitivität des Signals von der Oberfläche festgestellt werden, so dass der Signalursprung auf Volumeneffekte, resultierend aus Dipol- und Quadrupolbeiträgen, und nur zu einem ganz geringen Anteil auf eine dünne Schicht an der Oberfläche zurückgeführt wurde.

2.2 Grenzflächensensitivität des Effekts

Die hohe Oberflächensensitivität von SHG wurde zum ersten Mal von Brown und Matusoka erwähnt [6]. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten gelang es ihnen zu zeigen, dass ein frisch aufgedampfter Silberfilm auf einem Substrat unter Vakuum ein deutlich stärkeres SHG-Signal liefert als unter Umgebungsbedingungen. Chen et al. zeigten eine noch stärkere Signaländerung bei der Abscheidung von Natrium auf einer Germanium-Oberfläche [7]. Trotz dieser Ergebnisse, die eine Grenzflächensensitivität der SHG an inversionssymmetrischen Materialien eindeutig aufzeigten, dauerte es bis in die frühen 80er Jahre, bevor dieser Effekt an Bedeutung für die Oberflächencharakterisierung gewann. Immerhin wurde in der Zwischenzeit die theoretische Beschreibung weiterentwickelt. Rudnick und Stern waren dabei die Ersten, die 1971 den Symmetriebruch an der Oberfläche als Ursache für die beobachtete Frequenzverdopplung bei inversionssymmetrischen Materialien betrachteten [8]. Simon et al. zeigten zum ersten Mal, dass auch Oberflächenplasmonen zur Erzeugung von SHG-Strahlung führen können [9].

2.3 Oberflächenuntersuchungen

1982 wurde mit dem Titan:Saphir-Laser (Ti:Sa-Laser) ein Kurzpulslaser entwickelt [10], der Lichtpulse im Femtosekundenbereich bei sehr hohen Repetitionsraten liefert und damit aufgrund der hohen Spitzenintensitäten und gleichzeitig niedrigen Energien eine ideale Lichtquelle für die Erzeugung von SHG darstellt. Ab diesem Zeitpunkt gewann der Effekt auch deutlich an Bedeutung. Eine Anwendung war dabei die Untersuchung verstärkender Effekte an der Oberfläche (Surface Enhanced SHG), ähnlich zum (Surface Enhanced) Raman Effekt [11]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Adsorptionsund Desorptionsvorgänge über SHG beobachtet und dabei sogar Adsorbatmonoschichten detektiert werden können [12]. In weiteren Messungen wurde die Zeitauflösung der Methode ausgenutzt, um die Dynamik solcher Vorgänge zu beobachten [13]. Die oberflächenspezifische Spektroskopie mittels resonanter SHG wurde zum ersten Mal 1982 realisiert [14]. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von weiteren Arbeiten und die Methode hat sich im Bereich der Oberflächencharakterisierung allgemein etabliert. Einen guten Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten und aktuelle Entwicklungen bietet ein Übersichtsartikel von Williams und Beattie [15].

2.4 SHG an Partikelgrenzflächen

Eine Anwendung der SHG-Spektroskopie zur Untersuchung von Partikeloberflächen galt lange Zeit als ausgeschlossen, da Partikelsysteme (im räumlichen und zeitlichen Mittel) ein inversionssymmetrisches System darstellen. Der Symmetriebruch an den Oberflächen sollte sich im Mittel aufheben. Erst 1996 gelang es der Gruppe von Eisenthal zu zeigen, dass diese Annahme nur bedingt richtig ist und von den betrachteten Größenskalen abhängt (siehe Abschnitt 3.3). Es gelang, SHG-Signale eines auf der Oberfläche 1 µm großer Polystyrolpartikeln (PSP) adsorbierten Farbstoffs nachzuweisen, und somit zu zeigen, dass auch Partikeloberflächen über SHG messtechnisch zugänglich sind [1].

Inzwischen können in der Literatur verschiedene SHG-Messungen an partikulären Systemen gefunden werden. Zu den untersuchten Partikeln gehören Polymerkugeln [16– 24], Öltropfen in wässrigen Emulsionen [17], Liposomen [25–28], Keramik- [29] und amorphe Rußpartikeln [30]. Abgesehen von [20] stammen alle diese Arbeiten aus zwei Arbeitsgruppen (Professor K. B. Eisenthal, Columbia University, New York und Professor H. L. Dai, University of Pennsylvania). Inhalt der meisten dieser bisher durchgeführten Untersuchungen war die Adsorption eines Farbstoffs auf den jeweiligen Partikeln. Lediglich eine Arbeit zeigt das Potential der Methode zur Oberflächenpotentialmessung auf [18], eine weitere Arbeit betrachtet das Streulichtverhalten des SHG-Signals [20]. Auch erste theoretische Arbeiten zur SHG-Erzeugung an Partikeln wurden inzwischen veröffentlicht [31–36].

Die noch überschaubare Anzahl an Veröffentlichungen zeigt zwar insgesamt, dass mittels SHG die Oberflächen aller inversionssymmetrischen Mikropartikeln untersucht werden können, solange sie für Licht zugänglich sind und eine Mindestgröße überschreiten. Es wird aber gleichzeitig deutlich, dass noch enormer Entwicklungsbedarf zur Optimierung der Methode besteht. Einen guten Überblick über bisher durchgeführte SHG-Untersuchungen an Partikeloberflächen bietet eine Übersichtsarbeit von Eisenthal [37].

2.5 Hyper-Rayleigh Streuung

Bei sehr kleinen Partikeln (in der Größenordnung unterhalb 30 nm) löschen sich die SHG-Grenzflächensignale aus. In solchen Systemen kann aber inkohärente SHG, die sogenannte Hyper-Rayleigh Streuung (HRS) gemessen werden, die zum ersten Mal 1965 in einer homogenen Lösung beobachtet wurde [38]. Lange Zeit fand der Effekt jedoch keine Beachtung, bis er von Clays und Persoons 1991 zum ersten Mal zur Bestimmung molekularer Hyperpolarisierbarkeiten ausgenutzt wurde [39]. Seitdem gewann die HRS enorm an Bedeutung für die Untersuchung molekularer Systeme [40]. Das erste Experiment an einer nanoskaligen Suspension von Vance et al. lies jedoch noch bis 1998 auf sich warten [41]. Darin wurde gezeigt, dass bei 10 nm großen SiO₂-Partikeln in wässriger Suspension die Signalstärke von der chemischen Zusammensetzung an der Grenzfläche Siliziumdioxid/Wasser abhängt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass auch mittels HRS Partikeloberflächen untersucht werden können. Tatsächlich wurde auch in anderen Arbeiten ein Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das HRS-Signal beobachtet. So konnten Zhang et al. die Adsorption von Proteinen auf 10 nm große Goldnanopartikeln [42], sowie von Pyridin auf 5 nm großen Kadmiumsulfitpartikeln nachweisen [43]. Grundsätzlich handelt es sich bei der HRS jedoch um einen Volumeneffekt mit enormer Form- und Größensensitivität. In einem der ersten HRS-Experimente, ebenfalls von Vance et al. durchgeführt, wurde z. B. eine durch NaCl-Zugabe initiierte Agglomeration von 13 nm großen Goldpartikeln beobachtet [44]. Bereits früheste Stadien des Agglomerationsprozesses bei sehr geringer Salzzugabe konnten mittels HRS aufgelöst

werden, während das lineare Streulicht erst bei höheren Salzkonzentrationen zu Intensitätsänderungen führte. Die Ursache für die ansteigenden HRS-Signale liegt dabei in der Verringerung der Symmetrie des Systems aufgrund der Aggregation. Inzwischen wurden verschiedenste Nano- und Mikrostrukturen in homogenen Lösungen mittels HRS untersucht. Darunter sind Nanopartikeln aus Silber [45–47], Gold [48, 49], Kupfer und Platin [46], sowie mit Gold bedeckte Silberpartikeln [50] aber auch mizellare Strukturen, die im weiteren Sinne auch partikuläre Systeme darstellen [51].

Kapitel 3

Grundlagen

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Grundlagen zur Entstehung von nichtlinearen optischen Effekten zweiter Ordnung dargestellt werden. Insbesondere die Grenzflächensensitivität und die Signalerzeugung an Partikelgrenzflächen werden diskutiert.

3.1 Nichtlineare Optische Effekte zweiter Ordnung

Ist ein Medium einem elektromagnetischen Feld (E-Feld) ausgesetzt, so wird in ihm eine Polarisation (P) induziert, welche mathematisch als Reihenentwicklung der Feldstärke (E) dargestellt werden kann [52–54]:

$$P = P^{(0)} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E}_{P^{(1)}} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot EE}_{P^{(2)}} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(3)} \cdot EEE}_{P^{(3)}} + \dots$$
(3.1)

Darin ist $P^{(0)}$ die statische Polarisation des Mediums und χ^i ein Tensor *i*-ter Ordnung, die sogenannte Suszeptibilität *i*-ter Ordnung. In der linearen Optik sind die Feldstärken gering und die Polarisation wird somit proportional zur Feldstärke des einfallenden Lichts. Das aufgrund der oszillierenden Polarisation emittierte Licht besitzt daher die gleiche Frequenz wie die einfallende Welle. Bei stärkeren Intensitäten, beispielsweise von einem Pulslaser, tragen auch die höheren Ordnungen der Suszeptibilität zur Polarisation bei. Gleichung 3.2 zeigt die Polarisation zweiter Ordnung $P^{(2)}$ für ein anregendes E-Feld, welches sich aus zwei monochromatischen Wellen zusammensetzt $(E = E_1(r)cos(\omega_1 t) + E_2(r)cos(\omega_2 t))$. In diesem Fall wird, zusätzlich zur linearen Antwort, Licht mit der doppelten Frequenz der anregenden Welle $(2\omega_1, 2\omega_2)$, Licht mit der Summen- $(\omega_1 + \omega_2)$ und der Differenzfrequenz $(\omega_1 - \omega_2)$ erzeugt:

$$P^{(2)} = \varepsilon_{0} \chi^{(2)} \cdot E_{1} E_{1} + \varepsilon_{0} \chi^{(2)} \cdot E_{2} E_{2} + 2\varepsilon_{0} \chi^{(2)} \cdot E_{1} E_{2}$$

= $\varepsilon_{0} \chi^{(2)} \cdot E_{1}^{2} [1 - \cos(2\omega_{1}t)] + \varepsilon_{0} \chi^{(2)} \cdot E_{2}^{2} [1 - \cos(1 - 2\omega_{2}t)]$ (3.2)
+ $2\varepsilon_{0} \chi^{(2)} E_{1} E_{2} [\cos(\omega_{1}t + \omega_{2}t) + \cos(\omega_{1}t - \omega_{2}t)].$

Diese Effekte werden Frequenzverdopplung (englisch: Second Harmonic Generation, SHG), Summenfrequenzbildung (englisch: Sum Frequency Generation, SFG) und Differenzfrequenzbildung (englisch: Difference Frequency Generation, DFG) genannt und beruhen auf der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$. Handelt es sich bei



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der SHG: a) Bei moderaten Lichtintensitäten des einfallenden Lichtes entspricht die Signalfrequenz der Anregungsfrequenz. b) Bei sehr hohen Intensitäten kann zusätzlich Licht der doppelten Anregungsfrequenz entstehen.

dem anregenden Licht nur um eine monochromatische Welle ($E_1 = E_2$ und $\omega_1 = \omega_2$), findet ausschließlich SHG statt. Die Polarisation zweiter Ordnung

$$P_{2\omega} = P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega E_\omega \tag{3.3}$$

führt damit zur Erzeugung eines E-Felds $E_{2\omega}$ (siehe Abbildung 3.1), welches proportional zu $P_{2\omega}$ und damit zum Quadrat der einfallenden Feldstärke E_{ω} ist:

$$E_{2\omega} \propto P_{2\omega} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_{\omega} E_{\omega}. \tag{3.4}$$

Die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts $I_{2\omega}$, welche proportional zum Quadrat der elektromagnetischen Feldstärke $E_{2\omega}$ ist, entspricht der eigentlichen Messgröße:

$$I_{2\omega} \propto E_{2\omega}^2 \propto \left(\chi^{(2)} E_{\omega}^2\right)^2 \propto \left(\chi^{(2)} I_{\omega}\right)^2.$$
(3.5)

Darin steht I_{ω} für die Intensität des anregenden Lichts der Frequenz ω . Inhalt dieser Arbeit ist die Etablierung der SHG zur Charakterisierung von Partikelgrenzflächen, so dass im Folgenden nur noch dieser Effekt betrachtet wird.

3.2 SHG an Grenzflächen

In inversionssymmetrischen Materialien – dazu gehören alle amorphen Feststoffe, alle Flüssigkeiten und Gase, sowie auch viele kristalline Stoffe (siehe Tabelle in Anhang A.3) – können nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung nicht beobachtet werden: $P^{(2)}$ ist direkt proportional zum Quadrat der einfallenden Feldstärke E_{ω} :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E_{\omega}^2. \tag{3.6}$$

Ein Vorzeichenwechsel des Feldes $(E_{\omega}(r,t) \rightarrow -E_{\omega}(r,t))$ muss bei Inversionssymmetrie des Materials zu einem Vorzeichenwechsel der Polarisation führen:

$$-P^{(2)} = \chi^{(2)} (-E_{\omega})^2 = \chi^{(2)} E_{\omega}^2 = P^{(2)}.$$
(3.7)

Diese Bedingung erfordert, dass $P^{(2)} = -P^{(2)}$ ist und somit, dass $\chi^{(2)}$ und damit $P^{(2)}$ verschwinden. Mikroskopisch betrachtet bedeutet die Inversionssymmetrie, dass sich zu jedem Molekül innerhalb des Materials ein zweites Molekül in unmittelbarer Umgebung finden lässt, welches genau entgegengesetzt dem ersten Molekül ausgerichtet ist. Bei Anregung der Moleküle durch ein E-Feld hoher Intensität, wird von beiden Molekülen ein frequenzverdoppeltes Signal erzeugt. Die Signale sind aber zueinander um eine halbe Phase verschoben und löschen sich somit gegenseitig aus. Das makroskopische Gesamtsignal verschwindet.



Abbildung 3.2: Der Symmetriebruch an der Grenzfläche zwischen zwei inversionssymmetrischen Materialien bewirkt eine nicht verschwindende Suszeptibilität zweiter Ordnung. Eine Anregung durch Licht hoher Intensität führt damit zu SHG in Reflexions- und Transmissionsrichtung.

Befinden sich nun zwei inversionssymmetrische Materialien in Kontakt, wird die Symmetrie des Systems an der Grenzfläche gebrochen. Außerhalb eines Materials sind keine Moleküle vorhanden, die zu destruktiver Interferenz der von den Grenzflächenmolekülen erzeugten Signale führen. Somit ist die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ an der Grenzfläche von Null verschieden und SHG findet statt (siehe Abbildung 3.2). Die Grenzfläche ist in diesem Sinne als der räumliche Bereich zwischen zwei Materialien definiert, in dem die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ von Null verschieden ist. Die Ausdehnung dieses Bereichs entspricht wenigen Moleküllagen und liegt in der Größenordnung weniger Nanometer.

SHG ist somit ideal zur Charakterisierung von Grenzflächen geeignet, da das Signal ausschließlich an der Grenzfläche entsteht und entsprechend von deren Beschaffenheit abhängt. Die charakteristische Größe ist dabei die Grenzflächensuszeptibilität $\chi^{(2)}$, welche sich durch Aufsummierung aller molekularen Hyperpolarisierbarkeiten β der Grenzflächenmoleküle ergibt:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \sum_{lmn} T_{ijk}{}^{lmn}\beta_{lmn}^{(2)} \approx N\langle\beta\rangle.$$
(3.8)

Dabei ist *T* die Euler-Rotationsmatrix, die ein System von Laborkoordinaten (i, j, k)in Molekülkoordinaten (l, m, n) überführt. Die Hyperpolarisierbarkeit β beschreibt die nichtlineare Antwort eines einzelnen Moleküls und ist ein Tensor dritter Ordnung. Das generierte frequenzverdoppelte E-Feld eines einzelnen Moleküls hängt damit von der Orientierung des Moleküls zur Einfallsrichtung des anregenden Lichtes ab. Die Aufsummierung entspricht in guter Näherung dem Produkt aus der Anzahl *N* an Grenzflächenmolekülen und deren über alle Raumrichtungen gemittelten Hyperpolarisierbarkeit $\langle \beta \rangle$. Die Intensität des nichtlinearen Signals ist damit, unter Verwendung von Gleichung 3.5, ein direktes Maß für die Anzahl der Grenzflächenmoleküle:

$$I_{2\omega} \propto E_{2\omega}^2 \propto (N\langle\beta\rangle)^2 I_{\omega}^2.$$
(3.9)

Somit eignet sich der Effekt zur Untersuchung von Adsorptionsprozessen, da dort die Anzahl der Grenzflächenmoleküle verändert wird. Durch polarisationsabhängige Messungen des SHG-Signals bei einer Zweistrahlanordnung können außerdem die einzelnen Tensorelemente von $\chi^{(2)}$ bestimmt werden. Eine weitere Anwendung der SHG-Spektroskopie besteht somit in der Charakterisierung der Orientierung von Grenzflächenmolekülen.

3.3 Partikelgrenzflächen als Spezialfall

Bei einem Partikelsystem handelt es sich im Allgemeinen um ein inversionsymmetrisches System, so dass lange Zeit eine Verwendung von SHG zur Untersuchung von Partikeloberflächen ausgeschlossen wurde. Eisenthal et. al gelang es Ende der 90 Jahre zu zeigen, dass in solchen Systemen zwischen einer mikro- und einer makroskopischen Inversionssymmetrie unterschieden werden muss [1]. Besitzen die zu untersuchenden Partikeln eine Mindestgröße, so kann ein nichtlineares optisches Signal beobachtet werden, welches, analog zu den Signalen an planaren Oberflächen, direkte Informationen über die Oberflächeneigenschaften enthält. Die Erklärung für das Auftreten von SHG-Signalen an partikulären Grenzflächen kann anhand eines einfachen mikroskopischen Modells veranschaulicht werden (siehe Abbildung 3.3). Unter der Annahme, dass zwei Moleküle, die entgegengesetzt zueinander ausgerichtet sind, sich zueinander im Abstand x befinden ist das Gesamtsignal, welches sich aus der Interferenz der beiden Einzelsignale ergibt, durch die Phasendifferenz $\Delta k \cdot x$ bestimmt:

$$E_{2\omega} \propto \beta \cdot \left(1 - e^{i\Delta k \cdot x}\right) \cdot E_{\omega} E_{\omega}.$$
 (3.10)

a)



Abbildung 3.3: Optische Frequenzverdopplung an Partikelgrenzflächen. a) Aufgrund von destruktiver Interferenz verschwindet bei kleinen Partikeln das Gesamtsignal. b) Sind die Partikeln ausreichend groß kann eine Verstärkung der Signale beobachtet werden.

Dabei ist β die Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls und Δk die Differenz der Beträge der Wellenvektoren des anregenden und des frequenzverdoppelten Lichtes, welche als eine inverse Kohärenzlänge (λ_c) des Prozesses verstanden werden kann:

$$\Delta k = 1/\lambda_c = \frac{2\omega}{c} \left[n(2\omega) - n(\omega) \right].$$
(3.11)

Es ist offensichtlich, dass bei Abständen, die deutlich kleiner sind als diese Kohärenzlänge ($x \ll \lambda_c$, d.h. $|\Delta k \cdot x| \ll 1$), das Gesamtsignal aufgrund von destruktiver Interferenz verschwindet. Ist dagegen $|\Delta k \cdot x| \approx \pi$, was (abhängig von den betrachteten Wellenlängen und Materialien) Partikeldurchmessern in der Größenordnung von etwa 1 µm entspricht, kann sogar eine Signalverstärkung aufgrund von konstruktiver Interferenz beobachtet werden. 1996 gelang es zum ersten Mal experimentell nachzuweisen, dass Moleküle auf der Oberfläche sphärischer Partikeln zu SHG-Signalen führen [1]. Dazu wurde Malachitgrün (MG), ein kationischer Farbstoff mit sehr hoher Hyperpolarisierbarkeit, auf der Oberfläche von 1 µm großen Polystyrolkugeln (PSK) adsorbiert und der Unterschied der SHG–Signale zwischen bedeckten und unbedeckten Partikeln gemessen. Kurze Zeit später gelang es der gleichen Arbeitsgruppe mittels des SHG-Signals eine Adsorptionsisotherme aufzunehmen [17].

Die Mindestgröße, bei der noch Signale zu beobachten sind, hängt von den verwendeten Wellenlängen und dem Brechungsindex der Partikeln und des umgebenden Mediums ab. Bei den kleinsten bisher untersuchten Partikeln handelt es sich um PSK mit einem Durchmesser von etwa 50 nm [23, 24]. In der hier vorgestellten Arbeit wurden neben solchen Partikeln auch Siliziumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 30 nm erfolgreich mit SHG charakterisiert (siehe Abschnitt 7.6).

3.4 Hyper-Rayleigh Streuung an Nanopartikeln

Wird die Kohärenzlänge λ_c des Prozesses deutlich größer als der Partikeldurchmesser, so führt die destruktive Interferenz der an entgegengesetzt ausgerichteten Molekülen erzeugten SHG-Signale zum Verschwinden des Gesamtsignals. Da in einer isotropen Umgebung im Mittel keine bevorzugte Orientierung der Partikeln vorliegt, ist somit keine SHG zu beobachten. Eine Grenzflächenuntersuchung nanoskaliger Partikeln mit der Methode ist damit nicht möglich.

In solchen Systemen wurde jedoch schon frühzeitig inkohärente SHG-Strahlung, die so genannte HRS, beobachtet. Diese entsteht durch räumliche und zeitliche Dichtefluktuationen, welche die Inversionssymmetrie in homogenen Suspensionen kurzzeitig brechen. Theoretische Betrachtungen [55] zeigen, dass die Intensität dieser Strahlung (analog zur SHG) quadratisch von der anregenden Laserintensität I_{ω} , jedoch im Gegensatz zur SHG linear und nicht quadratisch von der Anzahldichte N der Partikeln abhängt. Außerdem können Beiträge unterschiedlicher Komponenten der Lösung einfach aufsummiert werden, da es sich um inkohärente und damit nicht interferierende Signale handelt:

$$I_{2\omega,HRS} = G_f \left(N_L \langle \beta_L^2 \rangle + N_S \langle \beta_S^2 \rangle \right) I_{\omega}^2$$
(3.12)

Die Indices *L* und *S* stehen für das Lösungsmittel und die zu untersuchende Probe. G_f ist ein Korrekturfaktor der u. a. lokale Feldkorrekturen berücksichtigt und β die jeweilige Hyperpolarisierbarkeit.

Gleichung 3.12 veranschaulicht, dass die HRS zur Bestimmung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit β_S von Nanopartikeln verwendet werden kann, wenn β_L des Lösungsmittels bekannt ist. Clays und Persoons [39, 56–58] etablierten diese Methode als "die Methode der Wahl" zur Bestimmung von Hyperpolarisierbarkeiten flüssiger Systeme [40, 55, 59].

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit waren der Aufbau und die Optimierung des SHG-Spektrometers. In diesem Kapitel soll daher das prinzipielle Setup vorgestellt werden. Wichtige Teilaspekte der einzelnen Komponenten sowie einige Besonderheiten des Aufbaus werden erklärt.

4.1 Der optische Aufbau

In Abbildung 4.1 ist der optische Aufbau mit verschiedenen optionalen Komponenten dargestellt. Das Laserlicht tritt aus dem Ti:Sa-Oszillator und wird gegebenenfalls durch einen Faraday-Isolator geleitet. Anschließend durchquert es einen variablen Linearabschwächer, welcher dazu dient, die Intensität zu variieren, bevor eine Umlenkung über zwei Spiegel stattfindet. Mittels einer $\lambda/2$ -Platte wird die gewünschte Polarisationsrichtung des Lichtes eingestellt, bevor nach Durchlaufen eines Rotglasfilters zum Abtrennen von bereits erzeugtem frequenzverdoppeltem Licht, über einen Strahlteiler etwas Licht in den Referenzarm umgelenkt wird. Im Messarm wird das Licht mittels einer Linse in die Probenzelle fokussiert. Eine Linse nach der Probenzelle kollimiert das an den Partikeln gestreute Anregungs- und das SHG-Licht, bevor über einen Blauglasfilter eine erste Wellenlängenseparation erfolgt. In der Mitte des Filters befindet sich ein stark streuender weißer Punkt um Licht in direkter Transmissionsrichtung auszublocken (siehe Abschnitt 4.2). Anschließend wird das Signal über zwei weitere Linsen für eine bessere Wellenlängenseparation und zur Analyse des Signalspektrums in einen Monochromator fokussiert (siehe Abschnitt 4.4.2) und über einen Photomultiplier detektiert (siehe Abschnitt 4.4.1). Die Signalverarbeitung erfolgt über eine Einzelphotonenzählelektronik und einen angeschlossenen Computer. Im Referenzarm wird ein frequenzverdoppeltes Signal in einem Quarzkristall erzeugt und auf die gleiche Weise wie das Messsignal detektiert und verarbeitet.



Abbildung 4.1: Der Aufbau des SHG-Spektrometers: AS: Automatisierter Shutter, BG: Blauglasfilter, DA: Detektionsaufbau, FI: Faraday Isolator, KL: Kollimationslinse, MC: Monochromator, PMT: Photomultiplier, PZ: Probenzelle, QK: Quarzkristall, RG: Rotglasfilter, SP: Spiegel, ST: Strahlteiler, VA: Variabler Linearabschwächer, WP: Wellenplatte, FL: Fokussierlinse, XY: XY-Verschiebeeinheit.

4.2 Besonderheiten des Aufbaus

Als erste Abweichung zu einem SHG-Aufbau für Messungen an planaren Oberflächen ist die Wahl der Linsen zu nennen. Bei Partikelsystemen ist es nicht möglich, lokal auf die Oberfläche zu fokussieren, da die untersuchten Partikeln in aller Regel kleiner als der minimal erreichbare Fokus sind und sich zudem bewegen. Somit befinden sich bei einer SHG-Messung an einem kolloidalen System mehrere Partikeln im Messvolumen. Es handelt sich also immer um eine gemittelte Messung über sämtliche Teilchen in diesem Messvolumen. Die Fokussierung bestimmt damit zum einen die Anzahl der gemessenen Partikeln, zum anderen beeinflusst sie die Signalstärke, da diese quadratisch von der Eingangsintensität abhängt. Es zeigte sich in verschiedenen Messungen, dass erwartungsgemäß der zweite Effekt einen deutlich größeren Einfluss auf die Signalstärke hat (siehe Abschnitt 5.2). Im aktuellen Aufbau wird eine Linse mit einer Brennweite von 50 mm verwendet (was einem Fokusdurchmesser von 28 µm entspricht), die eine gute Fokussierung gewährleistet, aber gleichzeitig auch einen gewissen räumlichen Spielraum bzgl. der Justage der Küvette erlaubt. Ein Austausch der Linse ist jedoch jederzeit möglich.

Außerdem ist zu beachten, dass das Signal, im Gegensatz zu SHG-Messungen an planaren Oberflächen, nicht streng gerichtet ist, sondern an den Partikeln gestreut wird. Eine Sammellinse nach der Probe muss daher gewährleisten, den größtmöglichen Winkelbereich einzufangen. Ein gewisser Abstand zwischen Probe und Linse ist aus praktischen Gründen zusätzlich erforderlich (z.B. für die Positionierung zusätzlicher Detektoren etc.). Optimal ist daher eine große Linse mit kleiner Brennweite. Handelsübliche Linsen haben eine Brennweite, die gleich groß oder größer als der Linsendurchmesser ist. Im verwendeten Aufbau befindet sich daher eine Linse mit einem Durchmesser von 54 mm und einer Brennweite von 60 mm. Da die Linse etwas näher als die Brennweite an der Küvette steht, ergibt sich somit ein Winkelbereich von etwa 60° für das "eingefangene" Licht.

Eine Analyse des Streulichtprofils zeigt (vgl. Abschnitt 5.3), dass in Vorwärtsrichtung kein SHG Signal entsteht, während das lineare Streulichtsignal gerade in Vorwärtsrichtung sein Intensitätsmaximum erreicht (insbesondere bei Partikelgrößen > 100 nm und geringen Konzentrationen, wie sie in den durchgeführten Versuchen meistens vorliegen). Diese Tatsache erleichtert die Separation der Signale, indem das Licht in direkter Transmissionsrichtung nach der Probe abgeblockt wird. Im Versuchsaufbau ist dies durch einen weißen, stark streuenden Punkt (Durchmesser $\approx 4 \text{ mm}$) in der Mitte des blauen Farbfilters umgesetzt. Dadurch wird ein großer Anteil des ursprünglichen Laserlichtes abgeblockt. Dies vereinfacht die Separation, schont gleichzeitig die nachfolgenden Optiken, die deutlich geringeren Intensitäten ausgesetzt sind und verhindert das Entstehen von Hintergrundsignalen aufgrund von SHG am Farbfilter oder den nachfolgenden Linsen.

4.3 Der Laser

Für die Erzeugung nichtlinearer optischer Effekte sind sehr hohe Lichtintensitäten notwendig. Gleichzeitig muss der Energieeintrag unterhalb der Zerstörschwelle des Materials liegen, um dessen Beschädigung zu vermeiden. In dieser Arbeit wird daher ein gepulster Ti:Sa-Laser der Firma Spectra Physics (Ti:Sa-Oszillator: Tsunami 3941B, Pumplaser: Millenia Pro 10s J) verwendet. Dabei handelt es sich um einen modengekoppelten Kurzpulslaser der Pulse mit einer Pulsdauer von etwa 80 fs bei einer Repetitionsrate von 82 MHz erzeugt. Die Energie eines einzelnen Pulses ist abhängig von der Wellenlänge und der Pumpleistung (< 10,5 W) und liegt in der Größenordnung von wenigen Nanojoule. Damit lassen sich durch Fokussierung jedoch Spitzenintensitäten von bis zu 200 GW/cm² erreichen (bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm, einer Pulsdauer von 80 fs, einer mittleren Ausgangsleistung von 2,0 W und einer Fokussierlinse mit Brennweite von 50 mm).

Aufgrund des breiten Emissionsspektrums des Ti:Sa-Kristalls kann der Laser bei verschiedenen Wellenlängen betrieben werden. Zur Verstärkung von Licht einer bestimmten Wellenlänge im optischen Resonator muss ein hohes Reflexionsvermögen der dielektrischen Oszillatorspiegel für diese Wellenlänge gewährleistet sein. Der verwendete Tsunami ist mit einem Breitbandspiegelsatz ausgestattet, so dass nahezu jede Wellenlänge des gesamten Emissionsspektrums zwischen 690 nm und 1025 nm im Resonator verstärkt werden kann. In Experimenten, bei denen das SHG-Signal aufgrund von auftretenden Resonanzen bei bestimmten Wellenlängen eine deutliche Verstärkung erfährt (siehe z. B. die Adsorption von MG in Abschnitt 6), ist es daher möglich, die entsprechende Wellenlänge auszuwählen. Treten dagegen unerwünschte Fluoreszenzsignale auf, kann diesen durch Wahl einer geeigneten Anregungswellenlänge aus dem Weg gegangen werden (siehe z.B. die Zwei-Photonenfluoreszenz (TPF) bei der Solubilisierung von MG durch Mizellen in Abschnitt 8.2.3).



Abbildung 4.2: a) Die mittlere Leistung des Lasers bei unterschiedlichen Wellenlängen bei einer maximalen Pumpleistung von 10,5 W. b) Die mittlere Ausgangsleistung des Lasers als Funktion der Pumpleistung bei einer zentralen Wellenlänge von 800 nm.

Abbildung 4.2a zeigt die maximale Ausgangsleistung des Lasers bei unterschiedlichen Wellenlängen, wenn die Pumpleistung 10,5 W beträgt. Die Auswahl der Wellenlänge erfolgt durch Verschieben eines Spalts innerhalb des Resonators mittels einer Mikrometerschraube am Gehäuse des Lasers. Der Spalt schneidet einen bestimmten Bereich des durch ein Prisma spektral aufgeweiteten und anschließend durch ein zweites Prisma wieder kollimierten Strahls heraus und legt dadurch die gewünschte Wellenlänge fest. Gleichzeitig kann durch Verschieben der beiden Prismen, über eine zweite Mikrometerstellschraube, die Weglänge des Materialdurchlaufs des Lichts und damit die Gruppengeschwindigkeitsdispersion verändert werden. Dadurch ist eine Möglichkeit gegeben, die Pulsdauer des Lasers, je nach Wellenlänge und Pumpleistung, in einem Bereich von 70 fs bis 150 fs zu variieren.

Die mittlere Ausgangsleistung kann über die Pumpleistung verändert werden, wie Abbildung 4.2b zeigt. Bei gleicher Pumpleistung ist sie bei einer Wellenlänge von 800 nm am höchsten. Sie wird im Allgemeinen möglichst hoch, aber unterhalb der Zerstörschwelle des zu untersuchenden Materials gewählt.



Abbildung 4.3: a) Das Spektrum des Laserlichtes bei Pulsbetrieb, CW-Durchbruch und CW-Betrieb bei einer mittleren Wellenlänge von 800 nm und einer Pumpleistung von 9 W. b) Die spektrale Bandbreite des Laserlichtes als Funktion der mittels eines Autokorrelators gemessenen Pulsdauer. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verlauf nach Gleichung 4.1 für $K_B = 0,44$.

Die Wellenlänge wird mittels eines Spektrometers gemessen (Ocean Optics, USB2000). In Abbildung 4.3a ist das Spektrum des Laserlichtes im Pulsbetrieb bei einer Pulsdauer von 80 fs dargestellt. Die Pulslänge wurde mittels eines Autokorrelators (APE, Pulse-Scout) bestimmt. Weiterhin ist das Spektrum für den Fall eines CW-Durchbruchs (Dauerstrichbetrieb, Continous Wave) dargestellt. In diesem Fall emittiert der Laser gleichzeitig kontinuierliches und gepulstes Licht. Das dritte Spektrum wurde bei CW-Betrieb des Lasers aufgenommen. Während ein Autokorrelator nur die Pulsdauer des pulsenden Anteils misst und somit einen CW-Durchbruch nicht sieht, löst das Spektrum den CW-Durchbruch auf. In Messungen wird daher das Spektrum des Laserlichtes beobachtet, um den Pulsbetrieb des Lasers sicherzustellen. Gleichzeitig kann aus der spektralen Breite $\Delta\lambda$ des Laserlichtes direkt auf die Pulsdauer τ geschlossen werden. Allgemein gilt für das Zeit-Bandbreite Produkt:

$$\tau \cdot \Delta f \ge K_B \qquad \text{mit}: \quad \Delta f = \frac{\Delta \lambda \cdot c}{\lambda^2},$$
(4.1)

wobei Δf die Frequenzbreite des Pulses, λ die mittlere Wellenlänge und *c* die Lichtgeschwindigkeit sind. Für gaussförmige Pulse ist $K_B = 0,44$ [60]. Die durchgezogene Linie in Abbildung 4.3b zeigt die resultierende Abhängigkeit zwischen Pulsdauer und spektraler Bandbreite. Die experimentellen Werte stimmen demnach gut mit dem theoretischen Verlauf überein, was zeigt, dass zur Bestimmung der Pulsdauer die Aufnahme des Spektrums ausreicht.

Bei modengekoppelten Femtosekundenlasern führen Rückreflexe des Laserlichtes in den Oszillator zum Aussetzen des Pulsbetriebs. Dieser Effekt kann durch eine "nicht perfekte" Justage einzelner Optiken, so dass auftretende Reflexe schräg zur Ausgangsrichtung zurückfallen, umgangen werden. Bei den SHG-Versuchen in Küvetten genügt dazu ein leichtes Verdrehen der Küvette zur optischen Achse. Bei Verwendung der Freistrahldurchflussmesszelle (siehe Abschnitt 4.9) lassen sich solche Rückreflexe, aufgrund der bewegten Strahloberfläche, nicht vermeiden. Um ein Aussetzen des Puls-Betriebs dennoch zu verhindern, wird in solchen Versuchen ein Faraday-Isolator verwendet. Dabei handelt es sich um eine Art optisches Ventil, welches Licht nur in eine Richtung durchlässt. Die Funktionsweise basiert auf dem Faraday-Effekt welcher besagt, dass ein optisch inaktives Material bei Anlegen eines Magnetfeldes die Polarisationsrichtung des Lichtes dreht. Der Drehsinn hängt dabei von der Richtung der Magnetfeldlinien ab und kann so eingestellt werden, dass er für einfallendes Licht aus unterschiedlichen Richtungen gleich ist. Befindet sich ein solcher Faraday-Rotator nun zwischen zwei zueinander um 45° gedrehten Polarisatoren, kann das Licht aus einer Richtung den Isolator passieren, da seine Polarisation nach Durchlaufen des ersten Polarisators um 45 $^{\circ}$ gedreht wird und entsprechend in Durchlassrichtung auf den zweiten Polarisator trifft. Die Polarisation des Lichts aus der entgegengesetzten Richtung wird dagegen in die gleiche Richtung gedreht und trifft somit unter 90° zur Durchlassrichtung auf den zweiten Polarisator. Allerdings führt die hohe Dispersion in dem durch das Magnetfeld optisch aktivierten Material Terbium-Gallium-Granat zu einer starken zeitlichen Pulsverbreiterung. Eine Messung mittels Autokorrelator ergab für das verwendete System eine Verbreiterung von ursprünglich 80 fs auf 226 fs. Damit steht (um einen Faktor von ca. 3) weniger Intensität zur SHG-Anregung zur Verfügung, was bei empfindlichen Messungen zu einer deutlichen Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses führen kann. Aus diesem Grund wird der Faraday-Isolator nur in Messungen eingesetzt, bei denen die Versuchsanordnung sehr kritisch bzgl. eines möglichen Aussetzens des Pulsbetriebs ist.



Abbildung 4.4: Die räumliche Intensitätsverteilung des Laserspots. Der Durchmesser beträgt 1,89 mm.

Zur Berechnung von Anregungsintensitäten und Strahlverläufen ist die Kenntnis der räumlichen Ausdehnung des Laserstrahls wichtig. In Abbildung 4.4 ist der Intensitätsverlauf des unfokussierten Laserstrahls dargestellt. Dieser Verlauf wurde gemessen, indem mittels der Justiereinheit (siehe Abschnitt 4.6) eine Rasierklinge senkrecht durch den Laserstrahl gefahren und das transmittierte Laserlicht über ein Laserleistungsmessgerät detektiert wurde. Der gemessene gaußförmige Intensitätsverlauf hat einen Strahldurchmesser von 1,89 mm. Eine Vermessung des Strahls mittels eines Strahlprofilometers (Newport, LBP-3) ergab den gleichen Durchmesser.

4.4 Signaldetektion

In SHG-Experimenten an Grenzflächen tragen nur sehr wenige Moleküle zur Signalerzeugung bei, was zu einer sehr geringen Signalkonversion führt. Bei Ladungsmessungen (siehe Abschnitt 7) betragen die Signale oftmals wenige 1000 Photonen pro Sekunde. Daher ist eine sehr empfindliche Detektion notwendig, um die schwachen Signale auflösen zu können.

4.4.1 Einzelphotonenzählung

Die hohe Auflösung wird im Experiment durch Einzelphotonenzählung garantiert. Als Detektor dient ein Photomultiplier mit sehr großer Verstärkung. Trifft ein Photon auf die Photokathode, führt der photoelektrische Effekt zur Photoemission eines Elektrons (siehe Abbildung 4.5). Dieses wird in einem elektrischen Feld beschleunigt und löst



Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau eines Photomultipliers.

beim Auftreffen auf eine Dynode Sekundärelektronen heraus, welche wiederum in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Somit nimmt die Anzahl an Elektronen von Dynode zu Dynode kaskadenartig zu. Dadurch entsteht an der Anode letztendlich ein messbarer Stromimpuls. Dieser kann mittels einer geeigneten Elektronik in ein 5 V Transistor-Transistor-Logik-(TTL-)Signal umgewandelt und über eine Zählkarte im Computer detektiert werden. Abbildung 4.6 zeigt den Stromimpuls der direkt am Ausgang des Photomultipliers über den inneren Widerstand an einem Oszilloskop abgegriffen wurde und das dazugehörige TTL-Signal am Ausgang einer selbstgebauten Zählelektronik. Über ein Potentiometer am Gehäuse der Elektronik kann ein Schwellwert

eingestellt werden. Nur Stromimpulse mit einer Amplitude größer als dieser Schwellwerts werden als solche erkannt, in ein TTL-Signal umgewandelt und von der Zählkarte registriert. Dadurch wird verhindert, dass Hintergrundsignale in Form von elektronischen Störungen als einfallende Photonen gezählt werden. Im Anhang A.1 ist der Schaltplan für eine solche Elektronik zu finden. Die in dieser Arbeit verwendeten Photomultiplier (Hamamatsu, R7205-1) zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit im Sichtbaren aus (höchste Empfindlichkeit bei 420 nm), während die Empfindlichkeit im nahen Infraroten verschwindend gering ist. Die Verstärkung liegt bei $1 \cdot 10^7$ und die Dunkelzählrate bei weniger als 10 Photonen pro Sekunde bei einer runden Detektorfläche mit 10 mm Durchmesser. Die Ansprechzeit beträgt 1,7 ns Sekunden, was gut ausreicht, um Signale einzelner Anregungspulse aufzulösen, da diese eine zeitliche Differenz von 12 ns haben. Als Photonenzählelektronik kamen neben einem kommerziellen Gerät (Hamamatsu, C3866) auch mehrere, in Zusammenarbeit mit der lehrstuhleigenen Elektronikwerkstatt, selbstgebaute Geräte zum Einsatz. Die verwendeten Zählkarten sind im Messrechner eingebaute PCI-Karten von Hamamatsu (M8784), die intern zueinander zeitlich synchronisiert sind. Die zeitliche Auflösung der Karten beträgt 50 MHz. Das minimale Zeitfenster, über welches die Photonenanzahl integriert werden kann, und damit die minimal erreichbare Zeitauflösung in den SHG-Experimenten beträgt 10 µs, die maximale 10 s.

Aufgrund von auftretenden Störsignalen hat es sich etabliert, auch bei sehr geringen Signalen immer kurze Integrationszeiten auszuwählen, dafür aber mehr Messpunkte aufzunehmen. Abbildung 4.7 verdeutlicht dieses Vorgehen. Treten keine Störsignale auf, entspricht das gemessene Signal bei einer höheren Integrationszeit der Summe der Signale kürzerer Integrationszeiten. Bei Störsignalen, die meistens auf Spannungspulse



Abbildung 4.6: Der Stromimpuls eines Photons am Ausgang des Photomultipliers, gemessen über den inneren Widerstand eines Oszilloskops (schwarze Linie), der über eine selbstgebaute Elektronik in ein 5 V TTL-Signal umgewandelt wird (graue Linie). Nur Pulse, deren Amplitude größer als ein einstellbarer Schwellwert (gestrichelte Linie) ist, werden als solche registriert.

anderer Messgeräte oder auf das Verglühen einzelner Partikeln im Fokus (was durch Lichtblitze in der Küvette zu erkennen ist) zurückzuführen sind, würde eine Messung mit höherer Integrationszeit zu hohe Zählraten wiedergeben, was der Mittelwert der Messsignale in der Abbildung verdeutlicht. Eine Messung bei kurzen Integrationszeiten löst diese Störungen dagegen auf, so dass diese bei der Auswertung der Signale entsprechend verworfen werden können. Dazu wurde in den MatLab-Auswerteprogrammen ein Algorithmus integriert, der eine obere und untere Grenze für das Signal definiert und alle Werte außerhalb dieser Grenzen nicht berücksichtigt. Das resultierende Signal ist in der Abbildung als durchgezogene Linie dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass durch diese Vorgehensweise deutlich verlässlichere Signale ermittelt werden, was sich auch in den Signalverläufen bei unten gezeigten Versuchen bestätigen wird.

Um Signalstörungen zu erkennen, die auf Intensitätsschwankungen des Lasers, Konzentrationsänderungen im Messvolumen, Fremdpartikeln im Messvolumen (Schmutzpartikeln) oder ähnliches zurückzuführen sind, wurden zusätzlich noch zwei Referenzdetektoren im Aufbau installiert. Der in Abbildung 4.1 dargestellte Referenzarm dient zur Kalibrierung der SHG-Messsignale bzgl. Laserintensitätsschwankungen. Dazu wird frequenzverdoppeltes Licht in einem Quarzkristall erzeugt und über einen zum Messarm identischen Aufbau (mit Blauglasfilter, Monochromator, Photomultiplier, Einzelphotonenzählelektronik und Zählkarte) detektiert. Das Messsignal der Probe kann somit auf das Referenzsignal bezogen und dadurch bzgl. der Intensitätsschwankungen des anregenden Laserlichtes korrigiert werden. Als zweiter Referenzdetektor befindet sich eine



Abbildung 4.7: Beispiel für den zeitlichen Verlauf des detektierten Signals (blaue Linie). Auftretenden Störungen können bei kurzen Integrationszeiten der Photonenzählung erkannt und bei der Auswertung verworfen werden. In den verwendeten MatLab-Auswerteprogrammen werden nur die Messwerte innerhalb bestimmter Grenzen (gestrichelte Linien) berücksichtigt. Der resultierende Endwert (durchgezogene schwarze Linie) entspricht dem eigentlichen Messwert, während der Mittelwert des Gesamtsignals (Strich-Punkte) zu hoch ist.

Photodiode mit schneller Reaktionszeit und einer Detektionsfläche von 4 mm² unter einem festen Winkel zur Probe (üblicher Weise unter 90°) im Aufbau. Vor der Diode ist ein Rotglasfilter (RG695 von Schott) angebracht, der nur Licht der Ausgangsfrequenz passieren lässt. Mittels dieses Referenzdetektors kann das statische Streusignal unter einem festen Winkel detektiert werden. Dieses ist insbesondere empfindlich auf Änderungen im System, wie z.B. Größenänderungen aufgrund von Aggregation. Die Spannungswerte werden gleichzeitig mit den Photonenzählraten der Photomultiplier über den Messrechner aufgezeichnet und dienen ausschließlich zur Detektion von auftretenden Störungen während der Messung.



4.4.2 Wellenlängenseparation

Abbildung 4.8: a) Transmissionsspektrum des Blauglasfilters BG38 von Schott der zur Signalseparation verwendet wird. b) Das Signalspektrum einer Suspension aus 0,77 µm großen PSK in drei mikromolarer MG-Lösung, für verschiedene Spaltgrößen des Monochromators. Breitere Spalte führen zu einer Erhöhung des Signals und einer Verschlechterung der spektralen Auflösung.

Im Aufbau kommen Farbfilter zur Separation von Anregungslicht und Signal zum Einsatz. Standardmäßig wird ein Blauglasfilter (BG38 von Schott) verwendet, welcher, wie in Abbildung 4.8a dargestellt, im Sichtbaren eine Transmission von über 80 % hat und gleichzeitig nur weniger als 1 % des Lichtes im nahen Infraroten durchlässt. Dadurch kann eine gute Signalseparation erreicht werden, allerdings ist eine spektrale Analyse des Signals nicht möglich. Deshalb wird zusätzlich ein Monochromator verwendet, welcher zu einer verbesserten Separation der Signale, aber vor allem zur Überprüfung des Signalspektrums (siehe Abschnitt 5.1) dient. Somit kann in den Experimenten einfach sichergestellt werden, dass die gemessenen Intensitäten tatsächlich durch SHG und nicht durch Fluoreszenz oder andere Prozesse entstanden sind. Insbesondere bei Untersuchungen an Systemen mit Farbstoffen führt Zwei-Photonenfluoreszenz häufig zu



Abbildung 4.9: Foto und schematischer Aufbau des Monochromators.

Signalen, die das eigentliche SHG-Signal überlagern und verfälschen (siehe z. B. Abschnitt 8.1.3.3). Eine spektrale Auflösung des Signals zeigt solche Effekte und ermöglicht eine entsprechende Korrektur der gemessenen Werte in der Auswertung.

Die Funktionsweise des Monochromators ist schematisch in Abbildung 4.9 dargestellt. Das Licht tritt durch einen schmalen Spalt in das Gehäuse und wird dort über zwei Spiegel auf ein Reflexionsgitter geleitet, wo eine spektrale Aufweitung stattfindet. Durch Rotation des Gitters kann der Wellenlängenbereich ausgewählt werden, der durch den zweiten Spalt wieder aus dem Gehäuse austreten kann, während das restliche Licht innerhalb des Gehäuses absorbiert wird. Die Auflösung ist somit durch die Breite der Spalte definiert. Der eingesetzte Mini-Chrom, Modell C, verwendet als Reflexionsgitter ein holographisches Gitter mit 1800 Linien pro Millimeter. Es stehen drei verschiedene Spaltsätze mit 150 μ m, 300 μ m und 600 μ m Breite, die Auflösungen von 1,1 nm, 2,2 nm und 4,3 nm ermöglichen, zur Verfügung. Abbildung 4.8b zeigt, dass bei breiteren Spalten die Intensität des durchgelassenen Lichtes steigt. Die Verschlechterung der Auflösung ist an der zunehmenden Halbwertsbreite der Signalspektren abzulesen.

Da es sehr mühsam und zeitaufwendig ist, diese Messungen manuell durchzuführen, wurde an die Stellschraube des Monochromators ein Schrittmotor gekoppelt (siehe Abbildung 4.9), der über das in LabView selbstentwickelte Messprogramm angesteuert wird. Damit ist ein einfaches und schnelles spektrales Abscannen des Signals möglich.

4.5 Der Shutter

Damit der Laser nicht länger als nötig auf die Probe einwirkt und dort durch den hohen Energieeintrag Veränderungen an der Probe verursacht, wurde in Zusammenarbeit mit den lehrstuhleigenen mechanischen und elektronischen Werkstätten ein automatisierter Shutter aufgebaut. Ein Metallstift, welcher mit einem in einer Führung gelagerten Aluminiumplättchen verbunden ist, wird beim Einschalten eines Elektromagneten in diesen


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Shutters. Beim Einschalten des Elektromagneten, wird der Metallstift in diesen und damit das Aluplättchen aus dem Laserstrahl gezogen. Die Ansteuerung erfolgt über den Analogausgang einer Messkarte im Computer.

gezogen. Dadurch bewegt sich das Aluplättchen aus dem Laserstrahl. Beim Ausschalten des Magneten werden Stift und Plättchen über eine Feder wieder zurückgezogen und der Strahl wieder abgeblockt. Der Aufbau befindet sich in einem schwarz lackierten Gehäuse und die Ansteuerung erfolgt über eine Messkarte (National Instruments, NI PCI-6221 M) im Computer. In den verschiedenen in LabView geschriebenen Messprogrammen ist daher ein Öffnen des Shutters unmittelbar vor Beginn der Messung und ein Schließen des Shutters nach Beendigung der Messung implementiert. Insbesondere bei Langzeitmessungen, wenn nur im Abstand mehrerer Minuten ein Messwert aufgenommen wird, kann somit der Laserstrahl während den Messpausen abgeblockt werden. Gleichzeitig gewährleistet der Shutter eine erhöhte Laborsicherheit, da der Laserstrahl nur während der Messung frei auf dem Tisch verläuft.

4.6 Die Probenjustiereinheit

Wie in Abschnitt 5.4 gezeigt wird, hängt die Signalintensität stark von der Lage des Fokus innerhalb (oder auch außerhalb) des Probenvolumens ab. Daher muss die Probe, je nach Küvettenform und -dicke bzw. beim Freistrahl je nach Strahldurchmesser an einer anderen Position justiert werden. Diese Justage erfolgte lange Zeit manuell. Dazu wurde zunächst eine Referenzprobe, welche ein sehr hohes Signal liefert, in die Küvette gegeben und das Signal an unterschiedlichen Positionen der Küvette gemessen, um die Position der optimalen Signalintensität zu finden. Um diese Justage zu erleichtern und auch die Möglichkeit zu haben, schnell und einfach Signalabhängigkeiten von der Positionierung zu untersuchen, wurde, in Zusammenarbeit mit der lehrstuhleigenen Mechanikwerkstatt eine automatisierte Justiereinheit aufgebaut (siehe Abbildung 4.11). Diese besteht aus einer XY-Verschiebeeinheit, welche über Schrittmotoren angetrieben wird. Dabei ist jeweils ein Schrittmotor mit einer Gewindestange gekoppelt, welche in das Gewinde eines verschiebbaren Tisches läuft. Die Gewindesteigung beträgt 0,5 mm, so dass eine minimale Drehung des Motors um 1,8° (entspricht einem Schritt des Motors) in einer Verschiebung um 2,5 µm resultiert. Die Genauigkeit der Stoppposition der verwendeten Motoren und damit die Genauigkeit der Positionierung beträgt 2,7 %. Die Einheit besteht aus zwei zueinander senkrechten Schlitten, wobei auf dem oberen Schlitten eine Probenhalterung befestigt ist. Der untere Tisch wird in Richtung des Laserstrahls (parallel zur optischen Achse) verschoben und hat einen maximalen Verfahrweg von 42 mm, was dem Weg zwischen den Halterungen der Fokussierlinse und der Kollimationslinse entspricht. Der obere Schlitten bewegt sich senkrecht zur optischen Achse und hat einen maximalen Verfahrweg von 24 mm. Die Motoren werden über eine USB-Schnittstelle mittels eines in LabView entwickelten und in die Messprogramme implementierten Codes angesteuert.



Abbildung 4.11: Foto der Justiereinheit.

Der Probenhalter ist zusätzlich auf einem Servo-Motor montiert, der die Rotation der Probe ermöglicht. Dies dient insbesondere dazu, durch Einstellen eines geeigneten Winkels, Rückreflexe des Laserlichtes in den Resonator und damit ein Stoppen des Pulsens zu vermeiden und gleichzeitig einen Winkel mit maximaler Signalintensität auszuwählen. Die Verdrehung des Servo-Motors erfolgt über eine Pulsweitenmodulation. Diese kann "manuell" durch Drehen an einem über ein Kabel verbundenes Potentiometer, welches eine entsprechende Elektronik steuert, erfolgen. Zusätzlich ist die Pulsweitenmodulation über eine geeignete Ansteuerung des analogen Ausgangs der Messkarte möglich. Eine solche Ansteuerung wurde ebenfalls in die LabView Messprogramme integriert. Die maximale Verdrehung beträgt 90 $^{\circ}$ und erfolgt in 100 Einzelschritten, so dass eine Auflösung von 0,9 $^{\circ}$ möglich ist.

4.7 Intensitätsvariation

Um intensitätsabhängige Messungen, wie sie besonders bei Hyper-Rayleigh Streuexperimenten häufig notwendig sind, automatisiert durchführen zu können, wurde ein weiterer, über einen Schrittmotor angetriebener Verschiebetisch aufgebaut, auf dem ein variabler Linearabschwächer montiert ist (siehe Abbildung 4.12a). Der Aufbau dieser Verschiebeeinheit entspricht dem der XY-Justiereinheit (siehe Abschnitt 4.6) mit dem Unterschied, dass nur ein Tisch zum Einsatz kommt und dieser um eine Gesamtstrecke von 56 mm verfahren werden kann. Bei dem Linearabschwächer handelt es sich um



Abbildung 4.12: a) Verschiebeeinheit mit montiertem variablem Linearabschwächer zur automatisierten Intensitätsvariation. b) Das Transmissionsverhalten des Abschwächers als Funktion der Position des Verschiebetischs.

ein Glassubstrat, auf dem eine metallische, spiegelnde Schicht aufgetragen ist, deren Reflexionsvermögen über die gesamte Länge von 0 % bis 99 % zunimmt. Somit kann abhängig von der Position, an der der Laserstrahl auf den Abschwächer trifft, eine unterschiedlich starke Intensitätsverringerung des Lichtes erreicht werden (siehe Abbildung 4.12b). Das computergesteuerte Anfahren der entsprechenden Position ermöglicht somit das Einstellen der gewünschten Intensität, ohne die Eigenschaften des Laserstrahls, insbesondere der Pulsbreite, zu beeinflussen, da dieser, unabhängig von der Position, das gleiche Materialvolumen durchläuft und somit die gleiche Dispersion erfährt. Dagegen führt eine Veränderung der Intensität über die Pumpintensität zu einer Veränderungen der Pulsbreite, welche durch manuelles Nachjustieren der Prismen- und Spaltposition im Ti:Sa-Oszillator wieder ausgeglichen werden muss und somit eine automatisierte intensitätsabhängige Messung unmöglich macht.

4.8 Das Goniometer

Die Kenntnis über das Streuverhalten des SHG-Signals ist zur Entwicklung der Methode essenziell. Um für die Anwendung auf Partikelsysteme einen besseren Einblick in das Verhalten zu bekommen, wurde im Rahmen dieser Arbeit, in Zusammenarbeit mit der lehrstuhleigenen Mechanikwerkstatt, ein Versuchsstand aufgebaut, der eine Rotation der Detektionseinheit um die Probe und damit die experimentelle Untersuchung des Streulichtverhaltens erlaubt. Dabei sind der Photomultiplier, ein Polarisationsanalysator, ein



Abbildung 4.13: Foto des Goniometers.

dichroitischer Filter und eine austauschbare Lochblende auf einem Schwenkarm montiert, welcher mittels eines Schrittmotors über einen Zahnriemen gedreht werden kann. Die Ansteuerung der seriellen Schrittmotorsteuerung erfolgt über das selbstentwickelte LabView Programm. Abbildung 4.13 zeigt ein Foto des Aufbaus. Messungen des Streulichtes bis zu einem Maximalwinkel von 160° in beide Richtungen sind damit möglich. Die minimale Auflösung beträgt 1,8°. Die Lochblende am Anfang des Schwenkarms kann einfach ausgetauscht werden. In den meisten Versuchen wurde eine Blende mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet.

4.9 Die Freistrahl-Durchflussmesszelle

Für die Durchführung automatisierter Messungen in kontinuierlichen Prozessen, wurde eine Freistrahl-Durchflussmesszelle (DFM) aufgebaut. Die prinzipielle Idee dieser Messzelle ist die Erzeugung eines Suspensionsfreistahls, in dem die SHG-Untersuchungen stattfinden. Dadurch ist ein Probenvolumen gegeben, welches im Vergleich zur Verwendung von Küvetten nur noch von zwei Grenzflächen eingeschlossen ist. Die bei einer Küvette zweimal auftretenden Grenzflächen Luft-Glas und Glas-Küvette reduzieren sich beim Freistrahl zur Grenzfläche Suspension-Luft. Da die Glaswände einer Küvette zu vergleichsweise hohen Hintergrundsignalen führen (siehe Abschnitt 5.4), treten somit weniger unerwünschte Signale auf. Das Umpumpen der Suspension ermöglicht zudem die automatisierte Zugabe eines Elektrolyten (siehe Potentialmessungen in Abschnitt 7) oder eines Adsorptivs (siehe Adsorptionsmessungen in Abschnitt 6) und erlaubt damit die Durchführung von Potential- oder Adsorptionsmessreihen ohne lange Probenvorbereitungen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, an einer einzelnen Probe und somit bei konstanter Konzentration messen zu können. Dagegen muss in Küvettenversuchen aufgrund der starken Abhängigkeit der SHG-Signale von der Partikelkonzentration (siehe Abschnitt 5.2) eine Probenpräparation mit möglichst genauer Konzentration der Einzelproben erfolgen.



Abbildung 4.14: Schematischer Aufbau der DFM.

In einem ersten Aufbau einer solchen Messzelle wurde die Suspension in ein Becherglas gegeben und mittels einer Kreiselpumpe über einen Schlauch und ein Edelstahlrohr im Kreis gepumpt. Der Freistrahl wurde anschließend wieder im Becherglas aufgefangen. Mit diesem Aufbau konnten erste Adsorptionsmessungen von MG, einem Farbstoff mit sehr hoher nichtlinearer Antwort, auf Mikrometer großen PSK durchgeführt werden. Allerdings erwies sich die Verwendung einer Kreiselpumpe als wenig vorteilhaft, da die hohen Scherkräfte innerhalb der Pumpe zu starker Agglomeration der Partikeln führen. Außerdem wurden Partikeln in der Pumpe abgeschieden. Beide Effekte resultierten in einer Abnahme der Partikelanzahl im Probenvolumen und damit in einer Verringerung der Signale. Die beobachteten Abweichungen konnten zwar mathematisch korrigiert werden (siehe Abschnitt 6.3), dennoch wurde nach einer experimentellen Lösung gesucht. Durch den Einsatz einer Schlauchpumpe gelang es, die hohen Scherkräfte auf die Par-

tikeln deutlich zu reduzieren. Um ein Pulsieren des Freistrahls zu vermeiden wurde die neue Messzelle so konzipiert, dass sich das Suspensionsreservoir über dem Laserstrahl befindet. Der Freistrahl resultiert somit allein aus dem schwerkraftbedingten Auslaufen der Suspension über ein Edelstahlrohr, welches in einer auf der XY-Verschiebeeinheit montierten Halterung eingespannt ist. Unterhalb des Laserstrahls befindet sich ein Edelstahlzylinder, der die Suspension auffängt, bevor sie über die Schlauchpumpe zurück ins Reservoir gelangt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Das Reservoir befindet sich auf einem Magnetrührer, um eine gute Durchmischung der Suspension bei der Zugabe von Lösungen zu gewährleisten. Außerdem befinden sich in der Abdeckung des Behälters feste Zugangsöffnungen, um die Dosierspitze einer computergesteuerten Dosiereinheit, eine pH-Elektrode, eine Leitfähigkeitsmesselektrode und einen Temperaturfühler einzuführen. Die Elektroden bzw. der Temperaturfühler können über eine Messkarte parallel zu den SHG-Signalen ausgelesen werden.

Kapitel 5

Grundlegende Parameterstudien

5.1 SHG an Partikelgrenzflächen

In einem ersten Versuch sollte zunächst nachgewiesen werden, dass SHG an Partikelgrenzflächen mit dem eigenen optischen Aufbau tatsächlich möglich ist. Dazu wurde die Intensität des Lichtes mit im Vergleich zum Ausgangslicht halber Wellenlänge von einer mit Wasser gefüllten Küvette, einer reinen Partikelsuspension aus PSK (mit einem Durchmesser von 0,77 μ m), einer reinen MG-Lösung und einer Partikelsuspension mit MG gemessen. MG zeigt aufgrund einer Zwei-Photonen Resonanz des Moleküls bei



Abbildung 5.1: SHG-Signalunterschiede von unterschiedlichen Proben. Die Konzentrationen betrugen $6, 3 \cdot 10^8$ #/ml für die reine Partikelsuspension (**PS**), 5,0 µmol/l für die MG-Lösung (**MG**) und $6, 3 \cdot 10^8$ #/ml bzw. 5,0 µmol/l für die mit MG gemischte Suspension (**PS+MG**).

423 nm, in SHG-Experimenten (bei einer Anregungswellenlänge von etwa 846 nm) sehr hohe Signalstärken. Die gemessenen Intensitäten der unterschiedlichen Proben sind in Abbildung 5.1 dargestellt und zeigen deutlich, dass beim System "Partikeln mit MG" die Signale etwa 450 mal höher sind als bei jeder der drei anderen Messungen. Je nach Konfiguration des Setups kann dieser Faktor sogar bis zu 3000 betragen.



Abbildung 5.2: Der Vergleich von Eingangs- und Ausgangsspektrum. Das Maximum des Signals liegt jeweils bei der halben Wellenlänge des Ausgangsmaximums.

Da sowohl von reinem Wasser als auch von reiner MG-Lösung zwar inkohärente HRS zu erwarten ist und auch die Grenzflächen der "unbedeckten" Partikeln ein wesentlich schwächeres Signal liefern, zeigt das Ergebnis eindeutig, dass das an der Partikeloberfläche adsorbierte MG zu einer enormen Signalsteigerung führt.

In Abbildung 5.2 ist die Abhängigkeit des Signalspektrums vom Ausgangsspektrum für verschiedene Wellenlängen dargestellt. Die Messungen wurden an 1,09 μ m großen PSK in einer 5 mikromolaren MG-Lösung durchgeführt (Partikelanzahlkonzentration $1 \cdot 10^8 \, \text{#/ml}$). Aufgetragen sind jeweils das normierte Spektrum des einfallenden Laserlichtes, welches mittels des Spektrometers (Ocean Optics, USB 2000) aufgenommen



Abbildung 5.3: a) Die Ausgangswellenlänge entspricht der doppelten Signalwellenlänge. b) Die Signalintensität hängt quadratisch von der Intensität des anregenden Lichts ab.

wurde, sowie das dazugehörige normierte Spektrum des detektierten Signals. Dieses wurde durch Abscannen des Signals mittels des schrittmotorgesteuerten Monochromators (siehe Abschnitt 4.4.2) aufgezeichnet. Dargestellt sind die Gaußkurven, die durch Kurvenfits an die Messwerte ermittelt wurden. Die mittlere Ausgangsleistung des Lasers betrug bei allen Messungen 1,30 W. Wie sich gut erkennen lässt, liegt die zentrale Wellenlänge des Signals jeweils bei der Hälfte der zentralen Ausgangswellenlänge. Es wird also eindeutig ein frequenzverdoppeltes Signal detektiert. Abbildung 5.3.a verdeutlicht dieses Ergebnis noch. Hier ist die zentrale Anregungswellenlänge über der dazugehörenden Signalwellenlänge aufgetragen. Eine lineare Regressionsgerade durch die experimentellen Werte zeigt eindeutig den Effekt der Frequenz-Verdopplung.



Abbildung 5.4: Die Abhängigkeit des Signalspektrums von der Ausgangsintensität. Die mittlere Ausgangsleistung wurde von 0,25 W bis 1,7 W variiert.

In einem weiteren Experiment wurde die quadratische Abhängigkeit der Signal- von der Ausgangsintensität durch Messen der jeweiligen Intensitätspektren bei mittleren Ausgangsleistungen zwischen 0,25 W und 1,70 W überprüft. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Zum Überprüfen der quadratischen Abhängigkeit wurden die jeweiligen Intensitäten durch Integration über den betrachteten Wellenlängenbereich ermittelt und logarithmisch gegeneinander aufgetragen. Die lineare Regressionsgerade zeigt eine Steigung von 2,0, wodurch sich der erwartete Zusammenhang bestätigt (siehe Abbildung 5.3b).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es sich bei den detektierten Signalen tatsächlich um SHG-Signale handelt, welche eindeutig von der Oberfläche der Partikeln stammen.

5.2 Konzentrationseinfluss

Ein wichtiger Parameter bei der Untersuchung von Partikelsuspensionen ist die Konzentration. Mit steigender Anzahl an Partikeln sollte das SHG-Signal zunächst steigen, da mehr Partikeln im Messvolumen zum Gesamtsignal beitragen. Gleichzeitig wird aber aufgrund von Streu- und zu einem geringen Anteil auch Absorptionseffekten eine Abschwächung der Intensität des anregenden Lichtes und des erzeugten Lichtes zu einer Abschwächung des detektierbaren Signals bei wachsender Anzahlkonzentration führen. Abbildung 5.9 zeigt das resultierende Signalverhalten für sphärische PSP unterschiedlicher Größe. Nach einem steilen Signalanstieg zu Beginn, erreicht der Verlauf ein Maximum, um anschließend wieder abzufallen. Erwartungsgemäß ist das Maximum mit kleiner werdenden Partikeln zu höheren Anzahlkonzentrationen hin verschoben, da hier die Streueffekte abnehmen. Im Folgenden soll nun eine theoretische Beschreibung der auftretenden Effekte durchgeführt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Es wird ein einfaches Modell hergeleitet, mit dem der Signalverlauf in Abhängigkeit der Konzentration berechnet werden kann.

5.2.1 Theoretische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit

Entsprechend Gleichung 3.4 ist die elektrische Feldstärke des erzeugten SHG-Lichtes $E_{2\omega}$ direkt proportional zum Quadrat der einfallenden Feldstärke E_{ω} und der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$:

$$E_{2\omega} \propto \chi^{(2)} E_{\omega}^2. \tag{5.1}$$

In der folgenden Beschreibung wird eine homogene Verteilung der Partikeln in der Suspension angenommen. Außerdem sollen die Signale, die an der Oberfläche einzelner Partikeln erzeugt werden, als voneinander unabhängig betrachtet werden. Dann lässt sich eine effektive nichtlineare Suszeptibilität β° einführen, derart, dass sich die gesamte Intensität $I_{2\omega}^{p}(\vec{r})$ des SHG-Signals, welche an der Oberfläche einer einzelnen Partikel, die sich am Ort *r* innerhalb der Suspension befindet, erzeugt wird, wie folgt geschrieben werden kann:

$$I_{2\omega}^{p}(\vec{r}) = \left(\beta^{\circ} \cdot I_{\omega}(\vec{r})\right)^{2}.$$
(5.2)

Dabei ist $I_{\omega}(\vec{r})$ die Intensität des einfallenden Lichtes der Frequenz ω . In einer kolloidalen Suspension wird das einfallende Licht aufgrund von Streuung und zum Teil auch Absorption abgeschwächt. Für nicht allzu hohe Konzentrationen kann das Abschwächungsverhalten mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes als Funktion der Position z in Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahls beschrieben werden. Die Intensität des Ausgangslichtes $I_{\omega}(\vec{r})$ an der Position \vec{r} innerhalb der Probe wird für den Fall eines Gauß'schen Strahlprofils (siehe Abbildung 5.5) damit zu:

$$I_{\omega}(\vec{r}(x,y,z)) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)}\right)^2 e^{-2\frac{x^2+y^2}{w(z)^2}} e^{-\alpha_{\omega}C(z-z_0)}.$$
(5.3)

Darin sind I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, α_{ω} der Extinktionskoeffizient der Suspension für die Anregungsfrequenz ω , C die Anzahlkonzentration der Partikeln und z_0 die Position des Küvetteneingangs. Die Strahlweite im Fokus w_0 und w(z) an der Position z hängen direkt von der Fokuslänge f der verwendeten Fokussierlinse im Aufbau ab.



Abbildung 5.5: Die Geometrie, die für die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit zugrunde liegt. Der Koordinatenursprung liegt im Zentrum der Küvette. Die Brechung des Lichtes an den Küvettenfenstern ist in der Betrachtung nicht berücksichtigt.

Neben dem einfallenden Licht wird auch das erzeugte frequenzverdoppelte Licht beim Durchlaufen des restlichen Weges innerhalb der Probe, ab der Entstehung bis zum Austritt aus der Küvette, abgeschwächt. Auch hier ist eine exponentielle Abschwächung zu beobachten, allerdings mit einem, im Vergleich zum linearen Extinktionskoeffizienten α_{ω} , geringeren Extinktionskoeffizienten $\alpha_{2\omega}/t_k$ für Licht der doppelten Anregungsfrequenz mit einem Quotienten $t_k > 1$. Denn nicht das Licht in Transmissionsrichtung, sondern gerade das gestreute Licht, welches die Kollimationslinse nach der Probe einfängt (siehe experimenteller Aufbau in Abschnitt 4.2) wird detektiert. Der Wert für t_k wird in den hier vorgestellten Untersuchungen über eine numerische Approximationsrechnung an die experimentellen Intensitätswerte ermittelt, sollte aber allgemein, bei theoretischer Kenntnis des nichtlinearen Streulichtverhaltens, auch berechnet werden können. Ist t_k bekannt, ergibt sich die detektierbare Intensität I_{det}^p des Signals einer einzelnen Partikel durch:

$$I_{det}^{p} = I_{2\omega}^{p} \cdot e^{-\frac{\alpha_{2\omega}}{t_{k}}C(z_{1}-z)},$$
(5.4)

mit der Position des Küvettenausgangs z_1 . Um das Gesamtsignal zu erhalten, welches in der Suspension erzeugt und anschließend vom Detektor gesehen wird, müssen die Signale aller Partikeln aufsummiert werden. Da die Partikelanzahl im Volumenelement dV durch dN = CdV gegeben ist, gilt für die Signalintensität:

$$I_{2\omega} = \beta^{\circ 2} \cdot C \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{z_0}^{z_1} I_{\omega}^2(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{\alpha_{2\omega}}{t_k}C(z_1-z)} dxdydz.$$
(5.5)

Die Integration über die Koordinaten dx und dy führt zu:

$$I_{2\omega} = \beta^{*2} \cdot C \cdot \int_{z_0}^{z_1} \frac{w_0^4}{w^2(z)} e^{-2\alpha_\omega C(z-z_o)} e^{-\frac{\alpha_{2\omega}}{l_k}C(z_1-z)} dz, \qquad \text{mit:} \quad \beta^* = \frac{\pi}{4} I_0 \cdot \beta^\circ.$$
(5.6)

Durch eine numerische Lösung von Gleichung 5.6 kann die SHG-Intensität als Funktion der Partikelanzahlkonzentration berechnet werden.

5.2.2 Experimentelle Untersuchung

Zur experimentellen Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf die Signalstärke des SHG-Lichtes wurden Versuche an sphärischen PSP verschiedener Größe (107 nm - 2,98 µm, siehe Tabelle 5.1) durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen der kommerziell erworbenen Suspensionen lagen zwischen 2,5 und 2,7 Vol. %. Auf die Partikeloberflächen wurde MG-Hydrochlorid adsorbiert, um ein deutlich höheres Signal (vergleiche Kapitel 5.1) und damit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, im Vergleich zu Messungen an den reinen Suspensionen, zu gewährleisten. Dabei hat das adsorbierte MG, wie weiter unten gezeigt wird, keinen nennenswerten Einfluss auf die zu untersuchende Konzentrationsabhängigkeit. Die Ausgangssuspensionen wurden daher mit einer MG-Lösung vermischt, wobei, abhängig von der Partikelgröße eine andere Konzentration an MG gewählt wurde. Bei der Wahl der Konzentration wurde darauf geachtet die Stabilität der Suspension, welche durch eine Partikelgrößenmessung, vor und nach Durchführung der SHG-Experimente, über dynamische Lichtstreuung in einem Malvern Zetasizer Nano überprüft wurde, nicht zu beeinflussen. Die einzelnen Konzentration wurden durch Verdünnen der mit MG versetzten Ausgangslösungen mit deionisiertem Wasser hergestellt.

5.2.3 Bestimmung der linearen Extinktionskoeffizienten

Zur Untersuchung der linearen Lichtabschwächung durch die Suspensionen wurden UV-Vis-Transmissionsmessungen durchgeführt. Dazu wurden die Absorptionsspektren zwischen 400 nm und 850 nm der Suspensionen in einem UV-Vis Spektrometer (Cary 100, Variant) gemessen. Die Extinktionswerte der Anregungs- (846 nm) und Signalwellenlänge (423 nm) des SHG-Experiments wurden verwendet, um die Extinktionskoeffizienten entsprechend des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu bestimmen. Alle SHG und UV-Vis Messungen wurden dabei in Glasküvetten mit einer optischen Weglänge von 2 mm durchgeführt.

In Abbildung 5.6a ist exemplarisch das UV-Vis Spektrum für die 0,77 µm großen PSK für unterschiedliche Anzahlkonzentrationen dargestellt. Bei hoher Konzentration kann aufgrund der gleichzeitig hohen MG-Konzentration ein kleiner Absorptionspeak bei



Abbildung 5.6: a) Die Absorptionsspektren für verschiedene Partikelanzahlkonzentrationen von 0,77 μ m großen PSK mit MG-Hydrochlorid auf der Oberfläche. b) Das resultierende Extinktionsverhalten bei den Wellenlängen (846 nm und 423 nm), die der Anregungs- (ω) und Signalfrequenz (2 ω) des SHG-Experiments entsprechen. Die Messungen wurden in einer Küvette mit 2 mm optischer Weglänge durchgeführt.

623 nm, was der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von MG entspricht (siehe A.2), beobachtet werden. Ein Einfluss der Absorption des MGs bei den für diese Untersuchung interessanten Wellenlängen von 423 nm und 846 nm ist dagegen nicht zu erkennen. Das dazugehörige Extinktionsverhalten ist in Abbildung 5.6b dargestellt. Die logarithmische Darstellung zeigt die exponentielle Lambert-Beer Abschwächung (gestrichelte Linie) bis zu einer gewissen Anzahlkonzentration (von $0, 2 \cdot 10^{10}$ #/ml für 423 nm und $0, 4 \cdot 10^{10}$ #/ml für 846 nm). Bei höheren Konzentrationen weicht der weitere Verlauf der Kurve aufgrund von auftretender Mehrfachstreuung von diesem Verhalten ab. Der exakte Verlauf kann durch die Summe zweier Exponentialfunktionen angenähert werden (durchgezogene Linie). Wie sich im Folgenden zeigen wird, reicht für die Beschreibung des Konzentrationsverhaltens die Beschreibung der Extinktion mittels des einfachen Lambert-Beer'schen Gesetzes aber bereits aus.

5.2.4 Berechnung der Extinktionskoeffizienten

Bereits 1908 stellte Gustav Mie seine mathematische Beschreibung des Streuverhaltens von Licht an sphärischen Partikeln auf [61]. Darin werden die E-Felder des einfallenden und das gestreuten Lichts als Reihenentwicklung sphärischer Wellenfunktionen beschrieben. Durch Verwendung der Randbedingungen einer Kugel können dann die Entwicklungskoeffizienten und damit das gesamte gestreute E-Feld im Raum berechnet werden. Bei Kenntnis des (realen und imaginären) Brechungsindex einer kugelförmigen Partikel ist somit auch die Berechnung des Extinktionskoeffizienten α möglich. In dieser Arbeit wurden Extinktionskoeffizienten anhand der Mie-Theorie mittels eines von Dr.-Ing. Thomas Wriedt (Universität Bremen) im Internet frei zur Verfügung gestellten MatLab-Programms berechnet. Abbildung 5.7 zeigt die so ermittelten Extinktionskoef-



Abbildung 5.7: Die Extinktionskoeffizienten für die Anregungs- und die Signalwellenlänge (846 nm und 423 nm) für PSK. Die Messpunkte repräsentieren die über UV-Vis Extinktionsmessungen experimentell bestimmten Werte, während die Linien dem mit der Mie-Theorie berechneten Verlauf entsprechen. Für die Berechnung wurde ein Brechungsindex von 1.600 + 0.003i angenommen.

fizienten für die Anregungs- und Signalwellenlänge (846 nm und 423 nm) im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten für die hier untersuchten PSK unter Annahme eines Brechungsindex von n = 1.600 + 0.003i. Eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten Verläufen (durchgezogene Linien) und den experimentell bestimmten Werten ist erkennbar. Somit kann für Suspensionen sphärischer Partikeln bei Kenntnis des Brechungsindex der Partikeln sowie des Korrekturfaktors t_k die Konzentrationsabhängigkeit des SHG-Signals theoretisch vorhergesagt werden.

5.2.5 Vergleich von Theorie und Experiment

Da bei den betrachteten Wellenlängen keine Absorption des Lichtes durch das MG beobachtet werden kann, hängt in Gleichung 5.6 nur β^* und damit die absolute Intensität von der MG-Konzentration ab. Abbildung 5.8a zeigt die normierte SHG-Intensität für die 0,77 µm großen Partikeln als Funktion der Anzahlkonzentration für verschiedene MG-Konzentrationen und für zwei unterschiedliche Brennweiten der verwendeten Fokussierlinse. Alle vier experimentell ermittelten Kurven liegen nahezu perfekt übereinander, was die Annahme, dass weder der Zusatz vom MG zur Suspension noch die Fokussierung einen Einfluss auf die Konzentrationsabhängigkeit haben, bekräftigt. Gleichzeitig ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und



Abbildung 5.8: a) Konzentrationsabhängigkeit des SHG-Signals für 0,77 µm große PSP für unterschiedliche MG-Konzentrationen und unterschiedliche Brennweiten der Fokussierlinse in einer 2 mm Küvette. Die Linien repräsentieren den berechneten Verlauf unter Annahme einer Lambert-Beer Abschwächung und unter Verwendung der "exakten" Abschwächung. b) Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit für das nichtlineare und das lineare Streulicht.

dem theoretisch berechneten Verlauf zu erkennen. Die Berechnung erfolgte über eine numerische Integration von Gleichung 5.6, wobei der Faktor t_k über eine numerischen Approximation an die Messwerte bestimmt wurde. Die Werte für t_k liegen dabei für alle Partikelgrößen zwischen 3,5 und 6, wobei keine eindeutige Korrelation zwischen dem ermittelten Wert und der zugehörigen Partikelgröße festgestellt werden konnte (siehe Tabelle 5.1). Allerdings führt die Verwendung des Mittelwerts ($\overline{t_k} = 5, 2$) zur Berechnung des theoretischen Verlaufs in allen Fällen zu einer guten Übereinstimmung mit den zugehörigen Messwerten. Etwas überraschend ist die Übereinstimmung der beiden theoretisch berechneten Kurven. Dabei wurde einmal (durchgezogene Linie) das Lambert-Beer'sche Verhalten für die Abschwächung angenommen, also die Berechnung mit Gleichung 5.6 durchgeführt. Im anderen Fall (gestrichelte Linie) wurde die Gleichung derart modifiziert, dass die Abschwächung mittels der Summe zweier Exponentialfunktionen und damit der im UV-Vis bestimmten "tatsächlichen" Abschwächung des Lichtes (siehe Abbildung 5.6b), beschrieben wurde. Dieses Verhalten konnte jedoch für alle untersuchten Partikelgrößen beobachtet werden und zeigt, dass Gleichung 5.6 den Konzentrationsverlauf richtig beschreibt.

Allgemein wurde für alle Partikeln, welche kleiner als 1,09 µm sind, eine gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen Beschreibung anhand Gleichung 5.6 und dem experimentell bestimmten Konzentrationsverlauf beobachtet, wie die Graphen in Abbildung 5.9 zeigen. Die Konzentrationsabhängigkeit für das lineare Streulicht wurde ebenfalls gemessen. Dazu wurden der Photomultiplier im Aufbau durch eine Photodiode und der Blauglasfilter durch einen Rotglasfilter ersetzt. Weiterhin wurde der Monochromator auf 846 nm gestellt. Der gemessene Verlauf ist in Abbildung 5.8b dargestellt. Eine mit den experimentellen Werten übereinstimmende theoretische Beschreibung des Verlaufs



Abbildung 5.9: Konzentrationsabhängigkeit für PSP kleiner als $1,09 \,\mu\text{m}$ (in einer 2 mm Küvette). Die experimentellen Werte und die berechneten Kurven stimmen sehr gut überein.

ist hier ebenfalls möglich. Dazu muss in Gleichung 5.6 der nichtlineare Extinktionskoeffizient $\alpha_{2\omega}$ durch den linearen Koeffizienten α_{ω} ersetzt werden. Außerdem ist zu beachten, dass das Signal nunmehr linear und nicht mehr quadratisch von der Intensität des Ausgangslichtes I_{ω} abhängt. Der Faktor *t* kann für den linearen Fall zu 1,8 bestimmt werden, was den Unterschied im Streulichtverhalten des linearen und des nichtlinearen Lichts (Faktor 5,6) zum Ausdruck bringt.

Tabelle 5.1: Die Durchmesser der untersuchten Partikeln und die rms-Werte für die Abweichung zwischen experimentellen Werten und der berechneten Kurve bei Verwendung des Faktors t_k .

Durchmesser [µm]	Varianz [µm]	rms [%]	rms neu [%]	t_k
0,107	0,005	4,3	-	6,0
0,203	0,010	3,1	-	5,9
0,356	0,014	7,7	-	5,9
0,465	0,011	8,1	-	3,5
0,535	0,010	7,7	-	3,6
0,771	0,025	6,3	-	5,6
1,093	0,032	4,9	-	4,3
1,826	0,046	27,6	6,3	4,0
2,979	0,139	17,1	3,4	6,0

Für Partikeln, welche größer als 1,09 µm sind, muss die theoretische Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit modifiziert werden. Die Annahme in der Herleitung von Gleichung 5.6, dass das lineare gestreute Licht nicht mehr zur Erzeugung von frequenzverdoppeltem Licht beiträgt, verliert für größere Partikeln ihre Gültigkeit. Entsprechend der Mie Theorie wird bei "größeren" Partikeln das meiste Licht in Vorwärtsrichtung gestreut. Weiterhin ist die Intensität des gestreuten Lichts deutlich größer als bei kleineren Partikeln. Dadurch wird auch das linear gestreute Licht zu einem gewissen Anteil noch SHG erzeugen können, und die Signalabnahme wird aufgrund der Abschwächung erst bei, im Vergleich zu kleineren Partikeln, höheren Konzentrationen zu beobachten sein. Dies kann in Gleichung 5.6 durch Verwendung eines geringeren Extinktionskoeffizienten α_{ω} für Licht der Anregungswellenlänge berücksichtigt werden. Ein numerischer Fit zeigt, dass für 1,83 µm und 2,98 µm große Partikeln die jeweiligen Extinktionskoeffizienten durch 3,5 geteilt werden müssen, um wieder eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten zu bekommen. Abbildung 5.10 zeigt den erwarteten Verlauf bei Verwendung des ursprünglichen Modells (gestrichelte Linie) und bei Verwendung des Modells mit angepasstem Extinktionskoeffizienten α_{ω} (durchgezogene Linie). Es ist überraschend, dass der Reduktionsfaktor für diese beiden Partikelgrößen übereinstimmt, insbesondere da ein Sprung vom Wert 1 bei den 1,09 µm großen Partikeln zum Wert 3,5 bei den größeren Partikeln beobachtet wird. Für ein besseres Verständnis dieses Verhaltens müssten die gleichen Partikeln mit Durchmessern zwischen 1,83 µm und 2,98 µm untersucht werden. Solche Partikeln werden von Polyscience allerdings nicht angeboten.



Abbildung 5.10: Die Konzentrationsabhängigkeit für 1,826 μ m (links) und 2,979 μ m (rechts) große PSK in einer 2 mm Küvette. Der gestrichelte Verlauf wurde direkt mit Gleichung 5.6 berechnet, während der durchgezogene Verlauf mit angepassten α_{ω} berechnet ist.

5.2.6 Bestimmung der optimalen Konzentration

Bei Kenntnis des Faktors t_k lässt sich, durch numerische Integration der Gleichung 5.6, die optimale Konzentration C_{opt} für eine bestimmte Partikelgröße, bei der die höchsten SHG-Signale gemessen werden, berechnen. Im Folgenden soll nun ein analytischer Ausdruck hergeleitet werden, der eine einfache Bestimmung von C_{opt} erlaubt und lediglich die Kenntnis der linearen Extinktionskoeffizienten α_{ω} und $\alpha_{2\omega}$ voraussetzt: Die Vernachlässigung von $1/w(z)^2$ (=1) und t_k (=1) in 5.6 führt zu einem analytisch lösbaren Integral:

$$I_{2\omega}^{appr} = \beta^{*2} \cdot w_0^4 C \cdot \int_{z_0}^{z_1} e^{-2\alpha_\omega C(z-z_0)} e^{-\alpha_{2\omega} C(z_1-z)} dz$$
(5.7)

$$I_{2\omega}^{appr} = \frac{\beta^{**2}}{2\alpha_{\omega} - \alpha_{2\omega}} \cdot \left(e^{-\alpha_{2\omega} \cdot C \cdot l} - e^{-2\alpha_{\omega} \cdot C \cdot l}\right), \quad \text{mit}: \quad \beta^{**} = \beta^{*2} \cdot w_0^4. \quad (5.8)$$

Darin entspricht $l = z_1 - z_0$ der optischen Weglänge innerhalb der Küvette. In Ausdruck 5.8 wird die Intensitätsänderung des anregenden Lichtes aufgrund der Fokussierung beim Durchlaufen der Küvette vernachlässigt. Damit ist die Gleichung (bei bekanntem β^*) ungeeignet, um die absoluten Intensitäten auszurechnen. Im Gegensatz dazu ist die Beschreibung des normierten Signalverlaufs in Abhängigkeit der Konzentration, bei nicht allzu starker Fokussierung (f > 100 mm), davon weitestgehend unberührt (siehe Abbildung 5.11a). Die in den oben beschreibung des Signalverlaufs mit Gleichung 5.8 möglich sein müsste. Bei stärkerer Fokussierung ($f \ll 100 \text{ mm}$) weicht der berechnete Verlauf zwar vom tatsächlichen ab, aber zumindest die Lage des Signalmaximums und damit C_{opt} bleiben gleich. Damit lässt sich, durch Ableiten von 5.8 und



Abbildung 5.11: a) Konzentrationsabhängigkeit nach Gleichung 5.8 bzw. Gleichung 5.6. Ab einer Brennweite der Fokussierlinse von f = 100 mm, stimmen die normierten Verläufe überein. Die Lage des Maximums ist unabhängig von f für beide Gleichungen identisch. b) Die Lage des Signalmaximums nach Gleichung 5.9 unter Verwendung der experimentellen Extinktionskoeffizienten (modifiziert für die 1,83 µm und 2,97 µm großen Partikeln) und der berechneten Werte.

Lösen der resultierenden homogenen Gleichung, ein einfacher analytischer Ausdruck zur Bestimmung von C_{opt} herleiten:

$$C_{\text{opt}} = \frac{1}{(\alpha_{2\omega} - 2\alpha_{\omega}) \cdot l} \ln\left(\frac{\alpha_{2\omega}}{2\alpha_{\omega}}\right).$$
(5.9)

In Abbildung 5.11b sind sowohl die experimentell bestimmten, als auch die berechneten optimalen Konzentrationen dargestellt. Dabei wurden für die Berechnung einmal die aus den UV-Vis Messungen bestimmten Extinktionskoeffizienten (welche für die 1,83 μ m und 2.97 μ m großen Partikeln durch 3,5 geteilt wurden) und einmal die mittels der Mie-Theorie errechneten Werte verwendet. Eine allgemein gute Übereinstimmung für Partikelgrößen unter 1,09 μ m ist zu erkennen. Für größere Partikeln zeigt sich erwartungsgemäß, dass der Extinktionskoeffizient für das anregende Licht wieder um den Faktor 3,5 reduziert werden muss.

5.2.7 Einfluss der Küvettendicke

Die bisher dargestellten Ergebnisse wurden alle für eine Küvette mit einer optischen Weglänge von 2 mm gewonnen. Abbildung 5.12a zeigt das Verhalten der Konzentrationsabhängigkeit für die 0,77 µm großen PSP in Küvetten unterschiedlicher optischer Weglänge. Dabei ist zu erkennen, dass mit dünner werdender Küvette, der Verlauf breiter und die optimale Konzentration zu höheren Anzahlkonzentrationen hin verschoben ist. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da entsprechend die Exponenten in Gleichung 5.6 und



Abbildung 5.12: a) Experimentelle und berechnete Konzentrationsabhängigkeit für 0,77 μ m große PSP in Küvetten mit unterschiedlicher optischer Weglänge. Für die Berechnung wurde $t_k = 6$ gesetzt. b) Das Produkt aus der Küvettenlänge und der optimalen Konzentration für die 0,77 μ m großen PSP ist entsprechend Gleichung 5.9 konstant.

damit der abschwächende Term geringer werden. Die Linien in der Abbildung entsprechen der Berechnung des Verlaufs, wobei die Werte für z_0 und z_1 jeweils entsprechend angepasst wurden. Für alle Berechnungen wurde der Faktor t_k konstant gleich 6 gesetzt. Es ist zu erkennen, dass auch hier die berechneten Kurven mit den experimentellen Verläufen übereinstimmen, was die Aussagekraft des Modells weiter bekräftigt.

Entsprechend Gleichung 5.9 müsste bei der gleichen Partikelgröße und damit den gleichen linearen Extinktionskoeffizienten α_{ω} und $\alpha_{2\omega}$ das Produkt aus der optischen Weglänge *l* und der optimalen Konzentration C_{opt} konstant sein. In Abbildung 5.12b ist dieser Wert für die unterschiedlichen Küvetten aufgetragen. Der konstante Verlauf ist darin eindeutig zu erkennen. Damit kann bei Kenntnis der optimalen Konzentration für ein definiertes System in einer Küvette direkt die entsprechende Konzentration für eine Küvette mit anderer optischer Weglänge ermittelt werden.

5.2.8 Einfluss des Stoffsystems

Die bis hier vorgestellten experimentellen und theoretischen Ergebnisse zur Konzentrationsabhängigkeit sind ausschließlich auf das Modellsystem PSK bezogen. Abbildung 5.13 stellt den Konzentrationsverlauf für zwei andere Stoffsysteme dar. Dabei handelt es sich um wässrige Suspensionen von 0,77 µm großen Gold- bzw. 0,19 µm großen Siliziumdioxidkugeln. Wie sich zeigt, stimmen auch hier die theoretisch berechneten Verläufe sehr gut mit den Messwerten überein. Die zur Berechnung des Verlaufs benötigten Extinktionskoeffizienten wurden über die Mie-Theorie rechnerisch, aus den Brechnungsindices (0, 08 + 4, 56*i* bei 800 nm bzw. 1, 54 + 1, 81*i* bei 400 nm für Gold und 1, 55 + 0,003*i*



Abbildung 5.13: Der Konzentrationsverlauf für 0,77 μ m große Gold- und 0, 19 μ m große SiO₂-Kugeln. Auch hier stimmen die berechneten und die gemessenen Werte überein.

für Silica), bestimmt. Der durch den numerischen Fit ermittelte Faktor t_k für Silica beträgt 5,8 und liegt damit im gleichen Größenbereich wie bei den PSK. Die Extinktion des Signals bei Goldpartikeln erfolgt, im Gegensatz zu den Silica und PS-Kugeln, nicht nur durch Streuung, sondern insbesondere auch durch Absorption. Damit ist ein viel geringerer Wert für t_k zu erwarten, was sich in der Berechnung mit einem Wert von 1,7 bestätigt. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Modell allgemein auf andere Stoffsysteme übertragen werden kann. Mit Polystyrol, Siliziumdioxid und Gold wurde dabei die Gültigkeit für ein Dieelektrikum, ein halbleitendes und ein leitendes Material experimentell bestätigt.

5.3 Untersuchung des Streulichtverhaltens

Das Streulichtverhalten des SHG-Signals spielt eine wichtige Rolle beim Verständnis der durchzuführenden Messungen. Insbesondere für die Optimierung des optischen Aufbaus und für die experimentelle Vorgehensweise ist die Kenntnis der Streuprofile notwendig. In diesem Abschnitt werden daher Untersuchungen zur räumlichen Ausbreitung des Signals vorgestellt, die mit Hilfe des aufgebauten Goniometers (siehe Abschnitt 4.8) durchgeführt wurden. Wie sich zeigen wird, weicht das Verhalten signifikant von der linearen Lichtstreuung ab. Gleichzeitig spielen die Polarisation des Lichtes, sowie die Partikelgrößen eine entscheidende Rolle.

5.3.1 Transmissionsminimum – Symmetriebetrachtung

Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch das Streulichtverhalten des SHG-Lichtes, welches an 0,77 µm großen PSK erzeugt wurde. Darin sind verschiedene Maxima und Minima

zu erkennen. Wie weiter unten gezeigt wird, hängt die Lage dieser Extrema, analog zur linearen Lichtstreuung, charakteristisch von der Partikelgröße ab. Das scharfe Maximum bei 0° ist dabei nicht auf ein SHG-Signal an der Partikelgrenzfläche zurückzuführen – was eine Messung des Signalverlaufs für reines Wasser bestätigt – sondern vielmehr auf SHG-Signale anderer Grenzflächen, wie den Küvetten- und Linsenoberflächen. Möglicherweise handelt es sich auch um, vom monochromatischen Filter nicht völlig ausgeblocktes, Anregungslicht des Lasers. Dieser Peak ist immer zu beobachten und demnach am höchsten, wenn sich nur Wasser (ohne Partikeln) in der Küvette befindet. Bei hohen Partikelkonzentrationen nimmt die Höhe dieses Peaks aufgrund der Streuung an den Partikeln zunehmend ab.



Abbildung 5.14: a) Ein an Partikeloberflächen erzeugtes Streulichtprofil des SHG-Lichtes. Ähnlich zum linearen Streuverhalten sind charakteristische Extrema zu erkennen. In Transmissionsrichtung ist allerdings ein Intensitätsminimum zu beobachten (Versuchsparameter: s-polarisiertes Eingangslicht, zylindrische 3 mm Küvette, 0,048 Mass.%-ige Suspension aus 0,77 µm große PSK mit adsorbiertem MG). b) schematische Darstellung der Signalerzeugung zur Erklärung des Intensitätsminimums in Transmissionsrichtung.

In Transmissionsrichtung ist somit eindeutig ein Intensitätsminimum zu sehen, was im deutlichen Gegensatz zur linearen Lichtstreuung steht, wo gerade in Transmissionsrichtung die höchsten Streulichtintensitäten gemessen werden. Die Ursache für dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass das SHG-Licht ausschließlich von Oberflächenmolekülen erzeugt wird. Das daraus folgende Intensitätsminimum lässt sich mittels eines mikroskopischen Modells erklären: Die Ausbreitungsrichtung des anregenden Lichts ist in Abbildung 5.14b durch den, die Kugel durchquerenden Pfeil, die Polarisationsrichtung durch die kleinen darauf senkrecht stehenden Pfeile dargestellt. Zu jedem SH-Dipol auf dem eingezeichneten "Äquator" der Kugel findet sich immer ein genauso starker Dipol, der sich auf der anderen Seite (unter 180°) des Kreises befindet. Auf diesen wirkt aus Symmetriegründen das gleiche anregende E-Feld, seine Oszillation erfolgt aber aufgrund seiner entgegengesetzten Orientierung mit umgekehrten Vorzeichen. Somit hebt sich die Strahlung der beiden Dipole in Richtung der Symmetrieachse (welche der Ausbreitungsrichtung entspricht) gegenseitig auf. Außerhalb des Äquators (kleiner Kreis) sind die SH-Dipole bezüglich des anregenden Feldes zwar nicht mehr entgegengesetzt ausgerichtet, jedoch die Komponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Da aber genau diese die Emission entlang der Symmetrieachse bestimmen, hebt sich auch für diese Dipole das Gesamtsignal in Ausbreitungsrichtung des Anregungslichts auf. Für die Betrachtung der Rückstreurichtung (entgegengesetzt der Transmissionsrichtung) gilt die gleiche Argumentation, so dass auch hier kein Signal zu erwarten ist.

Die gleiche Überlegung gilt auch für Signale mit der Polaristationsrichtung senkrecht zur Streuebene (die Ebene, die in der Abbildung vom Pfeil der Ausbreitungsrichtung und den darauf senkrecht stehenden Pfeilen aufgespannt wird). Zu allen angeregten Molekülen, die eine in dieser Richtung schwingende Komponente besitzen, existiert ein Molekül, auf der gegenüberliegenden Seite des jeweiligen Kreises parallel zum Äquator, mit der entgegengesetzt schwingenden Komponente. Somit löschen sich auch diese Signale aus, und es sollte, unabhängig von der Eingangspolarisation des anregenden Lichtes (s oder p), kein s-polarisiertes SHG-Licht zu beobachten sein, was sich weiter unten sowohl theoretisch als auch experimentell bestätigen wird.

5.3.2 Theoretische Modelle

Die Entwicklung der SHG-Spektroskopie an Partikeloberflächen ist bisher noch sehr jung. Dennoch finden sich bereits einige wenige theoretische Arbeiten in der Literatur, die sich mit der SHG-Signalerzeugung an Partikeloberflächen beschäftigen. Die erste theoretische Veröffentlichung zur Thematik stammt von Agarwal und Jha [62] und beschäftigt sich mit der Abhängigkeit der Signalstärke von der Partikelgröße. Darin wurde gezeigt, dass die Intensität mit der sechsten Potenz des Partikelradius skaliert, was in späteren theoretischen Arbeiten bestätigt werden konnte [32,34,63]. Ein experimenteller Nachweis für diese Abhängigkeit gelang bis dato noch nicht. Das Signal einzelner Partikeln ist zu gering, um experimentell detektiert werden zu können, so dass eine direkte Messung der Größenabhängigkeit nicht möglich ist. Für eine Berechnung des Signals einer Einzelpartikel aus dem Signal eines Partikelkollektivs ist hingegen die Kenntnis des Streulichtverhaltens für die untersuchte Suspension notwendig, da nur ein bestimmter Winkelbereich von der Detektionsoptik registriert werden kann (siehe Abbildungen 5.24 und 5.25). Martorell untersuchte zum ersten Mal das nichtlineare Streulichtverhalten mittels eines angepassten Rayleigh-Gans-Debye (RGD) Modells [64]. Dieses gilt allgemein für Systeme, in denen der Brechungsindex der Partikeln und des umgebenden Mediums nicht allzu stark voneinander abweichen. Angerer et al. griffen dieses Modell auf und bestätigten experimentell dessen Gültigkeit am Streulichtverhalten von mit MG bedeckten PSK. Eine sehr ausführliche Arbeit über das Signalverhalten stammt von Dadap [34]. Neben der Herleitung der allgemein gültigen Grundgleichung für die auftretenden E-Felder, wird darin die exakte Lösung für Partikeln, deren Durchmesser

deutlich unter der Anregungswellenlänge liegt, hergeleitet und diskutiert. Eine auf das nichtlineare Streulichtverhalten angepasste Mie-Theorie wurde von Pavlyukh et al. hergeleitet [35]. Die Vorgehensweise entspricht dabei exakt der Originalarbeit von Gustav Mie [61], wobei die SHG-Signalerzeugung an der Partikelgrenzfläche zusätzlich berücksichtigt wird. Dieses Modell liefert eine allgemeingültige Beschreibung des nichtlinearen Streulichtverhaltens an sphärischen Partikeln mit beliebigem Brechungsindex.

Zur theoretischen Beschreibung der experimentellen Werte dieser Arbeit wurde das RGD-Modell von Martorell gewählt, da die Voraussetzung für dessen Gültigkeit (Brechungsindex von Partikeln entspricht in etwa dem Brechungsindex des umgebenden Materials) für das betrachtete Modellsystem Polystyrol in Wasser erfüllt ist. Auf eine Umsetzung des Modells von Pavlyukh wurde aufgrund der Komplexität, bei sehr geringem Mehrgewinn an Information, verzichtet. Bei der Betrachtung von Partikeln mit höheren Brechungsindices muss jedoch dieses Modell verwendet werden.

Die Herleitung von Martorell et al. basiert auf den Maxwell Gleichungen, aus denen die Wellengleichung für das frequenzverdoppelte Licht erstellt und anschließend mit Hilfe der Green'schen Funktion gelöst wird. Unter der Annahme, dass das fundamentale Feld innerhalb des streuenden Objekts dem gestreuten Feld im umgebenden Medium entspricht (d. h. die Brechungsindices müssen weitestgehend übereinstimmen), kann das resultierende E-Feld für die Streuung der zweiten Harmonischen über das Probenvolumen analytisch aufintegriert werden. Die Lösung lautet dann wie folgt:

$$E_{2\omega} \propto \frac{R_0}{k_s} \chi_{zzz}^{(2)} \left| E_{\omega}^2 \right| \left[\left(-\sin(2\phi)\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot F_1(\theta) \right) \right] \hat{y} + \left[\cos^2(\phi)\cos^3\left(\frac{\theta}{2}\right) (2F_2(\theta) - F_1(\theta)) + \cos(2\phi)\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) F_1(\theta) \right] \hat{o}.$$
(5.10)

Dabei wird angenommen, dass die radiale Komponente der Hyperpolarisierbarkeit der Grenzflächenmoleküle $\beta_{rrr}^{(2)}$ den Suszeptibilitätstensor ($\chi_{zzz}^{(2)} = \langle \Sigma \beta_{rrr} \rangle$) und damit die SHG dominiert und alle anderen Tensorkomponenten der Partikeloberfläche vernachlässigt werden können. In Gleichung 5.10 entsprechen R_0 dem Partikelradius, ϕ dem Winkel zwischen der Polarisation des Eingangslichts und der Streuebene, θ dem Streuwinkel und die Vektoren \hat{y} und \hat{o} den Einheitsvektoren senkrecht bzw. parallel zur Streuebende. Der Betrag des Streuvektors $k_s = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ berechnet sich aus dem Streuwinkel und der Wellenzahl des erzeugten E-Felds:

$$k_s = 2k_{2\omega}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \tag{5.11}$$

Die Formfaktoren $F_1(\theta)$ und $F_2(\theta)$ ergeben sich zu:

$$F_1(\theta) = \frac{3}{k_s^3 R_0^3} \left[\left(1 - \frac{k_s^2 R_0^2}{3} \right) \sin(k_s R_0) - k_s R_0 \cos(k_s R_0) \right]$$
(5.12)

$$F_2(\theta) = \frac{3}{k_s^3 R_0^3} \left[\left(1 - \frac{k_s^2 R_0^2}{2} \right) \sin\left(k_s R_0\right) - \left(k_s R_0 - \frac{k_s^3 R_0^3}{6} \right) \cos\left(k_s R_0\right) \right].$$
(5.13)

Abbildung 5.15 zeigt die Winkelabhängigkeit des gestreuten SHG-Lichts für s- und ppolarisiertes Eingangslicht, wie sie sich aus der Berechnung mit Gleichung 5.10 ergibt. Darin bestätigt sich, wie zuvor in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wurde, dass sowohl bei s- als $(\phi = 0)$ auch p-polarisiertem $(\phi = \pi)$ Eingangslicht kein s-polarisertes Streulicht erzeugt werden kann, da der erste Summand in Gleichung 5.10 verschwindet.



Abbildung 5.15: Die mit Gleichung 5.10 berechente Winkelabhängigkeit des Streulichts für sund p-polarisertes Eingangslicht für eine Anregungswellenlänge von 800 nm einer Partikelgröße von 1,0 µm und einem Brechungsindex von 1,6.

Abbildung 5.16 zeigt den Vergleich des mit Gleichung 5.10 berechneten Streulichtprofils mit den experimentellen Werten für 1,09 μ m große PSK für s-polarisiertes Eingangslicht. Dabei stimmen die Lage der Extrema zwischen beiden Kurven sehr gut überein. Allerdings fällt das Messsignal an der Lage der Minima nicht wie bei der berechneten Kurve auf den Wert Null ab. Dies ist vermutlich eine Folge der Überlagerung von Streulichtprofilen unterschiedlicher Bereiche innerhalb der Küvette. Diese kann z. B. durch Streuung des SHG-Lichts an den Partikeln vor Austritt aus der Küvette und die Divergenz des Eingangsstrahls verursacht werden. Die Einberechnung der Divergenz liefert bereits eine deutliche Annäherung der Kurven, wie der grau gestrichelte Graph in Abbildung 5.16 zeigt. Allerdings wurde für die Berechnung ein Divergenzwinkel von 6° verwendet, was deutlich über dem tatsächlichen Winkel von etwa 1° liegt. Daher liegt die eigentliche Ursache für diese Beobachtung in der Streuung des anregenden Lichts. Diese führt zu einer teilweisen Depolarisation des Anregungslichts, womit nicht mehr



Abbildung 5.16: Experimentelles und berechnetes Streulichtprofil für 1,09 µm große PSK für s-polarisiertes Eingangslicht und ohne Polarisationsanalyse des Signals.

das gesamte Anregungslicht s-polarisert ist. Es kommt also zu einer Überlagerung von Streulichtprofilen, welche durch Anregung unterschiedlich polariserten Lichtes entsteht. Dennoch zeigt sich, dass das von Martorell für eine Einzelkugel aufgestellte Modell eine recht gute Beschreibung der experimentellen Werte erlaubt.

5.3.3 Einfluss der Partikelgröße

Für die Partikelgröße zeigen sich, entsprechend der theoretischen Beschreibung des nichtlinearen Streulichtverhaltens (siehe Abschnitt 5.3.2), charakteristische Extrema. Dabei findet eine Verbreiterung des Streulichtprofils mit kleiner werdenden Partikeln statt. Dieses Verhalten kann auch experimentell bestätigt werden, wie Abbildung 5.17



Abbildung 5.17: Streulichtprofil für PSK unterschiedlichen Durchmessers für s-polarisiertes Eingangslicht. Die Maxima verschieben sich mit kleineren Partikeln zu größeren Detektionswinkeln.

zeigt. Darin sind die Streulichtprofile für vier unterschiedlich große PSK dargestellt. Neben der Verbreiterung des Profils ist auch eine deutliche Signalverringerung bei kleineren Partikeln zu erkennen. Dieses Ergebnis zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, aus der nichtlinearen Lichtstreuung auch die Partikelgröße in der Suspension zu bestimmen. Die Herausforderung dafür besteht sicherlich in der Entwicklung eines geeigneten Algorithmus zur Invertierung der Messwerte. Allerdings stellt sich die Frage, inwieweit die Entwicklung eines solchen Messverfahrens sinnvoll ist, da neben der, im Vergleich zur linearen Lichtstreuung, viel schwierigeren mathematischen Auswertung die SHG-Messung auch mit deutlich größerem experimentellen Mehraufwand verbunden ist. Gleichzeitig ist kein Mehrgewinn an Information zu erwarten, so dass eine Detektion des SHG-Streulichtprofils zur Partikelgrößenbestimmung nach bisherigem Kenntnisstand nur dann lohnenswert erscheint, wenn daraus gleichzeitig noch andere Informationen über die Oberflächeneigenschaften gewonnen werden können.

5.3.4 Einfluss der Partikelkonzentration

Die Partikelkonzentration ist grundsätzlich ein wichtiger Parameter in der Partikelmesstechnik, insbesondere, wenn eine Messmethode an technisch realen Systemen eingesetzt werden soll. Wie bereits bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Ge-



Abbildung 5.18: Streulichtprofile in Abhängigkeit der Partikelkonzentration für s-polarisiertes (links) und p-polarisiertes (rechts) Eingangslicht. Die Messung wurde an 0,77 µm großen PSK mit adsorbiertem MG durchgeführt.

samtsignals gezeigt wurde (siehe Abschnitt 5.2), steigt die Intensität im Winkelbereich der Detektion zunächst mit steigender Partikelanzahl an und sinkt bei hohen Konzentrationen aufgrund von Streuung des Signals wieder ab. Abbildung 5.18 zeigt die Streulichtprofile in Abhängigkeit der Partikelkonzentration für 0,77 µm große PSK, die diese Beobachtung bestätigten. Die beiden Abbildungen entsprechen den Streulichtprofilen bei s-polarisiertem (links) bzw. p-polarisiertem (rechts) Eingangslicht, wobei das Signal nicht auf die Polarisationsrichtung analysiert wurde. Das Hintergrundmaximum unter 0° ist nicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei geringen Konzentrationen der Verlauf des Profils zunächst mit steigender Konzentration unverändert bleibt. Lediglich die Absolutwerte der Intensitäten steigen. Ab einer Konzentration von etwa 1 $5, \cdot 10^9$ #/ml ist dann ein Verschmieren des Profils zu erkennen und die Signalintensität in Vorwärtsrichtung verringert sich. Bei noch höheren Konzentrationen (ab etwa 1 $2, \cdot 10^{10}$ #/ml) verschwindet allmählich die Intensität im Detektionsbereich von -30° . Eine Integration der dargestellten Intensitäten über diesen Winkelbereich ergibt den gleichen Signalverlauf wie er in Abbildung 5.8a dargestellt ist.

Für hohe Konzentrationen zeigt sich zudem eine starke Signalzunahme in Reflexionsrichtung. Dies bestätigt die Annahme, dass eine Signalabnahme beim Transmissionsaufbau durch die Streuung des Lichtes erklärt werden kann, welche mit steigender Konzentration zunimmt. Für hochkonzentrierte Partikelsysteme ergibt sich also die Möglichkeit den Aufbau zu modifizieren und in Reflexionsrichtung zu messen. In der hier vorgestellten Arbeit wurden solche Messungen jedoch nicht durchgeführt.

5.3.5 Polarisationsabhängigkeit

Neben der Konzentration ist insbesondere die Polarisation des einfallenden bzw. detektierten Lichtes ein wichtiger Einflussparameter bei Streulichtuntersuchungen. In den Anwendungen der SHG-Spektroskopie dieser Arbeit ist die Information, die aus der Polarisation des Signals resultiert, in der Regel nicht von Bedeutung, so dass im Normalfall Messungen ohne Polarisationsanalyse durchgeführt werden, um ein möglichst hohes Signal zu erhalten. Dennoch ist es wichtig, das Streulichtverhalten zu kennen, um die jeweiligen Messungen unter entsprechend optimierten Bedingungen durchführen zu



Abbildung 5.19: Streulichtprofil für 1,09 μ m große PSK bei s-polarisiertem (links) bzw. ppolarisiertem (rechts) Eingangslicht als Funktion des Analysatorwinkels (ϕ) (Partikelanzahlkonzentration: 2,1 · 10⁸ #/ml, MG-Konzentration: 5,0 μ mol/l).

können. Abbildung 5.19 zeigt die Streulichtprofile von 1,09 μ m großen PSK für s- bzw. p-polarisiertes Eingangslicht in Abhängigkeit des Analysatorwinkels ϕ . Dabei entspricht der angegebene Winkel immer dem relativen Winkel zur Streuebene bei s-polarisiertem Eingangslicht bedeutet 0° ebenfalls s-polarisiertes Signal, 90° dagegen p-polarisiertes Signal). Es ist zu erkennen, dass das SHG-typische Streulichtprofil für beide dargestellten Eingangspolarisationen nur in p-Polarisationsrichtung detektiert werden kann. Bei der Detektion von s-polarisiertem SHG-Licht ist dagegen jeweils ein einzelnes Intensitätsmaximum in Transmissionsrichtung zu erkennen, welches entsprechend den theoretischen Überlegungen von oben nicht auftreten dürfte. Dieses Ergebnis bekräftigt die zuvor gewonnene Erkenntnis, dass die beobachteten Streulichtprofile einer Überlagerung von Streulichtprofilen unterschiedlich polarisierter Wellen entsprechen, welche durch Depolarisation des Eingangslichtes aufgrund linearer Lichtstreuung entstehen. Gleichzeitig bestätigt sich auch das Intensitätsverhältnis der sp- zur pp-Anordnung, welches sich aus Gleichung 5.10 für die primären Maxima ergibt.

Die Streulichtuntersuchungen zeigen insgesamt, dass die theoretische Beschreibung des nichtlinearen Streulichtverhaltens von Martorell et al. in den wesentlichen Einflussgrößen gut mit den experimentell beobachteten Werten übereinstimmt. Diskrepanzen zwischen Modell und Experiment sind dabei eine Folge der linearen Lichtstreuung des anregenden Lichtes an den Partikeln.

5.3.6 Einfluss der Küvettenform

Ein interessanter Aspekt für die experimentelle Durchführung von SHG-Experimenten an Kolloiden ist die Wahl der Küvettenform. Aufgrund der Brechung an der Küvetten-



Abbildung 5.20: Schematische Darstellung der Brechung an der Küvettenwand.

wand, verbreitert sich das Streulichtprofil bei der Verwendung rechteckiger Küvetten, wie es in Abbildung 5.20 schematisch aufgezeichnet ist, im Vergleich zu zylindrischen Küvetten. Entsprechend des Snellius'schen Brechungsgesetzes lässt sich die Verbreiterung einfach berechnen:

$$n_1 \sin \psi_1 = n_2 \sin \psi_2 \tag{5.14}$$

In Abbildung 5.21 ist das Streulichtprofil für die gleiche Suspension, welche in unterschiedlichen Küvetten gemessen wurde, dargestellt. In der linken Abbildung sind die Messwerte zu sehen, während in der rechten Abbildung die Winkel für die Messung in der rechteckigen Küvette über Gleichung 5.14 zurückgerechnet wurden. Es lässt sich so-



Abbildung 5.21: Das nichtlineare Streulichtprofil der gleichen Suspension, gemessen in einer zylindrischen Küvette mit 3 mm optischer Weglänge und einer rechteckigen Küvette mit 5 mm optischer Weglänge. Die beobachtete Verbreiterung des Verlaufs in der rechteckigen Küvette aufgrund der Brechung (links) kann über das Snellius'sche Brechungsgesetz zurückgerechnet werden (rechts).

mit zeigen, dass das Winkelprofil unter Berücksichtigung der Brechung übereinstimmt. Das Ergebnis zeigt, dass bei einer Messung an sehr kleinen Partikeln und damit sehr großem Streuwinkel des Signals eine runde einer rechteckigen Küvette vorzuziehen ist, um eine zusätzliche Verbreiterung des Streulichtprofils zu vermeiden und möglichst viel Intensität des SHG-Signals über die Kollimationslinse des Transmissionsaufbaus "einzufangen".

5.4 Einfluss der Probenpositionierung

Die Probenfokussierung spielt eine sehr wichtige Rolle in der Durchführung der Versuche. Dabei hat nicht nur die Fokussierung des Laserstrahls, sondern insbesondere auch die Justage der Detektionsoptiken und die Wahl der Küvette, einen starken Einfluss auf die optimale Positionierung. Abbildung 5.22 zeigt das SHG-Signal zweier Küvetten mit unterschiedlicher optischer Weglänge beim Verfahren entlang der Ausbreitungsrichtung mittels der automatisierten Justiereinheit. Darin entspricht die aufgetragene Position dem Verschiebeweg der Küvettenmitte relativ zu einem durch einen Endschalter der Justiereinheit festgelegten Startpunkt. Die Verschiebung erfolgt entgegen der Ausbreitungsrichtung des Lasers. Somit stammt das leicht höhere Maximum in der Abbildung



Abbildung 5.22: Signal einer 2 mm und einer 10 mm Küvette, ohne Inhalt.

von der Küvettenwand, welche näher zur Fokussierlinse steht. Das aufgetragene Signal stammt allein von den Küvettenwänden. Um diesen Verlauf theoretisch zu beschreiben, wurde der exakte Verlauf des fokussierten Laserstrahls unter Berücksichtigung der Brechung an den Küvettenwänden und der Reflexion an den Oberflächen über den Matrixformalismus, für eine bestimmte Küvettenposition, berechnet. Unter der Annahme einer nicht verschwindenden Hyperpolarisierbarkeit sowohl für die Küvettenwand als auch für das Glasvolumen kann daraus die Intensität des resultierenden frequenzverdoppelten Lichts berechnet werden. Wird dieses Vorgehen für die unterschiedlichen Küvettenpositionen wiederholt, so ergibt sich die in der Abbildung dargestellte durchgezogene Linie. Bei der Berechnung zeigte sich, dass eine gute Beschreibung des Signalverlaufs für alle (insgesamt sieben verschiedene) verwendeten Küvetten nur möglich ist, wenn auch die Glaswand selbst einen Beitrag zum Signal liefert. Die Ursache hierfür ist nicht ganz klar,



Abbildung 5.23: Signal einer 2 mm und einer 10 mm Küvette, mit 0,77 μ m großen PSK und adsorbiertem MG bei einer Anzahlkonzentration von $1 \cdot 10^8 \#/ml$.

da das Glas laut Herstellerangaben optisch vollständig transparent ist. Die dargestellte Messung verdeutlicht aber, dass unabhängig von der Ursache dadurch bereits ein relativ hohes Hintergrundsignal entsteht, welches in der Größenordnung von Messsignalen zu untersuchender Proben liegen kann (z. B. bei der Potentialmessung sehr kleiner Partikeln). Bei der Justage, insbesondere von dünnen Küvetten, ist daher darauf zu achten, dass sich der Fokus wirklich im Probeninneren und nicht in der Küvettenwand befindet.

Abbildung 5.23 zeigt den Verlauf des Signals einer Modellprobe (PSK mit adsorbiertem MG) als Funktion der Küvettenposition in den zuvor betrachteten Küvetten. Eine Berechnung des theoretischen Verlaufs erfolgt analog der vorherigen Berechnung, wobei aufgrund der großen Signalunterschiede, die Hyperpolarisierbarkeiten der Küvette vernachlässigt und stattdessen nur eine mittlere Hyperpolarisierbarkeit der Partikeln angenommen wurde. Zusätzlich wurde das Streulichtprofil der Partikeln (siehe z. B. Abbildung 5.16) derart berücksichtigt, dass nur der Anteil des erzeugten Lichts, welcher auf die erste Kollimationslinse trifft, in die Berechnung mit eingeht (Berechnung 1). Für die 2 mm Küvette kann auf diese Weise eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht werden. Bei der breiten Küvette fällt das Messsignal dagegen deutlich flacher ab als die berechnete Kurve. Diese Beobachtung lässt sich auf die Justage der Detektionsoptiken zurückführen. Aufgrund des unterschiedlichen Kollimationsverhaltens der Detektionslinsen gegenüber den unterschiedlichen Einfallswinkeln wird, je nach Position der Küvette relativ zur Detektionsoptik, nur ein gewisser Anteil des Signals in den Monochromator fokussiert und anschließend vom Photomultiplier detektiert. Abbildung 5.24 zeigt den "optimalen" Fall einer Küvette, die im Brennpunkt der ersten Kollimationslinse (f = 50 mm) positioniert ist. In Abbildung 5.25 ist dagegen der Fall aufgezeichnet, wenn sich die Küvette entweder "zu nah" oder "zu weit" von der Detektionsoptik befindet. Wird dieser Strahlenverlauf in der Berechnung berücksichtigt (Berechnung 2), so ergibt sich der in der Abbildung gestrichelt eingezeichnete Verlauf, der deutlich besser mit den Messwerten übereinstimmt.



Abbildung 5.24: Strahlenverlauf bei "optimaler" Justage der Detektionsoptik.

Diese Messung zeigt, dass eine Detektionseinheit, welche mit der Probenjustierung mitgeführt werden kann, äußerst sinnvoll ist, um optimale Signalstärken unabhängig von der Küvettenart- oder Position garantieren zu können. Eine solche Einheit, basierend auf Faseroptiken, befindet sich derzeit im Aufbau.



Abbildung 5.25: Ist die Detektionsoptik zu nah an der Küvette positioniert, wird das SHG-Licht nicht ausreichend in den Monochromator fokussiert (links). Bei zu großem Abstand zwischen Küvette und Detektionsoptik, wird das SHG-Licht "zu früh" fokussiert (rechts). In beiden Fällen tritt nur ein Bruchteil des Gesamtsignals in den Monochromator und wird somit vom Photomultiplier detektiert.

Für das bestehende Setup hat es sich etabliert, zunächst eine Kurve der Signalintensität der Probe über der Küvettenposition parallel zur Laserausbreitungsrichtung aufzunehmen, um so die Position der optimalen Signalstärke zu finden. Diese wird anschließend für die eigentliche Messung angefahren und während einer Messreihe nicht mehr verändert, um eine Vergleichbarkeit der Messwerte unterschiedlicher Proben zu gewährleisten.

Zum Abschluss dieses Kapitels lässt sich festhalten, dass die Signalstärke, die letztendlich vom Detektor registriert wird, von sehr vielen Einflussparametern abhängt. Neben Eigenschaften der Probe, wie die Beschaffenheit der Partikeloberfläche, die Partikelgröße oder aber die -konzentration, sind auch Einstellungen des Spektrometers zu beachten. Insbesondere die Art und die Position der verwendeten Küvette kann die Qualität der Messung deutlich beeinflussen und muss daher sorgfältig ausgewählt bzw. bestimmt werden.

Kapitel 6

Adsorptionsmessungen

In den vorangehenden Kapiteln dieser Arbeit wurden verschiedene SHG-Messungen an PSK mit adsorbiertem MG (siehe z.B. Kapitel 5.2 oder 5.3) vorgestellt, da es sich um ein ideales Modellsystem handelt, welches aus monodispersen, kugelförmigen Partikeln und einem Farbstoff mit großer Hyperpolarisierbarkeit besteht. Dabei sind die adsorbierten MG-Moleküle auf der Partikeloberfläche für die Erzeugung der hohen SHG-Signale verantwortlich. Je mehr Moleküle sich auf der Partikeloberfläche befinden, desto stärker wird das erzeugte SHG-Signal, wie es Abbildung 6.1 schematisch verdeutlicht. Eine genaue Beschreibung des Farbstoffs und seiner optischen Eigenschaften befindet sich im Anhang A.2. Das Signal hängt direkt von der Anzahl der Grenzflächenmolekü-le ab (siehe Gleichung 3.9 in Abschnitt 3.2) und kann somit dazu verwendet werden, den Adsorptionsprozess zu untersuchen. In diesem Kapitel soll das Potential der SHG-



Abbildung 6.1: Das Prinzip der Adsorptionsmessung mittels SHG: Die gesamte nichtlineare Suszeptibilität der Partikeln und damit das von den Partikeln erzeugte SHG-Signal steigen mit wachsender Anzahl an adsorbierten Farbstoffmolekülen.

Spektroskopie bezüglich dieser Anwendung anhand des gleichen Modellsystems untersucht werden. Dazu wird der Einfluss verschiedener experimenteller Parameter (z. B. die Wahl der Probenzelle, der Partikelkonzentration und -ladung, der Ionenstärke sowie der Temperatur) auf die Durchführung der Messung und auf den Einfluss der Adsorption diskutiert. Am Ende des Kapitels werden abschließend die Einschränkungen in der Anwendbarkeit der SHG-Methode für Adsorptionsmessungen an Partikelsystemen aufgezeigt.
6.1 Die Langmuir Isotherme

In Abbildung 6.4 (rechts) ist die Adsorptionsisotherme der Adsorption von Malachitgrünoxalat (MG-Ox) auf 1,09 µm großen PSK dargestellt. Diese wurde einmal mit SHG und einmal über die Zentrifugenmethode gemessen (siehe Abschnitt 6.2). Wang et al. konnten zeigen, dass sich der beobachtete Verlauf über ein angepasstes Langmuir Modell gut beschreiben lässt [17]. Das klassische Langmuir Modell, welches für die Adsorption in der Gasphase entwickelt wurde, betrachtet die adsorbierende Oberfläche als ein Gitter aus einer diskreten Anzahl freier Adsorptionsplätze [65]. Die Adsorption wird dann als eine Reaktion der zu adsorbierenden Moleküle M mit den freien Oberflächenplätzen FP zu den belegten Oberflächenplätzen BP (siehe Gleichung 6.1) beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Adsorption ist k_a und für die Desorption k_d . Dieser Betrachtung liegen verschiedene Annahmen zu Grunde. Erstens ist die Adsorptionsenergie für die gesamte Oberfläche gleich und verändert sich auch nicht, wenn bereits Moleküle adsorbiert sind - insbesondere eine Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle mit den freien Molekülen ist dadurch ausgeschlossen. Zweitens wird die Aktivität des Adsorptivs mit dessen Konzentration bzw. Partialdruck gleichgesetzt. Trotz dieser Vereinfachungen hat sich die Verwendung des Modells zur quantitativen Beschreibung der Belegung in Adsorptionsvorgängen, die zu einer monomolekularen Schicht führen, etabliert und in vielen Anwendungen als richtig erwiesen [66, 67].

$$M + FP \xrightarrow{k_a} BP \tag{6.1}$$

Die Gesamtkinetik des Prozesses aus Gleichung 6.1 ergibt sich in der Gasphase zu:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a p_a (1 - \Theta) - k_d \Theta, \qquad (6.2)$$

mit der Bedeckung Θ und dem Partialdruck p_a des Adsorptivs. Für die Anwendung in der Flüssigphase muss der Partialdruck durch das Konzentrationsverhältnis von Adsorptiv und Flüssigkeit ersetzt werden:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a \frac{C_M - N}{C_L} (1 - \Theta) - k_d \Theta, \qquad (6.3)$$

wobei C_M und C_L für die Konzentrationen von Adsorptiv und Lösemittel stehen, N für die Anzahlkonzentration der adsorbierten Moleküle und N_{max} für die maximale Anzahl(konzentration) an freien Plätzen. Die Differenz $C_M - N$ entspricht demnach der Gleichgewichtskonzentration der Adsorptivmoleküle in der Flüssigkeit. Im thermodynamischen Gleichgewicht (dN/dt = 0) ist die Bedeckung Θ somit eindeutig bestimmt:

$$\Theta = \frac{k_a C_M - N}{k_b C_L} (1 - \Theta).$$
(6.4)

Besteht die Umgebung aus einem unendlichen Reservoir von Adsorptivmolekülen, so dass effektiv keine Konzentrationsabnahme des Adsorptivs in der Lösung stattfindet, kann N im Zähler von Gleichung 6.3, bzw. 6.4 vernachlässigt werden. C_M entspricht dann der Adsorptivkonzentration im Reservoir und die klassische Langmuir-Isotherme für die Gasphase kann auch für die Flüssigkeit angewendet werden, wobei der Partialdruck des Adsorptivs durch das Konzentrationsverhältnis C_M/C_L ersetzt wird. Die resultierende Gleichung für die Bedeckung im thermodynamischen Gleichgewicht lautet damit:

$$\Theta = \frac{N}{N_{max}} = \frac{K\gamma}{1 + K\gamma}, \qquad \text{mit}: \quad \gamma = \frac{C_M}{C_L} \quad \text{und} \quad K = \frac{k_a}{k_d}, \tag{6.5}$$

mit dem Konzentrationsverhältnis γ und der Gleichgewichtskonstanten *K*. Die Adsorptivkonzentration in der Lösung ändert sich in diesem Fall nicht durch die Adsorption der Moleküle, da die Konzentration aus dem Reservoir ausgeglichen wird. Eine solche Beschreibung ist also nur dann anwenbar, wenn entweder die Adsorptivkonzentration in der Lösung im Adsorptionsgleichgewicht bekannt ist, tatsächlich ein unendliches Reservoir vorliegt (z.B. bei der Chromatographie) oder aufgrund der vergleichsweise geringen Oberfläche die Konzentrationsabnahme an Adsorptivmolekülen in der Umgebung vernachlässigt werden kann (z.B. bei der Adsorption an ebenen Oberflächen). Bei der Betrachtung von Suspensionen reicht diese Beschreibung hingegen nicht aus, da mehr Oberfläche im System vorhanden ist und somit durchaus eine signifikante Konzentrationsabnahme der Moleküle im Lösungsmittel stattfindet. In diesem Fall ergibt sich die Adsorptivkonzentration und den adsorbierten Molekülen, so dass Gleichung 6.4 exakt gelöst werden muss:

$$\Theta = \frac{N}{N_{max}} = \frac{(C + N_{max} + C_L/K) - \sqrt{(C + N_{max} + C_L/K)^2 - 4CN_{max}}}{2N_{max}}.$$
 (6.6)

Darin ist *C* die Anfangskonzentration der Adsorptivmoleküle in der Lösung vor der Adsorption. Abbildung 6.2 zeigt den Verlauf der Bedeckung als Funktion dieser Konzentration nach Gleichung 6.6 exemplarisch für unterschiedliche Werte für N_{max} und *K* und sonst gleichbleibenden Bedingungen. Die Gültigkeit dieser Gleichung für die Beschreibung der Adsorption von MG auf PSK wurde inzwischen in verschiedenen Arbeiten bestätigt [19–21,23,24].

Entsprechend Gleichung 3.9 ist die Intensität des SHG-Signals proportional zum Quadrat der Anzahl an Grenzflächenmolekülen. Damit kann die Bedeckung direkt durch die Intensität ausgedrückt werden:

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}^{max}} = \left(\frac{N}{N_{max}}\right)^2 \qquad \Longrightarrow \qquad \Theta = \frac{N}{N_{max}} = \frac{E_{2\omega}}{E_{2\omega}^{max}} = \sqrt{\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}^{max}}}.$$
 (6.7)

Diese Bedingung gilt streng genommen nur, wenn sämtliche Moleküle auf der Oberfläche gleich orientiert sind, da unterschiedlich ausgerichtete Moleküle aufgrund der Tensoreigenschaft der Hyperpolarisierbarkeit zu unterschiedlichen Signalen führen. Bei der



Abbildung 6.2: Der Verlauf für die Bedeckung nach Gleichung 6.6 für unterschiedliche Werte von N_{max} (links, für $K = 5 \cdot 10^7$) und K (rechts, für $N_{max} = 1 \mu \text{mol/l}$).

Untersuchung von Partikelsystemen wird jedoch immer ein gemittelter Wert über die gesamte Oberfläche aller sich im Messvolumen befindenden Partikeln und damit eine gemittelte Anzahl und eine gemittelte Orientierung an Oberflächenmolekülen gemessen. Somit gilt in diesem Fall Gleichung 6.6 allgemein und die normierte Intensität wird ein direktes Maß für die Bedeckung. Wird die Quadratwurzel der normierten Intensität über der Farbstoffkonzentration aufgetragen, so können die Werte für die Anzahl der adsorbierten Moleküle bei maximaler Bedeckung N_{max} und die Gleichgewichtskonstante der Adsorption *K* durch ein Anpassen der Gleichung 6.6 an die Werte bestimmt werden. Aus letzterer lässt sich mit Hilfe der allgemeinen Gaskonstanten R_G und der Temperatur *T* die freie Adsorptionsenthalpie ΔG° berechnen:

$$\Delta G^{\rm o} = -R_G T \ln K. \tag{6.8}$$

Sämtliche Werte für N_{max} , K und ΔG^{o} , welche für die im Folgenden dargestellten Messungen ermittelt wurden, sind in einer Tabelle im Anhang A.4 zusammengefasst.

6.2 Anwendbarkeit der SHG-Methode

Um die Gültigkeit von Gleichung 6.7 zu überprüfen, wurde eine Adsorptionsisotherme von MG-Ox auf 1,09 µm großen PSK über die Zentrifugenmethode gemessen und anschließend mit dem Signalverlauf eines SHG-Experiments verglichen. Bei der Zentrifugenmethode werden Suspensionen mit gleicher Partikel-, aber unterschiedlicher Farbstoffkonzentration hergestellt. Anschließend werden die Partikeln abzentrifugiert und das Absorptionsspektrum der überstehenden Lösungen relativ zu dem von Lösungen mit den ursprünglichen Farbstoffkonzentration im UV-Vis Spektrometer gemessen. Das resultierende Differenzspektrum entspricht damit dem Spektrum der Farbstoffmoleküle, welche auf den Partikeln adsorbieren und damit beim Abzentrifugieren aus der Lösung entfernt werden. Durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten bei einer ausgewählten Wellenlänge kann dann die Konzentration der "fehlenden" Moleküle ermittelt werden, wenn die lineare Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Farbstoffkonzentration bei dieser Wellenlänge bekannt ist. Diese kann durch Messen der Absorptionsspektren der reinen Farbstofflösungen bekannter Konzentration ermittelt werden.



Abbildung 6.3: Die Differenz der Absorptionsspektren der nach dem Zentrifugieren überstehenden Farbstofflösungen (von ursprünglichen Suspension 1,09 μ m großen PSK) und der entsprechenden reinen Farbstofflösungen. Der Absorptionskoeffizient wurde im Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge von 617 nm bestimmt.

Für den Zentrifugenversuch wurden Suspensionen mit einer Partikelkonzentration von 1,30 g/l (entspricht $1,8\cdot10^9 \text{ #/ml}$) bei MG-Ox-Konzentrationen von 0 bis $15 \mu \text{mol/l}$, sowie reine Farbstofflösungen mit den gleichen Konzentrationen hergestellt. Der pH-Wert der Lösungen war nicht angepasst und somit durch den natürlichen pH von 6,3 bis 5,0 der jeweiligen MG-Lösung definiert. Als Zentrifuge kam eine *Eppendorf Centrifuge* 5415C und als UV-Spektrometer ein *Varian Cary 100 Scan* zum Einsatz. Die in Quarz-küvetten mit 10 mm optischer Weglänge gemessenen Differenzspektren sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Zur Bestimmung der Konzentration wurde der Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von 617 nm ermittelt und über eine zuvor bestimmte Kalibrierkurve in die entsprechende Farbstoffkonzentration umgerechnet. Der resultierende Verlauf für die Bedeckung ist in Abbildung 6.4 dargestellt, wobei in der linken Abbildung die auf die Partikeloberfläche bezogene Gesamtkonzentration an MG-Ox, in der rechten Abbildung dagegen die ebenfalls auf die Partikeloberfläche bezogene ist.

Für das SHG-Experiment wurden Suspensionen mit einer Partikelkonzentration von 0,36 g/l (entspricht 5,0 \cdot 10⁸ #/ml) bei MG-Ox-Konzentrationen von 0 bis 8 µmol/l herge-



Abbildung 6.4: Die Bedeckung als Funktion der Gesamtkonzentration an MG-Ox (links) für die Adsorption auf 1,09 µm großen PSK bei einer Temperatur von 21 °C, gemessen über SHG (schwarze Kreise) und die Zentrifugenmethode (graue Quadrate). Die durchgezogene Linie entspricht einer Berechnung mit Gleichung 6.6. Die rechte Abbildung zeigt die resultierende Adsorptionsisotherme, also die Bedeckung als Funktion der Gleichgewichtskonzentration an MG-Ox.

stellt. Die Messung erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 850 nm in Glasküvetten mit 2 mm optischer Weglänge. Die Quadratwurzel des auf die maximale Intensität normierten SHG-Signals entspricht nach Gleichung 6.7 der Bedeckung und ist ebenfalls in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Auftragung zeigt, dass die Bedeckung für beide Messmethoden identisch ist, was die Gültigkeit von Gleichung 6.7 bestätigt. Gleichzeitig zeigt die Berechnung mit Gleichung 6.6 eine gute Übereinstimmung des angepassten Langmuir-Modells mit den experimentellen Werten der Bedeckung. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle bei maximaler Bedeckung ergibt sich aus der Approximationsrechnung für beide Messungen identisch zu $(3,8\pm0,2)\cdot10^5 \#/\mu m^2$ (UV-Vis) bzw. $(3,8\pm0,4)\cdot10^5 \#/\mu m^2$ (SHG). Die Werte für *K* und damit ΔG° lassen sich dagegen aufgrund der unterschiedlichen Partikelkonzentrationen nicht miteinander vergleichen (siehe Abschnitt 6.4).

6.3 Wahl der Probenzelle

Alle bisher vorgestellten SHG-Messungen an Partikelsuspensionen wurden in Küvetten durchgeführt. Diese Art der Messung weist allerdings verschiedene Nachteile auf. So sind die Küvettenwände selbst Grenzflächen und somit Ursprung eines SHG-Signals (siehe Abschnitt 5.4). Weiterhin kann es aufgrund des hohen Energieeintrags, insbesondere bei länger dauernden Messungen, zur Erwärmung der Suspension und/oder zur laserinduzierten Veränderung der Partikeln kommen [68]. Absorbieren die Partikeln oder das Lösungsmittel Licht der Anregungswellenlänge, so tritt dieser Effekt noch verstärkt auf. In diesem Fall wurde häufig auch das Festbrennen von Partikeln auf der vorderen Küvettenwand beobachtet, was in aller Regel sogar zur Beschädigung der Küvette führte. Außerdem verursacht bei Suspensionen größerer Partikeln Sedimentation eine Veränderung der Partikelkonzentration im Messvolumen während der Messung. Um all diesen Nachteilen aus dem Weg zu gehen, wurde eine Freistrahldurchflussmesszelle (DFM) aufgebaut (siehe Abschnitt 4.9). Im Folgenden sollen nun die Vorteile und die Einschränkungen von Adsorptionsmessungen in dieser Probenzelle im Vergleich zu Messungen in der Küvette dargestellt werden.

6.3.1 Messungen in der Durchflussmesszelle

Abbildung 6.5 zeigt das Ergebnis einer Adsorptionsmessung im ersten Aufbau einer Freistrahldurchflussmesszelle mit einer Kreiselpumpe. Dazu wurden 50 ml einer Partikelsuspension von im Durchmesser 0,77 μ m großen PSK bei einer Partikelkonzentration von 8,0 · 10⁸ #/ml im Kreis gepumpt und in festen Zeitschritten MG-Ox über die computergesteuerte Dosiereinheit hinzu gegeben. Im Gegensatz zu der zuvor gezeig-



Abbildung 6.5: Adsorptionsmessung von MG-Ox auf 0,77 μ m großen PSK (pH=4, Konzentration 8,0 \cdot 10⁸ #/ml) in der DFM mit Kreiselpumpe. Aufgrund von Agglomeration kommt es zu einem Signalabfall (schwarze Kreise). Eine Korrektur der Werte (graue Quadrate) führt aber wieder zum Langmuir-Verhalten (durchgezogene Linie).

ten Messung in einer Küvette (Abbildung 6.4), ist hier ein Rückgang des Signals bei höheren Farbstoffkonzentrationen zu beobachten. Dieser ist dabei auf Agglomeration der Partikeln aufgrund der hohen Scherkräfte in der Pumpe zurückzuführen, was durch ein Aufschwimmen sichtbarer Agglomerate am Ende des Versuchs beobachtet werden kann. Mehrere Versuche zeigten, dass dieser Signalrückgang bei konstanten Bedingungen (keine weitere Zugabe von Farbstoff) linear in der Zeit t ist und sich somit mathematisch beschreiben lässt:

$$I_{gem} = I_{korr} - \alpha \cdot t \cdot I_{korr} = I_{korr} (1 - \alpha \cdot t).$$
(6.9)

Durch Wahl eines geeigneten Parameters α kann also die "tatsächliche" Intensität I_{korr} aus der gemessenen Intensität I_{gem} berechnet werden. Ein auf diese Weise korrigierter Verlauf ist ebenfalls in Abbildung 6.5 dargestellt, wobei α als ein zusätzlicher Parameter in der Gleichung zu 0,12 %/s bestimmt wurde. Die durchgezogene Linie entspricht der Langmuirberechnung nach Gleichung 6.6. Der im Vergleich zu der zuvor ermittelten maximalen Bedeckung geringere Wert von $(3, 0 \pm 0, 8) \cdot 10^5$ Ionen/µm² ist auf den veränderten pH-Wert der Suspension zurückzuführen, wie in Abschnitt 6.7 gezeigt wird.

Neben dieser mathematischen Korrektur gelang es durch verschiedene Veränderungen bei der Durchführung der Messung, eine Verringerung des beobachteten Signalabfalls zu erreichen und dadurch kleinere Werte für α bis zu 0,045%/s zu bekommen. Dazu wurden die Partikeln vor und während des Versuches gekühlt, ein Ultraschalldispergierer während der Messung und unterschiedliche Pumpen verwendet, sowie die Messzeiten verkürzt.

Eine wirklich nennenswerte Verbesserung gelang jedoch erst durch den Einsatz eines neuen Aufbaus, in dem die Suspension über eine Schlauchpumpe in ein Reservoir über dem Laserstrahl gepumpt wird, und die Erzeugung des Freistrahls durch das schwerkraftbedingte Auslaufen der Suspension über ein Edelstahlrohr erfolgt (siehe Abschnitt 4.9). In Abbildung 6.6 ist der zeitliche Verlauf des SHG-Signals als Beispiel einer Ad-



Abbildung 6.6: Das Signalverhalten bei einer Adsorptionsmessung in der DFM am Beispiel der Adsorption von MG·HCl auf 0,77 µm großen PSK. Die gestrichelten Linien zeigen den Zeitpunkt der Farbstoffzugabe. Bei vollständig bedeckten Partikeln und unveränderten Bedingungen fällt das Signal mit der Zeit linear ab.

sorptionsmessung von Malachitgrünhydrochlorid (MG·HCl) auf 0,77µm großen PSK in dieser DFM dargestellt (für ein Suspensionsvolumen von 50 ml). Die gestrichelten Linien indizieren dabei den Zeitpunkt der MG-Zugabe zur Suspension über die computergesteuerte Dosiereinheit. Abbildung 6.7a zeigt einen Ausschnitt dieses Verlaufs zwischen zwei MG-Zugaben (bei 125 s und 150 s). Kurze Zeit nach der Farbstoffzugabe ist ein schwankender Signalanstieg zu beobachten, welcher nach etwa 9 s in ein konstantes Signal übergeht. Dabei sind die unterschiedlichen Signalstärken zwischen zwei Zugabezeitpunkten auf den Verlauf der Durchmischung in der Suspension zurückzuführen. Erst wenn der Farbstoff in der Suspension homogen verteilt ist und sich der Adsorptionsprozess in seinem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist ein konstantes Signal zu beobachten. Die Durchmischung erfolgt dabei durch einen Magnetrührer, der die Suspension im Reservoir kontinuierlich rührt, sowie durch das Umpumpen der Suspension. Für die Auswertung dürfen somit nur die Messwerte ab dem Zeitpunkt konstanter Signale berücksichtigt werden. Dieser hängt insbesondere vom Volumen der Suspension und dem Zugabevolumen des MGs ab. Der resultierende Verlauf ist in Abbildung 6.7b



Abbildung 6.7: a) Der Ausschnitt aus Abbildung 6.6 zwischen 125 und 150 s verdeutlicht das Signalverhalten aufgrund der Vermischung: Kurze Zeit nach der Farbstoffzugabe ist ein starker Signalanstieg zu beobachten, welcher wieder leicht abfällt und sich auf einen konstanten Wert einpendelt. b) Der aus der Messung resultierende Verlauf der Bedeckung.

dargestellt. Das zuvor beobachtete Abfallen des Signals bei hohen Farbstoffkonzentrationen ist hier nicht mehr zu beobachten. Diese Feststellung gilt allerdings nur auf kurzen Zeitskalen, wie Abbildung 6.6 verdeutlicht. Dort ist, nach Beendigung der eigentlichen Messung, zusätzlich das Signal der Endprobe bei konstanten Bedingungen (keine weitere MG-Zugabe) dargestellt. Ein Signalabfall kann beobachtet werden, welcher eindeutig auf die verringerte Stabilität der Suspension zurückzuführen ist – die Adsorption des kationischen MGs führt zu einer Kompensation der negativen Partikeloberflächenladung und damit zu einer Verringerung der Suspensionsstabilität. Bei der ursprünglichen (stabilen) Suspension zeigt ein identischer Versuch dagegen einen konstanten Signalverlauf. Dieses Agglomerationsverhalten ist auch in den Küvettenversuchen zu beobachten, allerdings erst bei höheren Farbstoffkonzentrationen. Vermutlich führt in den DFM-Versuchen das Zusammenspiel aus Ladungskompensation und Partikelbewegung zu einer "beschleunigten" Agglomeration der Partikeln.

Insgesamt zeigt diese Messung, dass auch der neue Aufbau der DFM nicht frei von Einschränkungen ist, da auch hier ein Abfallen des Signals beobachtet werden kann. Dennoch sind verlässliche und reproduzierbare Messungen unter Beachtung gewisser Randbedingungen möglich. Abbildung 6.8 zeigt beispielsweise Messkurven, die an unter-



Abbildung 6.8: Die Bedeckung bei der Adsorption von MG·HCl auf 0,54 µm großen PSK als Funktion der Farbstoffgesamtkonzentration, gemessen an verschiedenen Tagen, zeigen die Reproduzierbarkeit der Messung.

schiedlichen Tagen, nach mehrmaligem Auf- und Abbauen der DFM, unter sonst identischen Bedingnungen, durchgeführt wurden. Die ermittelte Bedeckung von MG·HCl auf 0,54 µm großen PSK stimmt für die drei Versuche nahezu perfekt überein.

6.3.2 Vergleich von Küvetten- und Durchflussmessungen

Abbildung 6.9 zeigt den Signalverlauf zweier Adsorptionsmessungen von MG-Ox an 1,09 µm großen PSK, welche einmal in der Küvette und einmal in der DFM durchgeführt wurden. Wie gut zu erkennen ist, stimmen die Messkurven der unterschiedlichen Messmethoden erwartungsgemäß überein. Hierzu sollte erwähnt werden, dass ein Zeitraum von drei Jahren zwischen der Durchführung der beiden Messungen lag, was neben der Übereinstimmung der Ergebnisse auch die Reproduzierbarkeit der Versuche hervorhebt. Gleichzeitig wird deutlich, dass die Messung in der DFM bei deutlich geringerem experimentellen Aufwand, durch die höhere Anzahl an Messpunkten, viel besser aufgelöste Resultate liefert. Eine Adsorptionsmessung in Küvetten, wie sie hier dargestellt ist, dauert mit der Probenvorbereitung und der anschließenden Reinigung der Probenbehälter mehrere Stunden. Dabei führen Dosierungenauigkeiten bei der Probenherstellung sowie Verunreinigungen in den Probenbehältern immer zu Messwerten, die stark vom eigentlichen Signalverlauf abweichen. Eine Messung in der DFM kann dagegen in etwa einer halben Stunde (inklusive Probenvorbereitung und Reinigung der Zelle) durchgeführt werden. Die ermittelten Signalverläufe haben mehr Messpunkte und sind kontinuierlich, da an der gleichen Probe gemessen wird. Allerdings ist auf die richtige Durchführung der Versuche zu achten. So muss gewährleistet sein, dass die Messdauer nicht zu hoch wird, um die Signalabnahme aufgrund von Partikelagglomerationen zu



Abbildung 6.9: Messkurven der Adsorption von MG-Ox auf 1,09 µm großen PSK (Anzahlkonzentration $5,0 \cdot 10^8 \text{ #/ml}$), gemessen in der DFM und in einer Küvette mit 2 mm optischer Weglänge. Die aufgetragene MG-Konzentration entspricht der Gesamtkonzentration in der Suspension.

vermeiden. Für die Adsorptionsmessungen von MG auf PS hat sich gezeigt, dass die Gesamtmessdauer des Versuches unter 3 Minuten liegen sollte, um die beobachtete Signalabnahme unter 10% zu halten. Dadurch ist gleichzeitig die maximale Anzahl an Messpunkten festgelegt, da eine vollständige Durchmischung der Suspension mit dem Farbstoff zwischen zwei MG-Zugaben garantiert sein muss. Zudem darf die Gesamtzugabemenge an MG nicht zu groß werden (< 5% des Suspensionsvolumens), um eine Veränderung des Messsignals aufgrund von Partikelkonzentrationsveränderungen ausschließen zu können. Insgesamt ist daher, bei ausreichend vorhandener Probenmenge – das Suspensionsmindestvolumen für ein kontinuierliches Betreiben der DFM liegt bei 30 ml – eine Messung in der DFM vorzuziehen. Nur bei geringen oder sehr teuren Proben sowie bei Langzeitmessungen empfiehlt sich eine Messung in der Küvette. Alle in diesem Kapitel folgenden Messungen zur Adsorption wurden ausschließlich in der DFM durchgeführt.

6.4 Einfluss der Partikelkonzentration

In Abschnitt 5.2 wurde der Einfluss der Partikelkonzentration auf SHG-Messungen untersucht. Hier soll nun der Einfluss der Partikelkonzentration auf die Durchführung und insbesondere auf die Auswertung und Interpretation der Signale bei Adsorptionsmessungen betrachtet werden. Gleichung 6.6 beschreibt das Verhalten der Bedeckung als Funktion der Adsorptivkonzentration. Die darin auftretenden Größen C_M , N_{max} und C_L sind Absolutgrößen, d. h. auf die gesamte Suspension bezogene Mengen. Bei einer Vergrößerung der Partikelkonzentration erhöht sich somit N_{max} , da mehr Partikeln mehr Farbstoffmoleküle aus der Suspension adsorbieren. Das führt dazu, dass eine vollständige Bedeckung der Partikeloberflächen erst bei höheren MG-Konzentrationen beobachtet wird. In Abbildung 6.10 sind die entsprechenden Verläufe für die Adsorption von



Abbildung 6.10: Die gemessene Bedeckung für unterschiedliche Partikelkonzentrationen. (links) Adsorption von MG·HCl auf 0,77 µm großen PSK, (rechts) Adsorption von MG-Ox auf 1,09 µm großen PSK. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Berechnungen nach Gleichung 6.6. Die maximale molekulare Bedeckung pro Oberfläche ist jeweils konstant ($N_{max} = (4,4\pm0,5)\cdot10^5 \#/\mu\text{m}^2$ bzw. $(1,5\pm0,4)\cdot10^5 \#/\mu\text{m}^2$).

MG·HCl auf 0,77 µm großen PSK und von MG-Ox auf 1,09 µm großen PSK für verschiedene Partikelkonzentrationen dargestellt, die genau dieses Verhalten bestätigen.

Wird alternativ die Bedeckung über der Anzahl der adsorbierten Moleküle pro Partikeloberfläche aufgetragen, lässt sich Gleichung 6.6 entsprechend anpassen:

$$\Theta = \frac{N}{N_{max}} = \frac{N^{\ominus}}{N_{max}^{\ominus}} = \frac{\left(C^{\ominus} + N_{max}^{\ominus} + \frac{C_L}{O_p \cdot K}\right) - \sqrt{\left(C^{\ominus} + N_{max}^{\ominus} + \frac{C_L}{O_p \cdot K}\right)^2 - 4CN_{max}^{\ominus}}}{2N_{max}^{\ominus}},$$
(6.10)

wobei der Index " \ominus " für die jeweilige Größe bezogen auf die gesamte Partikeloberfläche $O_p (= N_p \cdot 4\pi r_p^2)$ steht (also z. B. $C^{\ominus} = C/O_p$). Eine Erhöhung der Partikelkonzentration entspricht daher einer Vergrößerung der Gleichgewichtskonstanten $K^{\ominus} = O_p \cdot K$, bei sonst gleichbleibenden Größen. Abbildung 6.11 verdeutlicht das resultierende Verhalten für die bereits in Abbildung 6.10 dargestellten Messwerte, die hier über C^{\ominus} aufgetragen sind. Es ist zu erkennen, dass bei Partikelkonzentrationen, die einen Mindestwert überschreiten (2, 2 · 10⁸ #/ml für die Adsorption von MG-Ox auf 1,09 µm großen Partikeln und 4,2 ·10⁸ #/ml für die Adsorption von MG·HCl auf 0,77µm großen Partikeln) die Verläufe sich stark annähern (da $O_p^{-1} \cdot K^{-1} \rightarrow 0$).

Interessant ist nun das Verhalten der maximalen Bedeckung und der Gleichgewichtskonstanten, die aus der Anpassung von Gleichung 6.6 bzw. 6.10 an die Messwerte resultieren. Prinzipiell sollten beide Parameter von der Partikelkonzentration unbeeinflusst



Abbildung 6.11: Die Verläufe der Bedeckung aus Abbildung 6.10, aufgetragen über der auf die gesamte Partikeloberfläche normierte MG-Konzentration für 0,77 μ m große PSK (links) und 1,09 μ m große PSK (rechts).

sein. Das bestätigt sich zumindest in der maximalen Bedeckung, die für die Adsorption von MG·HCl auf den 0,77 µm PSK zu einheitlich $(4,4\pm0,5)\cdot10^5$ Ionen/µm² bzw. für die Adsorption von MG-Ox auf 1,09 µm große PSK zu $(3,0\pm0,8)\cdot10^5$ Ionen/µm² bestimmt wurde. Dagegen verringert sich die Gleichgewichtskonstante *K* anscheinend linear mit steigender Partikelanzahl, wie Abbildung 6.12 verdeutlicht. Eine mögliche



Abbildung 6.12: Das Verhalten der Gleichgewichtskonstanten *K* in Abhängigkeit der Partikelkonzentration für die Adsorption von MG·HCl auf 0,77 μ m große PSK (links) und von MG-Ox auf 1,09 μ m große PSK (rechts).

Erklärung für diese Beobachtung wäre ein Messartefakt aufgrund der unterschiedlichen Zugabemengen an MG und der dadurch erhöhten Mischdauer innerhalb der Suspension. Wird die gleiche Basislösung an MG in den Messungen zudosiert, muss bei höherer Partikelanzahl insgesamt mehr Farbstoff eingebracht werden, um in die Sättigung zu gelangen. Dadurch kann sich die Zeit bis zur vollständigen Vermischung verlängern und somit bei der gleichen Messdauer zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen, da die Messwerte aufgenommen werden, bevor der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Tatsächlich wurde die Zugabemenge bei den dargestellten Versuchen an die Partikelkonzentration angepasst, d.h. bei höheren Konzentrationen wurde mehr MG zudosiert. Bei Betrachtung des zeitlichen Signalverlaufs (analog zu Abbildung 6.6) konnte dabei festgestellt werden, dass bei der erneuten MG-Zugabe insbesondere bei den hohen Partikelkonzentrationen der Gleichgewichtszustand noch nicht vollständig erreicht war, d.h. das gemessene Signal noch leicht oberhalb des zu erwartenden Signals des Gleichgewichts liegt (siehe Verlauf in Abbildung 6.7). Dieser Effekt führt jedoch zu einer Erhöhung des ermittelten Wertes für K und kann damit als Ursache für die beobachtete Abnahme ausgeschlossen werden.

Eine weitere Ursache, die als Erklärung für die Abnahme dagegen in Frage kommt, ist die relative Verringerung der Konzentration an Wassermolekülen bezüglich der gesamten Partikeloberfläche in der Suspension, da in Gleichung 6.6 üblicherweise die Molarität von Wasser verwendet wird ($C_L = 55, 5 \text{ mol/l}$), statt der tatsächlichen Konzentration der Lösemittelmoleküle. Bei einer erhöhten Partikelkonzentration muss eine erhöhte MG-Konzentration vorliegen, um die identischen Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten. Allerdings wird dadurch die relative Anzahlkonzentration an Wassermolekülen reduziert, was zu veränderten Bedingungen führt. Eine Berechnung der Langmuirkurve nach Gleichung 6.6 unter Berücksichtigung der tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse zeigt jedoch, dass dieser Effekt zwar zu einer Verringerung von K bei erhöhter Partikelanzahlkonzentration führt, jedoch nicht in dem Maße wie in Abbildung 6.12 beobachtet (sondern um etwa 3 Größenordnungen geringer). Hierbei sind Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und insbesondere zwischen den Partikeln und den Adsorptivmolekülen jedoch nicht berücksichtigt. Diese verändern sich jedoch zwangsläufig bei höheren Partikelkonzentrationen. Ist das Verhältnis von MG zu Partikeloberfläche konstant, so befindet sich bei einer höheren Partikelkonzentration mehr MG in der Suspension. Damit ist aber insgesamt auch der pH-Wert der Suspension bei sonst identischen Bedingungen erniedrigt (der natürliche pH von MG liegt je nach MG-Art und Konzentration zwischen 3,8 und 6,3). Wie in Abschnitt 6.7 gezeigt wird, hängen jedoch sowohl die Anzahl Nmax als auch K vom Suspensions-pH ab, wobei K mit niedrigerem pH-Wert fällt, was in Übereinstimmung mit den hier beobachteten Ergebnissen steht. Somit ist ein Vergleich der hier dargestellten Messkurven nur bedingt möglich, da neben der Partikelkonzentration weitere Randbedingungen verändert wurden. Vermutlich zeigt eine Messreihe unter konstanten Bedingungen (durch Einstellen eines definierten pH-Werts) von der Partikelkonzentration unabhängige identische Werte für N_{max} und K.

6.5 Wahl des Malachitgrüns

Es gibt verschiedene Arten von MG (vergleiche Anhang A.2), die das gleiche Kation, aber unterschiedliche Anionen besitzen. In den bisher vorgestellten Adsorptionsmessun-

gen wurde bereits deutlich, dass ein Unterschied im Adsorptionsverhalten von MG-Ox und MG·HCl besteht. Aber auch Brilliantgrün (BG) weist ein anderes Adsorptionsverhalten auf, wie Abbildung 6.13 zeigt. Darin ist der Verlauf der Bedeckung für die drei



Abbildung 6.13: Der Verlauf der Bedeckung für die Adsorption unterschiedlicher Arten von MG auf 1,09 μ m großen PSK, für eine Partikelanzahlkonzentration von 1,8 \cdot 10⁸ #/ml.

MG-Arten auf 1,09 µm großen PSK dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Adsorption unterschiedlich verläuft. Die Langmuirberechnung ergibt folgerichtig unterschiedliche Maximalbedeckungen, sowie Gleichgewichtskonstanten (siehe Tabelle 6.1). Beim Vergleich zwischen Oxalat und den anderen beiden Farbstoffen ist dabei jedoch zu beachten, dass ein Oxalatmolekül zwei MG-Kationen enthält, die Konzentration an MG-Kationen also doppelt so hoch ist. Dennoch wird deutlich, dass neben dem eigentlich adsorbierenden Farbstoff-Kation auch das zugehörige Anion einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten aufweist, da alle sonstigen Parameter in der Messung konstant gehalten sind. Es zeigt sich also auch hier, dass zusätzliche Wechselwirkungen auftreten,

Tabelle 6.1: Die aus der Approximationsrechnung resultierenden Werte für die maximale Bedeckung und die Gleichgewichtskonstante für die Adsorption unterschiedlicher MG-Arten, bezogen auf die Anzahl an MG-Kationen, sowie der pH-Wert der reinen Farbstofflösung bei einer Konzentration von 10 µmol/l.

Molekül	N _{max} [#/μm ²]	K [-]	pН
BG	$(9,1\pm0,2)\cdot10^5$	$(2,9\pm 0,3)\cdot 10^8$	5,57
MG·HCl	$(7,1\pm0,2)\cdot10^5$	$(4,9\pm0,3)\cdot10^{8}$	5,36
MG-Ox	$(6,4\pm0,5)\cdot10^5$	$(6, 1 \pm 0, 3) \cdot 10^8$	4,76

die das Adsorptionsverhalten beeinflussen. Im Folgenden sollen daher insbesondere der Einfluss der Oberflächenladung sowie der Ionenkonzentration auf das Adsorptionsverhalten näher untersucht werden.

6.6 Einfluss der Ionenkonzentration

Für die Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf das Adsorptionsverhalten wurden mehrere Messungen für die Adsorption von MG·HCl auf 0,54 µm großen PSK durchgeführt und zuvor NaCl in verschiedenen Konzentrationen zur Ausgangssupension gegeben. Abbildung 6.14a zeigt die resultierenden Verläufe der Bedeckung. Es ist



Abbildung 6.14: a) Der Einfluss der Ionenstärke auf das Adsorptionsverhalten von MG·HCl auf 0,54 μ m große PSK (Anzahlkonzentration 3,1·10⁹ #/ml). b) Die Leitfähigkeit als direktes Maß für die Ionenstärke wurde online mit gemessen.

eine eindeutige Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts zu geringen Werten von *K* mit steigender Ionenstärke zu erkennen. In Abbildung 6.14b ist die Leitfähigkeit als direktes Maß für die Ionenstärke in der Suspension dargestellt, welche online über eine Leitfähigkeitselektrode im Suspensionsreservoir mit gemessen wurde. Dort wird deutlich, dass die Ionenstärke durch die Zugabe von MG zusätzlich leicht anwächst. Vor allem aber die großen Unterschiede bei den unterschiedlichen Salzkonzentrationen sind sichtbar.

Eine Auftragung der aus den Langmuirberechnungen resultierenden Werte für die relative maximale Bedeckung N_{max}^{\ominus} und die Gleichgewichtskonstante *K* über der entsprechenden Salzkonzentration zeigt eine Abnahme beider Größen mit steigender Ionenstärke (siehe Abbildung 6.15). Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass interne Wechselwirkungen einen großen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten haben. So werden vor allem die positiven Na⁺-Ionen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung auf die negativ geladenen Oberflächen wandern und die Oberflächenladung somit abschirmen. Dadurch verringert sich die Anziehung auf die MG-Kationen und das Adsorptionsgleichgewicht wird zu mehr unbesetzten Stellen hin verschoben, was die Verkleinerung der Gleichgewichtskonstanten erklärt. Zusätzlich wird eine Art konkurrierende Besetzung der Oberfläche zwischen Gegenionen, Wassermolekülen und MG-Kationen stattfinden. Ist die Oberflächenladung durch die Gegenionen abgeschirmt, sind die Wassermoleküle weniger stark



Abbildung 6.15: Das Verhalten der relativen maximalen Bedeckung und der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der NaCl Konzentration.

an der Partikeloberfläche gebunden, wodurch sie mehr Platz auf der Partikeloberfläche einnehmen und den MG-Kationen entsprechend weniger Platz zu Verfügung stellen. Weitere freie Adsorptionsplätze sind zusätzlich bereits durch die positiven Gegenionen besetzt. Daraus resultiert insgesamt die beobachtete Abnahme der maximalen Besetzung pro Oberfläche.

6.7 Einfluss des pH-Werts

Der Einfluss des pH-Werts auf das Adsorptionsverhalten ist dem der Ionenstärke recht ähnlich. In Abbildung 6.16a ist der Verlauf des Signals als Funktion der Farbstoffkonzentration für die Adsorption von MG·HCl auf 0.54 µm großen PSK dargestellt, wobei der pH-Wert der Ausgangssupension durch Zugabe von HCl vor der Messung eingestellt wurde. Die Auftragung ist nicht normiert und zeigt somit neben der "Verlangsamung" der Adsorption auch deutlich, dass mit abnehmendem pH-Wert die maximale Bedeckung geringer ist. Der Verlauf des entsprechenden pH-Werts, welcher parallel während der Messung online über eine pH-Elektrode im Suspensionsreservoir gemessen wurde, ist in Abbildung 6.16b dargestellt. Der natürliche pH-Wert der zudosierten MG·HCl Lösung liegt bei 3,9, so dass, wie die Abbildung zeigt, bei höheren Startwerten des pHs dieser mit zunehmender MG-Konzentration leicht abfällt. Allgemein führt die Erniedrigung des pH-Werts bei negativ geladenen Partikeln zu einer Verringerung des Betrags der Oberflächenladung (siehe Abbildung 6.17, rechts). Somit greift die gleiche Argumentation wie bei der Salzzugabe. Aufgrund der geringeren Ladung werden die MG-Kationen weniger stark von der Oberfläche angezogen, wodurch sich das Adsorptionsgleichgewicht zu geringeren Beladungen verschiebt. Abbildung 6.17 zeigt die durch



Abbildung 6.16: a) Adsorptionsmessungen von MG·HCl auf 0,54 µm großen PSK bei unterschiedlichen pH-Werten ($N_p = 3, 1 \cdot 10^9$ #/ml). Mit abnehmendem pH (entgegen der Pfeilrichtung) "verlangsamt" sich die Adsorption. b) Der pH-Wert der Suspension während der Messung.

die Langmuirberechnung bestimmten Werte für die Geschwindigkeitskonstante *K* und die relative maximale Bedeckung N_{max}^{\ominus} in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die getroffenen Überlegungen werden bestätigt, da beide Parameter mit sinkendem pH-Wert abnehmen. Abbildung 6.17a zeigt den Verlauf des ζ -Potentials von 0,54 µm großen PSK als Funktion des pH-Wertes, welcher die Abnahme der Oberflächenladung mit sinkendem pH-Wert bestätigt. In einer Arbeit von Eckenrode [22] wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Dort wurde MG·HCl auf drei unterschiedlich oberflächenmodifizierte PSK mit einem Durchmesser von etwa 1 µm adsorbiert. Durch die unterschiedlichen Ober-



Abbildung 6.17: Die relative maximale Bedeckung und die Gleichgewichtskonstante *K* verringern sich mit abnehmendem pH-Wert, d. h. mit abnehmendem Betrag der Ladung, ebenso wie das ζ -Potential (für 0,54 µm große PSK).

flächengruppen wiesen die Partikeln verschiedene Oberflächenladungen auf. Dabei war die Gleichgewichtskonstante *K* für positiv geladene Partikeln am geringsten und für die am stärksten negativ geladenen Partikeln am größten. Auch hier wurde das beobachtete Verhalten der Wechselwirkung zwischen der Partikeloberfläche und den Kationen zugeschrieben. Allerdings war in diesem Versuch keine Korrelation zwischen der Oberflächenladung und der maximalen Bedeckung zu beobachten, was im Widerspruch zu den hier gezeigten Ergebnissen steht.

6.8 Temperatureinfluss

Ein wichtiger Einflussparameter bei Adsorptionsuntersuchungen ist die Temperatur. Bei einer Temperaturerhöhung nimmt die thermische Bewegung des Adsorbats zu, so dass sich das Gleichgewicht der Adsorption in Gleichung 6.1 nach links verschiebt. Das be-



Abbildung 6.18: a) Adsorptionsmessungen von MG·HCl auf 0,54 µm großen PSK bei unterschiedlichen Temperaturen. b) Der Verlauf der Temperatur während der Messung.

deutet, dass die Gleichgewichtskonstante geringer wird, während die maximale Anzahl freier Adsorptionsplätze davon unberührt bleibt. Abbildung 6.18a zeigt den Verlauf der Adsorptionsmessung von MG·HCl auf 0,54 µm großen PSK. Im Unterschied zu den anderen Messungen wurden hier die Ausgangssuspensionen vor der Messung erwärmt. Die Temperatur der Probe wurde während des Versuches über einen Temperaturfühler im Suspensionsreservoir mit gemessen. Der Verlauf ist im rechten Teil der Abbildung 6.18 dargestellt. Wie zu erkennen ist, verändert sich die Temperatur während der Messung. Bei der Probe, die nicht erwärmt wurde, steigt die Temperatur der Probe leicht an. Dieser Anstieg ist vor allem auf die Erwärmung des Magnetrührers unterhalb des Suspensionsreservoirs zurückzuführen. Bei den erwärmten Proben ist dagegen ein Ab-kühlen zu erkennen, da die Umgebungstemperatur im klimatisierten Labor 21 °C beträgt.



Abbildung 6.19: Die Gleichgewichtskonstante der Adsorption verringert sich mit zunehmender Temperatur.

Der Temperaturverlauf zeigt, dass aus den Messwerten – besonders bei der wärmsten Probe, bei der eine signifikante Temperaturänderung während der Messung zu beobachten ist – eigentlich keine Adsorptionsisothermen wie in Abblidung 6.4 berechnet werden können. Aus Abbildung 6.18 lässt sich jedoch ablesen, dass der Temperatureinfluss nicht sehr stark ist, so dass sich alle Messkurven über die Langmuir-Isotherme (Gleichung 6.6) beschreiben lassen. Eine Approximationsrechnung liefert dabei für alle Messungen die gleiche maximale Bedeckung ($(5,0\pm0,4)\cdot10^5 \#/\mu m^2$), während die Gleichgewichtskonstante leicht abfällt, wie Abbildung 6.19 bestätigt. Diese Messungen zeigen, dass die MG-Moleküle eine sehr hohe Affinität zur PS-Oberfläche besitzen und gleichzeitig sehr stark auf dieser gebunden sind, da eine Temperaturerhöhung kaum einen nennenswerten Einfluss auf das Adsorptionsverhalten zeigt.

6.9 Einfluss der Partikelgröße

Als letzter Einflussparameter wurde die Partikelgröße bei der Adsorption von MG·HCl auf PSK verschiedener Durchmesser untersucht. Die Messung wurde zum einen an PSK der Firma Polyscience und zum anderen an PSK der Firma Kisker Biotech durchgeführt. Die Abbildungen 6.20 und 6.21 zeigen, dass für alle dargestellten Partikelgrößen (0,36 µm bis 2,97 µm Durchmesser für PSK von Polyscience bzw. 0,05 µm bis 0,60 µm Durchmesser für PSK von Kisker Biotech) eine Adsorptionsmessung möglich ist, und der gemessene Verlauf sehr gut mit der Langmuir-Gleichung 6.6 beschrieben werden kann (durchgezogene Linien). Die Auftragung der Messungen an den PSK von Polyscience erfolgte über die auf die gesamte Partikeloberfläche normierte MG-Konzentration C^{\ominus} . Um ausreichend hohe Signale für die Messung gewährleisten zu können, muss insbesondere bei den kleinen Partikelgrößen eine vergleichsweise hohe Partikelkonzentration gewählt werden. Wie zuvor in Abschnitt 6.4 gezeigt, hängt der Signalverlauf jedoch stark von der gewählten Partikelkonzentration ab, so dass ein direkter Vergleich der Ergebnisse anhand der Kurvenverläufe schwierig ist und nur über die aus der Approximationsrechnung bestimmten Parameter N_{max} und K erfolgen kann. Dabei streuen



Abbildung 6.20: Adsorptionsmessung von MG·HCl auf PSK unterschiedlicher Größe der Firma Polyscience, aufgetragen über der MG-Molekülanzahl pro Partikeloberfläche. Alle Messkurven zeigen ein Langmuir-Verhalten mit gleicher maximaler Bedeckung von $(5, 0 \pm 0, 5) \#/\mu m^2$.

die Werte von *K* zwischen $0, 6 \cdot 10^8$ und $5, 5 \cdot 10^8$, ohne eine konkrete Tendenz zu größeren oder kleineren Werten bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern aufzuweisen. Eine Interpretation dieses Ergebnisses ist nicht möglich, da hierzu die zuvor beobachtete Konzentrationsabhängigkeit des Wertes für alle Partikelgrößen bekannt sein müsste. Ein Unterschied in den Werten ist jedoch nicht überraschend, da die Oberfläche der Partikeln unterschiedlichen Durchmessers vermutlich leicht unterschiedliche Beschaffenheiten, z. B. in der Rauigkeit aufweisen. Der Wert für die maximale Bedeckung bezogen auf die Partikeloberfläche kann dagegen direkt miteinander verglichen werden und stimmt für alle Partikelgrößen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es wurde ein Mittelwert von $(5, 0 \pm 0, 5) \cdot 10^5 \#/\mu m^2$ bestimmt.

Die Messergebnisse an den PSK von Kisker sind über der Absolutkonzentration an MG·HCl in der Suspension aufgetragen, was den anscheinend umgekehrten Verlauf der Kurven zu den Ergebnissen von Abbildung 6.20 – bezogen auf die Partikelgröße – erklärt (siehe Unterschied in den Abbildungen 6.10 und 6.11). Hier ist zu erkennen, dass bei kleineren Partikeln, wenn mehr Oberfläche in der Suspension vorhanden ist, die vollständige Bedeckung erst bei höheren Farbstoffkonzentrationen erreicht wird. Allerdings ist die Abbildung mit Vorsicht zu betrachten, da die Partikelkonzentrationen für die unterschiedlichen Partikelgrößen zum Teil sehr unterschiedlich gewählt wurden. Analog zu der Messung an den Partikeln von Polyscience variieren die Werte von K



Abbildung 6.21: Adsorptionsmessung von MG·HCl auf unterschiedlich große PSK von Kisker Biotech, aufgetragen über der Absolutkonzentration. Alle Messdaten folgen einem Langmuir-Verlauf. Die Maximalbedeckung ist für alle Partikelgrößen gleich $(2, 5 \pm 0, 5) \cdot 10^5 \#/\mu m^2$.

(zwischen $0,06 \cdot 10^8$ und $3,6 \cdot 10^8$), wohingegen die Werte für die maximale Bedeckung pro Oberfläche innerhalb der Fehlergrenzen konstant $(2,5\pm0,5)\cdot 10^5 \#/\mu m^2$ ergeben. Der Unterschied zwischen den Werten der Partikeln der beiden Hersteller ist auf unterschiedliche Oberflächen aufgrund der jeweiligen Herstellungsprozesse zurückzuführen. So sind den Suspensionen vermutlich unterschiedliche Additive zur Stabilisierung hinzu gegeben worden, die bereits zu einem anderen Adsorptionsverhalten führen.

Das von den bisherigen Beobachtungen abweichende Adsorptionsverhalten der PSK von Polyscience kleiner 250 nm (siehe Abbildung 6.22) ist vermutlich auch auf den unterschiedlichen Herstellungsprozess und die daraus resultierenden unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zurückzuführen. Diese werden laut Herstellerangaben auf eine andere Art hergestellt als die größeren Partikeln. Vermutlich handelt es sich beim Herstellungsprozess der kleinen Partikeln um eine Emulsionspolymerisation und bei den größeren Partikeln um eine Suspensionspolymerisation, die alleine schon aufgrund der unterschiedlichen Initiatoren zu unterschiedlich stark geladenen Oberflächen führen. Wie Abbildung 6.22 zeigt, ist für die kleinen Partikeln eine Beschreibung der Adsorption mittels Langmuir nicht mehr möglich. Hier scheint eine Art zweistufige Adsorption stattzufinden. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass die Adsorption in zwei Schichten erfolgt, da dies auf eine entsprechende Wechselwirkung der MG-Moleküle untereinander zurückzuführen wäre und somit auch bei den größeren Partikeln zu beobachten sein müsste. Daher ist eher davon auszugehen, dass ab einer bestimmten Farbstoffkonzentration eine Konformationsänderung der Moleküle auf der Oberfläche stattfindet. Vermutlich befindet sich aufgrund des Herstellungsprozesses Natriumdodecylsulfat auf den Partikeloberflächen, welches eine deutlich höhere Oberflächenladung verursacht als im Fall der größeren Partikeln. Dieser Effekt könnte dazu führen, dass insgesamt mehr Mo-



Abbildung 6.22: Die Bedeckung für die Adsorption von MG·HCl auf 107 nm (links) und 202 nm (rechts) großen PSK (Polyscience).

leküle pro Oberfläche auf den Partikeln adsorbiert werden können, als im Fall der größeren, weniger stark geladenen Partikeln. Dann adsorbieren die ersten Moleküle zunächst "flach" auf der Oberfläche. Ist diese vollständig bedeckt, kann es bei weiterer Erhöhung der MG-Konzentration zu einem Aufstellen der bereits adsorbierten Moleküle kommen, um weiteren Molekülen "Platz zu bieten". Somit erfolgt eine Adsorption in zwei Stufen.

6.10 Übertragung der Methode auf andere Stoffsysteme

Alle bis hier vorgestellten Messungen zur Adsorption wurden am Modellsystem PSK mit MG als Adsorptiv durchgeführt. Die Bedeckung kann bei diesem Farbstoff aufgrund der hohen nichtlinearen optischen Antwort der Moleküle direkt über die Änderung der SHG-Intensität beobachtet werden. Gleichzeitig handelt es sich bei den PSK ebenfalls um ein Modellsystem, da die Partikeln nahezu perfekt sphärisch und überwiegend gleich groß sind sowie eine wohldefinierte glatte Oberfläche besitzen. Im Folgenden soll nun kurz dargestellt werden, in welchem Maße sich die Methode auch auf andere Stoffsysteme übertragen lässt.

6.10.1 Konkurrierende Adsorption als Alternative

Eine direkte Untersuchung des Adsorptionsverhaltens eines Moleküls auf eine Partikeloberfläche mittels SHG ist nur bei bestimmten strukturellen und optischen Eigenschaften des Moleküls möglich. Neben MG findet sich daher in der Literatur mit Bromokresol-Purpur nur ein weiterer Farbstoff, dessen Adsorption auf (Talk-) Partikeln mit SHG erfolgreich charakterisiert werden konnte [19]. Eckenrode untersuchte in ihrer Dissertation verschiedene andere Farbstoffe auf eine mögliche Anwendbarkeit, konnte neben MG aber keinen weiteren gut geeigneten Farbstoff finden. Die Einschränkungen ergeben sich in aller Regel durch TPF, welche das eigentlich SHG-Signal überlagert, oder eine zeitliche Instabilität der optischen Eigenschaften aufgrund von Photobleichung [69]. Eine Möglichkeit, das Adsorptionsverhalten von Molekülen mit verschwindender Hyperpolarisierbarkeit mittels SHG dennoch zu untersuchen, besteht in der Durchführung einer Verdrängungsadsorption. Hierfür wird in einem ersten Schritt ein Farbstoff hoher Hyperpolarisierbarkeit auf die Partikeloberfläche adsorbiert, um in einem zweiten Schritt das Adsorptiv nach und nach zur Suspension zu gegeben. Die zu adsorbierenden Moleküle verdrängen dann zumindest teilweise das Adsorbat von der Oberfläche und das SHG-Signal sinkt entsprechend ab. Ist das Adsorptionsverhalten des Farbstoffs auf die Partikeln bekannt (also N_{max} und K im Falle einer Langmuiradsorption), kann dann aus der Signalabnahme auf die Bedeckung und die Gleichgewichtskonstante des anderen Moleküls geschlossen werden. Wang et al. verwendeten diese Art der SHG-Messung zum ersten Mal, um damit die Adsorption eines oberflächenaktiven wasserlöslichen Polymers auf Methacrylat-Basis von DuPont auf PSK und auf Talk-Partikeln zu untersuchen [19]. Dazu wurde zunächst MG auf die PSK bzw. Bromokresol-Purpur auf die Talk-Partikeln adsorbiert und anschließend die Verdrängungsadsorption durch Zugabe des Adsorptivs durchgeführt. Aus dem Verlauf der resultierenden Signalabnahme gelang es, die Gleichgewichtskonstante und die maximale Bedeckung des oberflächenaktiven Stoffes auf den PSK bzw. den Talk-Partikeln zu ermitteln. Eckenrode et al. verwendeten die Methode später zur Untersuchung der Adsorption von Poly-L-Lysin auf PSK durch die Verdrängung von MG [21].

6.10.1.1 Theoretische Beschreibung

Befinden sich in der Suspension zwei Adsorptive (also ein Farbstoff, FS und ein weiterer oberflächenaktiver Stoff, OS), muss für beide Komponenten eine Gleichgewichtsbedingung für die Adsorption aufgestellt werden. Gleichung 6.4, welche für ein Einkomponentensystem gilt, muss dazu durch die Bedeckung des jeweils anderen Adsorptivs bei der Berechnung der besetzten Plätze ergänzt werden. Da die Adsorption in zwei Schritten erfolgt und zunächst der Farbstoff adsorbiert wird, entspricht die Konzentrationsabnahme des zweiten Adsorptivs der Anzahl der Moleküle, die sich auf die frei werdenden Oberflächenplätze ($N_{OS,max}(1 - \theta_{FS})$) setzen. Damit entsteht ein gekoppeltes Gleichungssystems, welches das Adsorptionsverhalten beschreibt:

$$\theta_{FS} = K_{FS} \frac{C_{FS} - N_{FS,max} \theta_{FS}}{C_L} \left(1 - \theta_{FS} - \theta_{OS}\right)$$
(6.11)

$$\theta_{OS} = K_{OS} \frac{C_{OS} - N_{OS,max} (1 - \theta_{FS})}{C_L} \left(1 - \theta_{FS} - \theta_{OS}\right), \tag{6.12}$$

wobei:
$$C_{FS} = C_{FS}^0 \cdot (1 - C_{OS}/C_{OS}^0),$$
 (6.13)

mit der Ausgangskonzentration an Farbstoff in der Suspension C_{FS}^0 und der Konzentration der Basislösung des oberflächenaktiven Stoffes C_{OS}^0 . Eine analytische Lösung der Gleichungssysteme aus 6.11 und 6.12 (siehe Gleichung in Anhang A.5), welche in dieser Arbeit mittels MatLab berechnet wurde, führt damit zu einem Ausdruck der Farbstoffbedeckung als Funktion der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes $\theta_{FS} =$ $\theta_{FS}(C_{OS}, N_{FS,max}, K_{FS}, N_{OS,max}, K_{OS})$. Sind die Gleichgewichtskonstante K_{FS} und die maximale Anzahl an freien Plätzen $N_{FS,max}$ für die Adsorption des Farbstoffs auf die Partikeln aufgrund einer zuvor durchgeführten Messung bekannt, können damit durch eine Approximationsrechnung an die Messwerte einer Verdrängungsadsorption die entsprechenden Werte für K_{OS} und $N_{OS,max}$ des zweiten Adsorptivs bestimmt werden.

6.10.1.2 Adsorption von Dapral auf Polystyrol

Eine solche Messung wurde in dieser Arbeit für die Adsorption von Dapral auf PSK durchgeführt. Dapral ist ein Polymer (der Firma Akzo Nobel) welches u.a. zur sterischen Stabilisierung von Partikeln in der Nanomahlung Verwendung findet. Für die Versuchsdurchführung wurde zunächst die Adsorption von MG-Ox auf 0,54 µm große PSK gemessen (Partikelkonzentration von $6,3 \cdot 10^8 \, \text{#/ml}$), um K_{FS} und $N_{FS,max}^{\ominus}$ zu ermitteln ($K_{FS} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^9$ und $N_{FS,max}^{\ominus} = (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^5 \, \text{#/µm}^2$). Der Verlauf ist in Abbildung 6.23 (links) dargestellt. Für die eigentliche Verdrängungsadsorption wur-



Abbildung 6.23: Adsorptionsmessung von MG-Ox auf 0,54 µm große PSK (links). Signalverlauf bei der Verdrängungsadsorption von MG-Ox durch Dapral GE 202 (rechts).

den dann zunächst 700 µl einer 100 mikromolaren MG-Ox Lösung (entspricht einer Konzentration von 1,38 µmol/l in der Suspension, welche in der Abbildung durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet ist) zu 50,1 ml einer reinen Partikelsuspension hinzu gegeben. Nach 5 Sekunden (nach vollständiger Durchmischung und abgeschlossener MG-Adsorption) wurde die Messung mit der inkrementellen Polymerzugabe (Basiskonzentration des Polymers: 2,20 mmol/l) gestartet. Der gemessene Verlauf ist in Abbildung 6.23 (rechts) dargestellt (graue Quadrate). Da bei vollständiger Bedeckung der Partikeln mit MG, wie oben gezeigt wurde, eine zeitliche Signalabnahme stattfindet, wurde der Versuch ein zweites Mal, jedoch mit der Zugabe von Wasser statt Polymer, durchgeführt (graue Sterne). Auf diese Weise lässt sich die tatsächliche Signalabnahme aufgrund der Dapralzugabe ermitteln (schwarze Kreise). Die schwarze Linie in der Abbildung zeigt das Resultat der Approximationsrechnung mit der Gleichung für die Farbstoffbedeckung, welche eine Gleichgewichtskonstante von $K_{OS} = (4, 1 \pm 0, 2) \cdot 10^8$ und eine maximale relative Bedeckung von $N_{OS,max}^{\ominus} = (3, 5 \pm 0, 4) \cdot 10^6 \#/\mu m^2$ liefert. Diese Messung zeigt, dass Adsorptionsuntersuchungen mittels SHG über die Durchführung einer Verdrängungsadsorption auch für Adsorptive, welche selbst kein SHG-Signal liefern, möglich ist.

6.10.2 Andere Stoffsysteme

Neben den molekularen Eigenschaften des Adsorbats ist auch eine lokale Orientierung der Moleküle auf der Partikeloberfläche Voraussetzung für die Entstehung eines SHG-Signals (siehe Abschnitt 3.3). Dies ist der Grund dafür, dass die Adsorption von MG nicht an allen Partikeln mittels SHG beobachtet werden kann. Abbildung 6.24 zeigt den Versuch eines SHG-Experiments, bei dem MG in der DFM einmal zu Wasser und einmal zu einer Partikelsuspension aus $1,2 \mu m$ großen SiO₂-Kugeln gegeben wurde. Der



Abbildung 6.24: SHG-Messung am System SiO_2 - MG. Der Intensitätsverlauf ist linear zur MG-Konzentration, womit es sich um HRS des MGs handelt. Die Adsorption des Farbstoffs kann also nicht gemessen werden.

Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der MG-Konzentration bei der halben Wellenlänge des Anregungslichtes unterscheidet sich in den beiden Messungen nicht signifikant. In beiden Fällen ist ein linearer Anstieg zu erkennen, welcher eindeutig zeigt, dass es sich bei den Signalen um HRS des MGs in Lösung handelt. Die, im Vergleich zu den oben gezeigten Messungen, sehr geringen Signale bei der Messung mit Partikeln liegen außerdem leicht unter den Signalen der Messung ohne Partikeln. Dies ist auf die Streuung des erzeugten HRS-Lichts durch die Partikeln zurückzuführen. Obwohl von einer Adsorption des Farbstoffs auf die Partikeln sicher auszugehen ist – MG adsorbiert nachweislich auf Glas [70] – kann in dieser Messung keine Signalerhöhung beobachtet werden. Daraus folgt, dass die Moleküle auf der Oberfläche keine lokale Orientierung zueinander haben, was vermutlich auf die Rauigkeit der Partikeloberfläche zurückzuführen ist, die bewirkt, dass die Moleküle ohne feste Orientierung zueinander adsorbiert werden. Somit löschen sich die SHG-Signale der einzelnen Oberflächenmoleküle gegenseitig aus und das Gesamtsignal des Adsorbats verschwindet.

In der Literatur finden sich neben Polystyrol aber dennoch weitere Materialien, an denen erfolgreich die Adsorption von MG mittels SHG untersucht werden konnte. Dazu gehören Keramik- [29], Talk- [19] und Ruß-Partikeln [30] sowie Liposomen [25–28] und Öltropfen [17].

Kapitel 7

Potentialmessungen

7.1 Partikeloberflächenladungen - Die diffuse Doppelschicht

Vorstellungen über das Zustandekommen der Oberflächenladung und ihrer Veränderbarkeit mit den chemischen Parametern des Systems sind für das Verständnis der Stabilität von Dispersionen und Emulsionen von großer Bedeutung [71–74]. Ein zentrales Thema moderner Kolloidforschung ist das Verständnis ungeklärter Vorgänge bei der Stabilisierung partikulärer Systeme, die auf Variationen durch Adsorption in der Oberflächenstruktur und insbesondere der Oberflächenladung zurückzuführen sind. Die bisher einzig zugänglichen Messgrößen sind dabei das sogenannte ζ -Potential (siehe Abschnitte 7.1.2 und 7.1.3) und die Gesamtladung einer Suspension über Ladungstitration. Die SHG-Spektroskopie bietet dagegen zum ersten Mal die Möglichkeit, Oberflächenpotentiale zu bestimmen und damit einen großen Beitrag zum besseren Verständnis solcher Vorgänge zu leisten. Dabei sind die vergleichsweise hohe Zeitauflösung (bis zu Mikrosekunden) und die Nichtinvasivität, im Vergleich zu den bestehenden Methoden, zusätzliche Vorteile.

7.1.1 Verlauf des elektrostatischen Potentials

Es gilt mittlerweile als etabliert, dass die Ladung von Oxiden, Proteinen, Latex-Polymeren und vielen anderen Stoffen u.a. durch die Adsorption und Desorption von Protonen an Hydroxyl- oder Sauerstoffionen im Oberflächenbereich entsteht und damit über eine pH-Wert Regulierung eingestellt werden kann [74]. Abbildung 7.1 veranschaulicht dieses Verhalten für SiO₂-Partikeln. Der Ladungsnullpunkt (point of zero charge, PZC) ist dabei eine materialspezifische Größe. Aufgrund des Protonenüberschusses stellt sich ausgehend vom PZC im Sauren eine positive Ladung ein, die mit steigendem pH-Wert abnimmt und nach Überschreiten des PZCs schließlich negativ wird. Zusätzliche Effekte, die zu Oberflächenladungen führen, bzw. diese beeinflussen können, sind die spezifische Adsorption bestimmter Ionen oder Fehlstellen bzw. Defekte in der Kristallstruktur.



Abbildung 7.1: Die Oberflächenladung von Oxidpartikeln kann durch den pH-Wert verändert werden. Im Sauren adsorbieren H⁺-Ionen und führen zu einer positiven Ladung, während im Basischen eine negative Ladung durch die Abgabe der H⁺-Ionen entsteht.

Partikeln in dispersen Systemen sind nahezu immer geladen. Daher führt die Anwesenheit von (zunächst als nicht adsorbierend angenommenen) Ionen in Suspensionen zu einem Konzentrationsprofil, welches durch die Oberflächenladung und die Ionenstärke bestimmt ist. Die Gegenionen werden sich an der Oberfläche der Partikeln aufgrund der Coulomb'schen Wechselwirkung anlagern. Gleichzeitig unterliegen sie der Brown'schen Molekularbewegung, so dass sich zwei Bereiche um die Partikeloberfläche ausbilden werden, die sogenannte Sternschicht aus fest angebundenen Gegenionen und die diffuse Schicht aus weniger stark gebundenen Gegenionen. Die gesamte Anordnung wird als



Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der diffusen elektrischen Doppelschicht, die aus den um die Partikel angelagerten Ionen gebildet wird.

"diffuse elektrische Doppelschicht" bezeichnet (siehe Abbildung 7.2). Eine Erhöhung der Ionenkonzentration führt zu einer Kompression der Doppelschicht und damit zu einem schnelleren Abfall des elektrostatischen Potentials.

7.1.2 Das Zetapotential

Werden Partikeln in flüssiger Phase durch ein elektrisches Feld beschleunigt, kommt es zu einer Relativbewegung zwischen einem Komplex aus Partikeln und den angebundenen Hydrathüllen sowie den darin enthaltenen Ionen und der umgebenden Flüssigkeit. Diese Relativbewegung entspricht einer Scherung. Elektrophoretische Messungen an Partikeln ergeben somit ein Potential, welches nicht dem Oberflächenpotential entspricht, sondern dem Potential an der Scherebene der Bewegung. Dieses wird als elektrokinetisches oder Zeta- bzw. ζ –Potential bezeichnet und ist bzgl. der Abschätzung des Oberflächenpotentials die einzige Größe, welche derzeit messtechnisch zugänglich ist. Der Betrag des ζ –Potentials ist abhängig von der Oberflächenladung, dem Konzentrationsverlauf der Ionen in der Doppelschicht und der Lage der Scherebene. Damit gibt es keine wohldefinierte und stets eindeutige Korrelation zwischen ζ – und Oberflächenpotentialen gemessen werden und umgekehrt. Dies führt oft zu Verständnisschwierigkeiten bei Stabilitätsuntersuchungen an Suspensionen, da der tatsächliche Oberflächenzustand nicht bekannt ist.

7.1.3 Messmethoden des Zetapotentials

Sämtliche "klassischen" Methoden zur experimentellen Bestimmung des ζ -Potentials beruhen auf Untersuchungen der elektrophoretischen Mobilität. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes (statisch oder dynamisch) werden die Partikeln in Bewegung gesetzt und anhand der gemessenen Geschwindigkeit (durch bildgebende Verfahren oder optische Messung wie Laser-Doppler-Anenometrie) die Potentialwerte für die Scherebene bestimmt. Wird an eine Suspension ein akustisches Feld angelegt so entsteht aufgrund der Kolloidvibrationen relativ zum umgebenden Medium ein elektrisches Feld. Dieser physikalische Effekt wird CVP (Colloid vibration potential) genannt, im Gegensatz zum als ESA (electronic sonic amplitude) bezeichneten akustischen Feld, welches durch Anlegen eines elektrischen Feldes erzeugt werden kann. Beide Effekte können zur Messung des ζ -Potentials herangezogen werden, da sich aus der Amplitude und der Phase des jeweils erzeugten Signals auf die Partikelmobilität schließen lässt. Der Vorteil der zweiten Methode liegt darin, dass sie in-situ eingesetzt werden kann und mittels spezieller Eichmethoden auch für disperse Systeme höherer Konzentrationen anwendbar ist.

7.2 Theoretische Beschreibung des Potentialverlaufs

7.2.1 Die Poisson-Boltzmann Gleichung

Die Beschreibung des Potentialverlaufs in der diffusen Doppelschicht erfolgt üblicherweise über das Poisson-Boltzmann Modell [71, 72, 74], welches im Folgenden kurz erklärt wird. Hierbei wird die Partikeloberfläche als eine Oberfläche mit konstantem elektrostatischen Potential betrachtet, was streng genommen nur für metallische Oberflächen den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht. Bei halbleitenden und insbesondere bei dielektrischen Materialien kann es dagegen zu lokal verteilten Ladungen auf der Oberfläche kommen. Wird die Ladung jedoch nicht instantan und lokal, sondern zeitlich und räumlich und insbesondere über mehrere Partikeln gemittelt betrachtet (wie bei SHG-Messungen), so ist auch im Fall nicht metallischer Partikeln die Annahme eines konstanten (gemittelten) Oberflächenpotentials zulässig. Der Verlauf des elektrischen Potentials Φ bei einer gegeben Ladungsdichte $\rho(r)$ im Raum ist durch die Poisson-Gleichung eindeutig beschrieben:

$$\nabla \varepsilon(r) \nabla \Phi(r) = -\rho(r). \tag{7.1}$$

Unter Annahme einer konstanten Permittivität $\varepsilon(r) = \varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ vereinfacht sich Gleichung 7.1 zu:

$$\Delta \Phi(r) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \rho(r), \qquad (7.2)$$

mit der elektrischen Feldkonstanten ε_0 und der Permittivitätszahl des umgebenden Materials ε_r . Im statischen elektrischen Feld um eine geladene Partikel ist die Verteilung der Ionen durch die Boltzmann Gleichung gegeben:

$$\mathbf{v}_i(r) = \mathbf{v}_i(\infty) \exp\left(-\frac{W_i(r)}{k_B T}\right). \tag{7.3}$$

Dabei ist $W_i(r)$ die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um ein Ion *i* aus dem Kontinuum der Lösung, also weit entfernt von der geladenen Oberfläche, wo das Potential vollständig abgeschirmt und somit Null ist ($\Phi(\infty) = 0$), an die Stelle *r* innerhalb der Doppelschicht mit dem Potential $\Phi(r)$ zu bringen. v_i ist die Anzahldichte der Ionenart *i*, mit der Ordnungszahl z_i , an dieser Stelle der Doppelschicht, während $v_i(\infty)$ der Gesamtkonzentration der Ionen in der Lösung entspricht. Wird die Wechselwirkung zwischen den Ionen vernachlässigt, kann W_i als rein elektrische Arbeit betrachtet werden:

$$W_i(r) = -Z_i e\left(\Phi(\infty) - \Phi(r)\right) = Z_i e \Phi(r).$$
(7.4)

Werden zudem die Ionen als Punktladungen betrachtet, so ergibt sich die Ladungsdichte außerhalb der betrachteten Partikel durch die Verteilung aller Ionen des Systems $\rho(r) = \sum_i Z_i e v_i(r)$. Damit führen die Gleichungen 7.2, 7.3 und 7.4 zur Poisson-Boltzmann Gleichung (PBG), welche in sphärischen Koordinaten wie folgt dargestellt werden kann:

$$\Delta \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right] = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i v_i(\infty) Z_i e \exp\left(-\frac{Z_i e \Phi}{k_B T}\right).$$
(7.5)

Für den Fall eines symmetrischen Elektrolyten ($Z_+ = -Z_- = Z$) vereinfacht sich Gleichung 7.5 zu:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\Phi}{dr}\right] = \frac{2Zve}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\sinh\left(\frac{Ze\Phi}{k_BT}\right).$$
(7.6)

Die partiellen Differentialgleichungen 7.5 und 7.6 sind bei Kenntnis zweier Randbedingungen eindeutig bestimmt und beschreiben den räumlichen Verlauf des Potentials in der elektrostatischen Doppelschicht, unter den getroffenen Annahmen punktförmiger Ionen, vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Ionen und einem konstanten Oberflächenpotential. Die erste Randbedingung ergibt sich aufgrund der vollständigen Abschirmung der Oberflächenladung durch die Gegenionen weit entfernt der Partikeloberfläche, was zu einem Verschwinden des Potentials führt ($\Phi(r \to \infty) = 0$), während die zweite Randbedingung davon abhängt, ob eine Partikel mit konstantem Oberflächenpotential ($\Phi(R_0) = \Phi_0$) oder mit konstanter Oberflächenladung (σ_0) und damit konstantem E-Feld ($E(R_0) = E_0 = \sigma_0 / \varepsilon_0 \varepsilon_r$) an der Oberfläche betrachtet wird.

Auch wenn die PBG eindeutig bestimmt ist, besitzt sie keine allgemeine analytische Lösung. In der Literatur finden sich mehrere Näherungslösungen. Eine davon ist das sogenannte Gouy-Chapman Modell, welches im folgenden vorgestellt werden soll.

7.2.2 Das Gouy-Chapman Modell

Die Herleitung der PBG, wie oben beschrieben, wurde unabhängig voneinander zum ersten Mal von Gouy [76] und Chapman [77] durchgeführt und für den Fall einer ebenen Platte und eines symmetrischen Elektrolyten gelöst. Für Partikeln einer gewissen Größe (ab etwa 200 nm Durchmesser) sind die Ionen im Vergleich zum Krümmungsradius der Partikeln so klein, dass die Oberfläche als planar betrachtet werden kann und dieses Modell auch für Partikeln zulässig ist. Gleichung 7.6 vereinfacht sich in diesem Fall zu:

$$\Delta \Phi(x) = \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} = \frac{2Z \nu e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sinh\left(\frac{Z e \Phi(x)}{k_B T}\right). \tag{7.7}$$

Unter den Randbedingungen, dass sowohl das E-Feld $(d\Phi/dx|_{x\to\infty} = 0)$ als auch das Potential selbst in großem Abstand von der Platte $(\Phi|_{x\to\infty} = 0)$ verschwinden, lässt sich Gleichung 7.7 integrieren:

$$E(x) = -\frac{d\Phi(x)}{dx} = \sqrt{\frac{8\nu k_B T}{\varepsilon_o \varepsilon_r}} \sinh\left(\frac{Ze\Phi(x)}{2k_B T}\right).$$
(7.8)

Eine Integration der Gleichung 7.8 führt dann zum Ausdruck für den Potentialverlauf als Funktion des Abstands von der Oberfläche:

$$\Phi(x) = \frac{4k_BT}{Ze} \tanh^{-1} \left(\tanh\left(\frac{Ze\Phi_0}{4k_BT}\right) \exp(-\kappa(x-R_0)) \right),$$
(7.9)

wobei Φ_0 dem Wert des elektrischen Potentials an der Oberfläche R_0 entspricht. κ ist die inerverse Debye-Länge – ein Maß für die Dicke der Doppelschicht:

$$\kappa^2 = \frac{2Z^2 e^2 v}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}.$$
(7.10)

Um die Abhängigkeit des Oberflächenpotentials Φ_0 von der Oberflächenladung zu erhalten, wird das E-Feld an der Oberfläche $E(R_0)$ in Gleichung 7.8 durch die Ladungsdichte $\sigma_0 = Q/4\pi R_0^2$ ersetzt:

$$-\frac{d\Phi(x)}{dx}\Big|_{R_0} = E(R_0) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}.$$
(7.11)

Das Oberflächenpotential Φ_0 wird damit zu einer Funktion der Oberflächenladungsdichte σ_0 , unabhängig vom Verlauf des Potentials innerhalb der Doppelschicht:

$$\Phi_0 = \frac{2k_BT}{Ze} \sinh^{-1}\left(\frac{\sigma_0}{\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r v k_BT}}\right).$$
(7.12)

Gleichung 7.12 spielt eine sehr wichtige Rolle in der Auswertung der SHG-Messungen, da, wie weiter unten gezeigt wird, das SHG-Signal direkt vom Oberflächenpotential abhängt und somit über die Veränderung der Salzkonzentration gezielt verändert werden kann. Allerdings handelt es sich bei dem Modell um eine Näherungslösung der PBG, die insbesondere bei sehr kleinen Partikeln ihre Gültigkeit verliert [71]. In diesen Fällen kann ein anderes Modell, das sogennante Debye-Hückel Modell, verwendet werden. Dies ist gültig für kleine Partikeln (< ca. 200 nm) und geringe Oberflächenpotentiale (< ca. 30mV). Um aber allgemein, unabhängig von den Randbedingungen, eine einheitliche mathematische Beschreibung für den Potentialverlauf zu haben, wurde in dieser Arbeit ein Programm entwickelt, welches Gleichung 7.5, also die vollständige PBG unter Berücksichtigung der Radienabhängigkeit des Potentialverlaufs, numerisch löst und gleichzeitig auch für den Fall nichtsymmetrischer Elektrolyte angewendet werden kann. Eine Beschreibung des Algorithmus befindet sich im Anhang A.6.

7.3 Potentialmessung mittels SHG

Die Oberflächenladung kolloidaler Partikeln führt zu einem statischen E-Feld E_0 , welches die Moleküle des die Partikeln umgebenden Mediums polarisiert. Im Falle von polaren Molekülen, wie zum Beispiel bei Wasser, äußert sich dies in einer Ausrichtung der Moleküle im Feld, der sogenannten Orientierungspolarisation, wie Abbildung 7.3 veranschaulicht. Dadurch enthält die Polarisation zweiter Ordnung eines solchen Systems



Abbildung 7.3: Die Polarisation der die geladenen Partikeln umgebenden Moleküle am Beispiel von Wasser. Die Wassermoleküle werden im statischen E-Feld ausgerichtet.

im Vergleich zu ungeladenen Partikeln (Gleichung 3.3) einen zusätzlichen Term:

$$P_{2\omega}(r) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(2)} E_{\omega}^2 + \chi^{(3)} E_{\omega}^2 E(r) \right),$$
(7.13)

wobei $\chi^{(3)}$ der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle und E(r) dem Wert des statischen E-Feldes am Ort r in der Suspension entsprechen. Die gesamte nichtlineare Antwort ergibt sich dann durch integrale Betrachtung über das Probenvolumen. Es lässt sich zeigen, dass die Polarisation zu einer linearen Funktion des Oberflächenpotentials wird [78–80]:

$$P_{2\omega}^{ges} = \underbrace{\chi^{(2)}E_{\omega}^{2}}_{A^{*}} + \underbrace{\chi^{(3)}_{eff}E_{\omega}^{2}}_{B^{*}} \Phi_{0} = A^{*} + B^{*} \cdot \Phi_{0}, \qquad (7.14)$$

wobei $\Phi_0 = \Phi(R_0)$ dem Oberflächenpotential und $\chi_{eff}^{(3)}$ einer effektiven Suszeptibilität dritter Ordnung entsprechen. A^* und B^* sind Konstanten, die vom Stoffsystem und dem anregenden E-Feld abhängen. Das SHG-Signal eines geladenen Partikelsystems hängt also direkt vom Oberflächenpotential ab:

$$E_{2\omega} = A + B\Phi_0, \tag{7.15}$$

wobei *A* und *B* durch Multiplikation der Konstanten A^* und B^* mit der Proportionalitätskonstante zwischen $E_{2\omega}$ und $P_{2\omega}$ berechnet werden. Demnach hängt die Intensität direkt von der Stärke des Oberflächenpotentials ab. Wie weiter oben erwähnt, kann die Ladung von Oxidpartikeln und damit auch das Oberflächenpotential über die Regulierung des pH-Werts kontrolliert werden. Eine pH-abhängige Messung des SHG-Signals der gleichen Suspension aus Oxidpartikeln sollte also Signaländerungen zeigen. In Abbildung 7.4 sind die Messwerte eines solchen Versuches dargestellt. Neben der SHG-Intensität ist auch der Betrag des ζ -Potentials, welches in einem Zetasizer Nano an der gleichen Suspension gemessen wurde, als Funktion des pH-Werts zu sehen. Es ist eine gute Übereinstimmung der Verläufe bis zu pH-Werten von etwa 8 zu erkennen. Danach steigt das SHG-Signal steiler an, als das ζ -Potential. Beide Kurven weisen ein Minimum bei



Abbildung 7.4: Der Verlauf des SHG-Signals und des ζ -Potentials als Funktion des pH-Werts bei 1,0 µm großen SiO₂-Kugeln. Die SHG-Messung erfolgte in einer Küvette mit 2 mm optischer Weglänge.

pH=3 auf, was dem isoelektrischen Punkt (IEP) der Partikeln entspricht. Dieser etwas zu hohe Wert – der eigentliche IEP von SiO₂ liegt unter 2 – ist auf, vermutlich vom Hersteller hinzugegebene, oberflächenaktive Stoffe zur Suspensionsstabilisierung zurückzuführen. Die beiden Messkurven verdeutlichen die Abhängigkeit des SHG-Signals vom Oberflächenpotential der Partikeln, wobei der unterschiedliche Verlauf der Kurven für pH>8 gleichzeitig aufzeigt, dass mit der Methode ganz offensichtlich ein anderes Potential als das Scherebenenpotential der elektrostatischen Doppelschicht (ζ -Potential) gemessen wird. Diese Messung demonstriert, dass sich Informationen über das experimentell bisher unzugängliche Sternpotential der Partikeln über SHG-Messungen gewinnen lassen. In den folgenden Messungen wird sich diese Aussage bestätigen.

Können die Werte der beiden Konstanten in Gleichung 7.15 durch eine geeignete Kalibrierung bestimmt werden, ist es möglich, das Oberflächenpotential der Partikeln quantitativ zu bestimmen. Leider gibt es bisher keine Messmethode, die einen direkten Zugang zum Partikeloberflächenpotential ermöglicht, so dass eine Kalibrierung über eine Referenzmessung am gleichen System nicht durchgeführt werden kann. Eine Alternative bietet sich daher in einer "internen" Kalibrierung durch eine SHG-Messung bei unterschiedlichen Ionenkonzentrationen der sonst gleichen Suspension. Durch die Zugabe eines Salzes wandern die eingebrachten Gegenionen aufgrund der Coulomb-Anziehung auf die Oberfläche der Partikeln und schirmen dort lokal die Ladung ab (siehe Abbildung 7.5). Dies führt zu einem reduzierten E-Feld und damit zu einer verringerten Polarisation der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, was sich in einer Abnahme des SHG-Signals zeigt. Ist das Verhalten des Oberflächenpotentials Φ_0 als Funktion der Elektrolytkonzentration bekannt, kann der Signalverlauf einer Messung bei verschiedenen Ionenstärken über Gleichung 7.15 angenähert und damit das Oberflächenpotential und die Oberflächenladungsdichte bestimmt werden. Die Konstante A ergibt sich dabei direkt aus dem



Abbildung 7.5: Bei der Zugabe von Salz lagern sich Gegenionen auf der Partikeloberfläche an und schirmen lokal die Oberflächenladung ab, was zu einer verringerten Polarisation der umgebenden Lösungsmittelmoleküle führt.

Betrag der Feldstärke $E_{2\omega}$ bei hohen Salzkonzentrationen, wenn das Oberflächenpotential verschwindet. Der Potentialverlauf kann je nach betrachtetem System über das Debye-Hückel Modell, das Gouy-Chapman Gesetz (Gleichung 7.12) oder die numerische Lösung der PBG beschrieben werden [71, 74]. Für den Fall eines symmetrischen Elektrolyten und Partikeldurchmessern größer 200 nm liefert das Gouy-Chapman Modell eine gute analytische Beschreibung des Potentialverlaufs [71] und die Intensität des SHG-Signals kann direkt als Funktion der Ionenstärke dargestellt werden:

$$I_{2\omega} \propto (A + B\Phi_0)^2 = \left(A + B\frac{2k_BT}{Ze}\sinh^{-1}\left(\frac{\sigma_0}{\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r v k_BT}}\right)\right)^2$$
(7.16)

Obwohl diese Gleichung für den Fall einer ebenen, geladenen Platte hergeleitet ist, kann sie in fast allen Fällen auch auf Partikelsysteme angewendet werden und die resultierenden Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen der Lösung aus der PBG sehr gut überein. Diese Tatsache lässt sich damit begründen, dass die Ionenradien im Vergleich zum Krümmungsradius der Partikeloberfläche so klein sind, dass diese als ebene Fläche erscheint. Nur im Fall von sehr kleinen Partikeln und/oder unsymmetrischen Elektrolyten, verliert Gleichung 7.16 ihre Gültigkeit und eine Beschreibung des SHG-Signals mit der numerischen Lösung der PBG wird notwendig. Dennoch wurden aufgrund der größeren Genauigkeit bei den im Folgenden vorgestellten Versuchen die experimentelle Werte überwiegend mittels der PBG angeglichen.

7.4 Vorgehensweise bei der Potentialmessung

Bei der Durchführung und der Auswertung der Potentialmessungen hat sich im Laufe dieser Arbeit eine bestimmte Vorgehensweise etabliert, um reproduzierbare und vor allem vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Im Folgenden sollen die wichtigsten Aspekte des Ablaufs am Beispiel von Messergebnissen erklärt und ihre Notwendigkeit verdeutlicht werden.
7.4.1 Potentialmessungen in der Durchflussmesszelle

Die meisten der hier vorgestellten Oberflächenpotentialmessungen wurden an SiO_2 -Partikeln durchgeführt. Die verwendeten Suspensionen sind zwar weitestgehend stabil, bei langer Standzeit sedimentieren sie jedoch ab und müssen durch kräftiges Aufschütteln vor der Versuchsdurchführung redispergiert werden. Diese leichte Instabilität ist



Abbildung 7.6: Der zeitliche Signalverlauf einer SiO₂-Suspension aus 200 nm großen SiO₂-Kugeln (Partikelkonzentration von $4,0\cdot10^{11}$ #/ml). Ein linearer Abfall ist zu erkennen, dessen Verlauf sich beim Abblocken des Lasers nicht ändert.

vermutlich der Grund, warum bei einer Messung an der gleichen Suspension in der Durchflussmesszelle (DMZ) das Signal, analog zu den Adsorptionsmessungen (siehe Abschnitt 6.3.1), mit der Zeit, trotz gleichbleibender Bedingungen, absinkt. Abbildung 7.6 zeigt dieses Verhalten am Beispiel einer Suspension aus 200 nm großen SiO₂-Kugeln in Reinstwasser. Der zeitliche Signalabfall ist linear und ändert sich auch nicht wenn der Laser für eine gewisse Zeit abgeblockt wird (zwischen 460 und 500 s), was zeigt, dass eine laserinduzierte Veränderung der Probe als Grund für diese Signalabnahme ausgeschlossen werden kann. Dieses Verhalten beeinträchtigt die Potentialmessung erheblich, da der, bei der Zugabe von Salz beobachtete, Rückgang der Intensität nur zum Teil auf das veränderte Oberflächenpotential der Partikeln zurückzuführen ist, zu einem nicht vernachlässigbaren Anteil aber aus der "natürlichen" Signalabnahme resultiert. Deshalb wurden für alle in dieser Arbeit vorgestellten Potentialmessungen in der Durchflussmesszelle zwei Messkurven aufgenommen, um daraus den eigentlichen Potentialverlauf ermitteln zu können. Die erste Messung erfolgte dabei durch die Zugabe von Wasser zur Probe über die computergesteuerte Dosiereinheit, was neben der "natürlichen" Signalabnahme auch Signaländerungen aufgrund der Änderung der Partikelkonzentration durch die Wasserzugabe berücksichtigt. In der zweiten Messung wurde bei sonst völlig identischen Messeinstellungen das Salz zur Suspension dosiert. Abbildung 7.7 verdeutlicht das Vorgehen. Die tatsächliche Signalabnahme (graue Kreise) ergibt sich aus der relativen Abnahme des Signals der Messung mit Salzzugabe (schwarze Kreise) zum Signal der Referenzmessung (schwarze Quadrate). Die Auftragung der Referenzmessung erfolgt dabei über der den jeweiligen Messpunkten der eigentlichen Messung entsprechenden Salzkonzentration. Alle im Folgenden vorgestellten Messkurven, die in der Durchflussmesszelle aufgenommen wurden, sind auf diese Weise entstanden.

In der rechten Abbildung ist die Quadratwurzel des auf diese Weise ermittelten Intensitätsverlaufs dargestellt und sowohl über die PBG als auch das über das Gouy-Chapmann Modell (GCM) angenähert. In beiden Fällen ist, trotz der bereits relativ geringen Partikelgröße von 200 nm, eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

7.4.2 Normierung der Messsignale

SHG-Messungen an Partikelsystemen sind sehr stark von verschiedenen Einflussgrößen abhängig. So kann eine Messung am gleichen System zu unterschiedlichen Signalstärken führen, wenn bei einer anderen Wellenlänge, einer anderen Fokusposition oder einer anderen Anregungsintensität gemessen wird. Unterscheiden sich diese Einflussgrößen in zwei nacheinander durchgeführten Messungen am gleichen System, so stellt sich die Frage, wie sich dann die voneinander abweichenden, resultierenden Ergebnisse in Einklang bringen lassen. Entsprechend Gleichung 7.16 lässt sich die Intensität des gemessenen SHG-Signals $I_{2\omega}$ als Funktion des Partikeloberflächenpotentials Φ_0 , zweier Konstanten A und B, sowie einem Proportionalitätsfaktor g^2 zwischen Intensität und dem Quadrat des E-Felds beschreiben:

$$I_{2\omega} = g^2 \cdot (A + B\Phi_0)^2.$$
 (7.17)



Abbildung 7.7: Die zwei Messkurven einer Ladungsmessung an 200 nm großen SiO₂-Partikeln (Partikelkonzentration $3,3\cdot10^{11}$ #/ml) und der für die Potentialbestimmung resultierende Intensitätsverlauf (links). Dieser kann sowohl über die PBG (Gleichung 7.5) als auch über das GCM (Gleichung 7.16) gut angenähert werden (rechts).

 g^2 ist eine Kalibrierungskonstante, die die genannten Einflussfaktoren beinhaltet und sich somit in Messungen bei unterschiedlichen Einstellungen unterscheidet, während in Gleichung 7.17 die Größen *A* und *B* Konstanten des untersuchten Systems darstellen. Bei konstanter Oberflächenladungsdichte σ_0 hängt Φ_0 allein von der Ionenstärke in der Suspension ab und verschwindet, wenn diese sehr hoch wird (aufgrund von vollständiger Abschirmung der Oberflächenladung durch die eingebrachten Gegenionen). Somit läuft $I_{2\omega}$ in eine Sättigung:

$$I_{2\omega}(\nu \to \infty) = (gA)^2. \tag{7.18}$$

Erreicht die Messung die Sättigung, kann bei Auftragung der Quadratwurzel der Intensität der Einfluss der experimentellen Parameter durch Normierung auf den Sättigungswert eliminiert werden:

$$\frac{\sqrt{I_{2\omega}}}{(gA)} = 1 + \frac{B}{A}\Phi_0 = 1 + \frac{\chi_{eff}^{(3)}}{\chi^{(2)}}\Phi_0.$$
(7.19)

 $\langle \mathbf{a} \rangle$

Demnach ist das aufgetragene Signal nur noch von einem Systemparameter B/A abhängig. Abbildung 7.8 bestätigt die Anwendbarkeit der Vorgehensweise. Darin ist die Messung an einer Suspension aus 200 nm großen SiO₂-Kugeln bei der Zugabe von NaCl in der Durchflussmesszelle dargestellt, wobei sich der Fokus in beiden Messungen an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Freistrahls befand. Folglich unterscheiden



Abbildung 7.8: Die Absolutwerte des Signalverlaufs zweier unterschiedlicher Messungen am gleichen System (200 nm große Silica Kugeln, Partikelkonzentration $1,7 \cdot 10^{11}$ #/ml, NaCl-Zugabe) unterscheiden sich, da der Fokus an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Freistrahls lag (links). Die auf den Endwert normierten Verläufe stimmen sehr gut überein (rechts).

sich die absoluten Intensitäten in den beiden Messreihen (siehe Abbildung 7.8, links). Wird dagegen die auf den Sättigungswert normierte Quadratwurzel der Intensität, wie in der rechten Abbildung dargestellt, aufgetragen, so stimmen die Verläufe für beide Messungen überein. Diese Vorgehensweise führt gleichzeitig zu einer Verringerung an Parametern für die quantitative Auswertung der Messwerte. Neben der Oberflächenladungsdichte σ_0 , die den Verlauf des Oberflächenpotentials beeinflusst, bleibt mit dem

Systemparameter B/A nur eine weitere unbestimmte Größe in der Approximationsrechnung, was zu einer erhöhten Genauigkeit in der rechnerischen Auswertung führt. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 7.8 entsprechen dem Ergebnis der numerischen Rechnung anhand der PBG.

Es zeigt sich also, dass bei der Durchführung der Messung immer darauf zu achten ist, auch Werte bei sehr hohen Ionenkonzentrationen aufzunehmen, um den Sättigungswert $(gA)^2$ zu bekommen und die Normierung nach Gleichung 7.19 durchführen zu können.

7.5 Einfluss der Ionenzugabe auf das Potentialverhalten

Ionen unterscheiden sich neben ihrer Wertigkeit auch in ihrer Größe. In Wasser sind sie im Allgemeinen von einer Hydrathülle umgeben. Diese entsteht durch die Wechselwirkung der Dipole des Wassers mit der Ionenladung. Kleinere Ionen gleicher Ladung besitzen eine höhere Oberflächenladungsdichte, was entsprechend zu einer dickeren Hydrathülle führt. Die Wechselwirkung von Ionen mit einer geladenen Oberfläche sind also sehr komplex, da neben der Ladung und Größe auch die Hydrathülle einen Einfluss hat. Es wurde zum Beispiel gezeigt, dass Gegenionen sich umso besser einer Grenzfläche annähern und in der Sternschicht anreichern, je weniger sie hydratisiert sind, was dazu führt, dass das Sternpotential abgesenkt, die elektrostatische Abstoßung reduziert und damit die kritische Salzkonzentration zur Aggregation erniedrigt wird [73]. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zur intuitiven Erwartung, dass die höhere Ladungsdichte kleinerer Ionen zu einer höheren Affinität gegenüber einer anders geladenen Oberfläche führt. Hofmeister untersuchte den Einfluss verschiedener Ionen auf ihre eiweißfällende Wirkung und stellte die beobachtete Abfolge in der nach ihm benannten Hofmeisterreihe dar [81]. Diese lautet für die im Folgenden betrachteten einwertigen An- bzw. Kationen [74]:

$$SO_4^- > Cl^- > NO_3^-$$
 bzw. $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ (7.20)

und entspricht der Affinität der Ionen gegenüber entgegen geladenen Oberflächen. Im Folgenden soll nun untersucht werden, inwieweit das Oberflächenpotential von SiO₂-Partikeln, durch die Art der sich im System befindenden Ionen, beeinflusst wird.

7.5.1 Einfluss der Coionen

Um den Einfluss von negativen Ionen auf das Ladungsverhalten der ebenfalls negativ geladenen SiO_2 -Partikeln zu untersuchen, wurden verschiedene Salze mit dem selben Kation zu einer Suspension aus 200 nm großen SiO_2 -Partikeln (Monospheres, Merck) gegeben. Abbildung 7.9 (links) zeigt, dass der Verlauf des SHG-Signals und damit des



Abbildung 7.9: Die Zugabe eines Salzes mit höherer Gegenionenanzahl führt zu einem schnelleren Signalabfall, während weder Konzentration noch Art des Anions einen nennenswerten Einfluss auf die Ladungsabschirmung durch die Gegenionen bei den 200 nm großen SiO₂-Partikeln (Monospheres, Merck, gemessen in der DMZ) haben.

Oberflächenpotentials für die Salze NaCl und NaNO₃ identisch ist. Hier ist offensichtlich die Abschirmung durch die Na⁺-Ionen entscheidend für das Signalverhalten, während die Art des Anions keine nennenswerten Auswirkungen hat. Das gleiche Verhalten konnte auch für 1:1 Lithium- und Kaliumsalze beobachtet werden. Im Fall von Na₂SO₄ ist der Signalabfall schneller. Dies ist auch zu erwarten, da die Auftragung über der Salzkonzentration erfolgt und somit bei der gleichen Salzkonzentration bereits doppelt so viele Na⁺-Gegenionen ins System eingebracht wurden. Wird daher das E-Feld über der Na⁺-Konzentration aufgetragen (siehe Abbildung 7.9, rechts), stimmt der Verlauf mit den beiden vorherigen überein. Diese Messung zeigt, dass nicht nur die Art des Anions, sondern auch dessen Konzentration keinen nennenswerten Einfluss auf das Abschirmungsverhalten ausüben. Dieses ist somit ausschließlich durch die Art und die Konzentration des Gegenions bestimmt, was im Folgenden genauer betrachtet wird.

7.5.2 Einfluss der Gegenionen

Der Einfluss der Gegenionen wurde ebenfalls für die 200 nm großen Silica-Partikeln am Beispiel von Chlorid- und Nitratsalzen untersucht. In der Herleitung der PBG spielt die Ionenart keine Rolle, da in dem Modell punktförmige Ionen angenommen werden und nur die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Partikel und Ion berücksichtigt wird. Entsprechend müsste der Potentialverlauf als Funktion der Salzkonzentration für unterschiedliche Kationen gleicher Wertigkeit identisch sein. Der Verlauf des SHG-Signals sollte nach Gleichung 7.15 somit auch keine Unterschiede zeigen, da die Konstanten *A* und *B* von Eigenschaften der untersuchten Partikeln bzw. der umgebenden Lösemittelmoleküle abhängt, nicht aber von der Ionenart. In der Messung sind dagegen deutliche Unterschiede zu sehen, wie Abbildung 7.10 zeigt. Damit "sieht" die Methode ganz



Abbildung 7.10: Das SHG-Signalverhalten von 200 nm großen SiO_2 -Partikeln bei der Zugabe von verschiedenen Salzen des gleichen Anions. Sowohl für Chlorid- (links) als auch für Nitratsalze (rechts) sinkt das Signal stärker mit größer werdenden Ionen. Eine Abweichung von diesem Verhalten zeigt CsCl.

offensichtlich unterschiedliche Oberflächenpotentiale bei der Zugabe verschiedener Kationen. Dies kann in der Poisson-Boltzmann Beschreibung derart berücksichtigt werden, dass das Oberflächenpotential Φ_0 durch einen zusätzlichen Term Φ_0^a ergänzt wird, der die ionenspezifische Erhöhung oder Erniedrigung des eigentlichen Oberflächenpotentials wiedergibt ($\Phi^* = \Phi_0 + \Phi_0^a$). Dabei kann Φ_0^a positiv oder negativ sein, je nachdem ob das effektive Potential stärker oder schwächer als das elektrostatische Potential allein ist. Das modifizierte Potential muss einer, im Vergleich zur tatsächlichen Ladung, ebenfalls modifizierten "fiktiven" Oberflächenladungsdichte σ_0^a entspringen. Für die Messung bedeutet dies ein unterschiedlich starkes Abfallen des Signals. Allerdings ist das Signal der reinen Partikelsuspension ohne Salzzugabe für alle Messkurven gleich. Das bedeutet, dass eine auf den Anfangswert $E_{2\omega}^0$ normierte Messung durchgeführt wird. Der Verlauf ergibt sich aus Gleichung 7.15 zu:

$$E_{2\omega} = \frac{E_{2\omega}^{0}}{A + B\Phi_{0}^{*}} \cdot (A + B\Phi^{*}) = \underbrace{\frac{AE_{2\omega}^{0}}{A + B\Phi_{0}^{*}}}_{A^{**}} + \underbrace{\frac{BE_{2\omega}^{0}}{A + B\Phi_{0}^{*}}}_{B^{**}} \Phi^{*} = A^{**} + B^{**} \cdot \Phi^{*}.$$
(7.21)

In Gleichung 7.21 entspricht Φ_0^* dem Wert des fiktiven Potentials bei der Ionenkonzentration Null und $E_{2\omega}^0$ dem Faktor, der das normierte Signal auf den Anfangswert skaliert. Der Signalverlauf sollte also, wie zuvor über Gleichung 7.15 beschreibbar sein, wobei die neuen Konstanten A^{**} und B^{**} von der Ionenart abhängen, während der Quotient der Konstanten dagegen ein systemspezifischer Wert ist:

$$\frac{B^{**}}{A^{**}} = \frac{B}{A}.$$
 (7.22)

Gleichung 7.19 kann somit weiterhin zur Auswertung verwendet werden. Im Anhang A.7 ist der Potentialverlauf für unterschiedliche Oberflächenpotentiale, wie er sich aus

der PB-Berechnung ergibt, dargestellt sowie der daraus resultierende Verlauf der SHG-Intensität unter den oben getroffenen Annahmen. Diese Darstellung verdeutlicht, dass dass effektive Potential Φ_0^* in der vorgestellten Messung mit steigendem Ionenradius abgesenkt wird. In Tabelle 7.1 sind der Quotient aus B^{**} und A^{**} , die fiktive Oberflächenladungsdichte σ_0^* und das fiktive Oberflächenpotential Φ_0^* bei einer reinen Suspension ohne Salzzugabe, die mittels einer entsprechenden Approximationsrechnung bestimmt wurden, aufgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Berechnung des Oberflächenpotentials

Anion			Cl	_			NO_3^-	
Kation		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs^+	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Radius	[pm]	94	117	149	186	94	117	149
B^{**}/A^{**}	[V]	2,84	3,54	4,00	4,55	3,00	3,89	4,22
σ_0^*	$[mC/m^2]$	17,1	16,3	12,6	5,6	17,5	14,8	10,3
$arPsi_0^*$	[mV]	147,5	142,3	127,8	98,8	146,7	136,2	118,7

 Tabelle 7.1: Ergebnisse der in Abbildung 7.10 dargestellten Messungen.

und der Oberflächenladungsdichte für die Zugabe größerer Kationen niedrigere Werte liefert. Da das berechnete Potential aus dem Abschirmverhalten resultiert und nicht aus der direkten Partikel - Ionen Wechselwirkung, bedeutet ein niedriger Potentialwert jedoch eine höhere Affinität der Ionen zur Oberfläche. Ein geringerer Wert drückt nämlich aus, dass weniger Ionen in das System gegeben werden müssen, um die gleiche Abschirmung zu gewährleisten. Das Ergebnis bestätigt somit die Hofmeisterreihe (siehe Gleichung 7.20).

Im Gegensatz dazu fällt auf, dass der Quotient von B^{**} und A^{**} mit steigendem Kationenradius steigt, wobei der Wert entsprechend den oben getroffenen Annahmen eigentlich eine suspensionsspezifische Konstante sein sollte. Andererseits ist bekannt, dass die Hydratisierung von Ionen mit kleinerem Radius ansteigt. Damit wird die Polarisierung der Wassermoleküle durch die geladene Partikeloberfläche abhängig von der sich auf der Oberfläche befindenden Ionenart sein. Diese wird bei stärker hydratisierten Ionen vermutlich geringer werden. In Gleichung 7.15 führt dies zu einer Erniedrigung von *B* und damit von B/A in Gleichung 7.19 bei kleineren Ionen, was den hier gefundenen Ergebnissen entspricht.

Bei der Zugabe des zweiwertigen Ca²⁺-Ions weicht der beobachtete Signalverlauf, deutlich vom Verhalten in den Messungen mit einwertigen Ionen ab (siehe Abbildung 7.11). Aufgrund der höheren Ladung dieser Ionen und der ebenfalls höheren Adsorbierbarkeit kommt es hier ganz offensichtlich frühzeitig zu einer Ladungskompensation und damit zur Destabilisierung der Suspension. Die resultierende Agglomeration der Partikeln führt zu Konzentrations- und Größenänderungen in der Probe und damit zu einem veränderten Signalverlauf. Eine Beschreibung mittels Poisson-Boltzmann ist somit lediglich



Abbildung 7.11: Das Signalverhalten bei der Zugabe von CaCl₂ weicht deutlich vom Verhalten bei Salzen einwertiger Ionen ab. Vermutlich führt die schnelle Ladungskompensation zu Agglomeration der Partikeln und damit zu Signaländerungen. Eine Approximationsberechnung mittels der PBG bei niedrigen Konzentrationen ist nicht eindeutig bestimmt.

im Bereich niedriger Salzkonzentration (< 3 mmol/l) möglich. Eine solche Beschreibung ist jedoch nicht eindeutig, wie die verschiedenen in der Abbildung dargestellten Approximationskurven bestätigen und kann somit nicht zur Bestimmung der Parameter σ_0 und B/A verwendet werden. Unabhängig von der Ursache dieses Verhaltens ist der Signalverlauf reproduzierbar, was die beiden Messkurven zweier unterschiedlicher Versuche unter gleichen Bedingungen aufzeigen.

Insgesamt verdeutlicht das Ergebnis der Messung, dass eine Kalibrierung des Signals zur quantitativen Auswertung des Oberflächenpotentials anhand des Poisson-Boltzmann Modells schwierig ist, da diese allein die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ionen und Oberfläche berücksichtigt. Dennoch kann das Modell angewendet werden, um ein Potential zu ermitteln, welches jedoch nur einem ionenspezifischen Partikeloberflächenpotential entspricht. Zu einer quantitativen Bestimmung des Oberflächenpotentials ist dagegen eine Erweiterung des Modells notwendig, welche sämtliche Wechselwirkungen zwischen der geladenen Partikeloberfläche, den umgebenden Ionen und Wassermolekülen sowie die räumliche Ausdehnung der Ionen berücksichtigt. Alternativ wäre eine Kalibrierung des Messsignals mittels einer alternativen Messmethode möglich, wobei diese für jede Ionenart individuell durchgeführt werden müsste.

7.5.3 Zugabe einer Base

Wie bereits mehrfach erwähnt, kann die Oberflächenladung durch Variation des pH-Werts der Suspension verändert werden. Bei der Zugabe einer Lauge erhöht sich die



negative Ladung von SiO₂-Partikeln. Gleichzeitig werden aber auch Gegenionen eingebracht, die auf die Oberfläche wandern und die eigentliche Ladung abschirmen. Ab einer

Abbildung 7.12: Der Verlauf des SHG-Signals und des Zetapotentials als Funktion der Laugenkonzentration für 1,1 μ m große SiO₂-Kugeln, gemessen in einer 2 mm Küvette bei einer Partikelkonzentration von 0,01 Gew%.

bestimmten Laugenkonzentration sind alle Hydroxylgruppen der Partikeloberfläche deprotoniert, d. h eine weitere Erhöhung der Oberflächenladung ist nicht mehr möglich. Eine Erhöhung der Anzahl der Basenmoleküle entspricht dann lediglich der Erhöhung der Ionenstärke in der Suspension. Damit kommt es zu einer Abschirmung der Ladung durch die zusätzlich eingebrachten Gegenionen und das beobachtete Potential sinkt. Dieses Verhalten kann sowohl über eine SHG-Messung, als auch über eine ζ-Potentialmessung beobachtet werden (siehe Abbildung 7.12). Der "Umkehrpunkt" liegt bei beiden Methoden in etwa bei der gleichen Laugenkonzentration von 0,01 mol/l. Ein Unterschied ist jedoch in der Maximalladung zu erkennen. Während diese bei der ζ -Potential Messung für beide Laugenarten gleich ist, ist bei der SHG-Messung ein deutlicher Unterschied der Maximalwerte zu erkennen. Dieser lässt sich darauf zurückführen, dass Kaliumionen, entsprechend der Hofmeisterreihe (siehe Gleichung 7.20), eine höhere Affinität gegenüber der negativ geladenen Oberfläche von SiO₂-Partikeln besitzen. Der Betrag der Oberflächenladung ist durch die Konzentration an OH--Ionen gegeben. Somit ist die Ladung, bei gleicher Konzentration der Laugen, im Fall von Kaluimhydroxid stärker abgeschirmt als bei Natron, was zu einem entsprechend niedrigerem Sternpotential führt. Auf das Scherebenenpotential scheint dieses Verhalten jedoch keinen Einfluss zu haben, weshalb der Unterschied in der ζ-Potentialmessung nicht aufgelöst wird. Bei der Abschirmung zeigt sich dort sogar das entgegengesetzte Verhalten, da das Potential hier bei der Zugabe von NaOH stärker abfällt als bei KOH. Allerdings relativiert sich diese Beobachtung bei Berücksichtigung der Messgenauigkeit (Fehlerbalken in der Abbildung). Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beweis dafür, dass SHG-Messung und dynamische Lichtstreuung auf unterschiedliche Einflussgrößen reagieren.

7.5.4 Ionenzugabe bei unterschiedlichen pH-Werten

Da sich, wie gerade gezeigt, das Potential mit dem pH-Wert ändert, sollte dessen Verlauf und damit auch der des SHG-Signals bei der Zugabe eines Elektrolyten je nach pH-Wert unterschiedlich sein. Abbildung 7.13a zeigt das Signalverhalten einer Suspension aus



Abbildung 7.13: a) Der Verlauf des SHG-Signals als Funktion der Ionenstärke in SiO₂-Suspensionen (Monospheres 200) verschiedener pH-Werte. (Partikelgröße 200 nm, Partikelkonzentration 1,0 Gew%, Messung in der DFM). b) Die über die numerische PB-Berechnung ermittelten Werte für σ_0^* und Φ_0^* als Funktion des pH-Werts.

200 nm großen SiO_2 -Partikeln für unterschiedliche pH-Werte bei der Zugabe von NaCl. Der Suspensions-pH wurde über die Zugabe von Natronlauge eingestellt. Die Messung erfolgte in der DFM. Die über den Dosimaten zur Suspension gegebene Salzbasislösung war auf den gleichen pH-Wert wie die jeweilige Suspension eingestellt.

Es ist in der Abbildung zu erkennen, dass bei Suspensionen mit höherem pH-Wert der Signalabfall flacher verläuft als bei niedrigerem pH-Wert, d. h. mehr Ionen müssen in das System gebracht werden, um die gleiche Abschirmung zu erzielen. Dieses Verhalten bestätigt die höhere Partikelladung. Eine Berechnung des Signalverlaufs anhand der numerischen Lösung der PBG liefert die "fiktiven" Werte der Oberflächenladungsdichte und des Oberflächenpotentials, welche in Abbildung 7.13b aufgetragen sind. Auch dieses Ergebnis bestätigt die Zunahme der Oberflächenladung bei der Zugabe einer Base.

7.5.5 Ionenverdrängung

Wird der gleiche Versuch wie zuvor durchgeführt, allerdings mit unterschiedlichen Gegenionen, ist ein interessanter Effekt zu beobachten. Abbildung 7.14 zeigt den Verlauf des SHG-Signals und des ζ -Potentials bei der Zugabe von KNO₃ zu einer Suspension 1,0 µm großer SiO₂-Partikeln, deren pH zuvor über NaOH auf den Wert 10 eingestellt wurde. Bei der Zugabe eines Salzes zur Suspension ist immer der übliche Signalabfall zu



Abbildung 7.14: Der Verlauf des SHG-Signals und des ζ -Potentials als Funktion der KNO₃-Konzentration bei einer mit NaOH eingestellten SiO₂-Suspension mit pH=10. (Partikelgröße 1,0 µm, Partikelkonzentration 0,01 Gew%, Messung in der DFM).

beobachten (siehe z. B. Abbildung 7.13a). Hier ist stattdessen ein Zwischenmaximum im SHG-Signalverlauf zu sehen, welches im Verlauf des ζ -Potentials nicht erscheint. Dieses ist auf Ionenverdrängung zurückzuführen, wie Abbildung 7.15 verdeutlichen soll. Zu Beginn der Messung befinden sich aufgrund der pH-Wert Einstellung bereits Na⁺-Ionen der zur pH-Wert Einstellung verwendeten Lauge in der Probe, von denen sich einige an die negativ geladenen Oberflächen der Partikeln angelagert haben. Bei der Zugabe von Kaliumnitrat wandern die K⁺-Ionen ebenfalls auf die Oberfläche und bewirken eine verstärkte Abschirmung der Ladung, was zu dem SHG-Signalabfall zu Beginn der Messung führt. Ab einer gewissen Ionenkonzentration sind alle "freien" Plätze für die



Abbildung 7.15: Die Verdrängung der Natriumionen durch die Kaliumionen: a) Zu Beginn der Messung befinden sich wenige Na⁺-Ionen auf der Partikeloberfläche. b) Die zugegebenen Kaliumionen wandern ebenfalls an die Oberfläche. c) Ist die Oberfläche vollständig bedeckt, werden die Natriumionen durch Kaliumionen ersetzt.

Ionen an der Partikeloberfläche belegt. Eine Erhöhung der K⁺-Konzentration führt dann zu einer Verdrängung der Na⁺-Ionen aufgrund der höheren Affinität (siehe Hofmeisterreihe 7.20). Aufgrund des größeren Ionenradius der Kaliumionen ist die Abschirmung aber nicht so effektiv, wie bei den kleineren Natriumionen, wodurch das Gesamtpotential wieder leicht steigt. Sind alle Plätze direkt an der Oberfläche von Kaliumionen belegt, führt eine weitere Erhöhung der Ionenkonzentration zu einer stärkeren Abschirmung und damit zu einem kontinuierlichen Verlauf, der wieder über die PBG beschrieben werden kann.

Diese Messung ist ein weiterer Beweis dafür, dass das SHG-Signal Informationen über das Oberflächenpotential liefert, die im Gegensatz zu ζ -Potentialmessungen direkt von der Partikeloberfläche stammen. Damit ist die SHG-Spektroskopie eine Methode, die ergänzend zu den bestehenden Verfahren eingesetzt werden kann, um neue Erkenntnisse von der bisher meist unzugänglichen Partikeloberfläche zu gewinnen und somit viele Zusammenhänge in der Kolloidchemie besser zu verstehen.

7.6 Unteres Partikelgrößenlimit bei der Potentialmessung

Wie in Abschnitt 3.3 erklärt wurde, existiert ein unteres Partikelgrößenlimit für die Erzeugung von SHG-Signalen an Partikelgrenzflächen. Insbesondere sinkt die Intensität mit kleiner werdenden Partikeln stark ab. Da die Signalstärken, bei den hier betrachteten Ladungsmessungen, aufgrund fehlender Moleküleigenresonanzen generell sehr schwach sind, stellt sich die Frage, wo das experimentelle Größenlimit für Ladungsmessungen mit dem derzeit verwendeten Aufbau liegt. Hierzu wurden verschiedene Messkurven an unterschiedlichen Levasil-Arten durchgeführt. Dabei handelt es sich um Kieselsole der Firma H.C. Starck. In Tabelle 7.2 sind die Produktbezeichnungen und die mittleren Partikelgrößen, die ermittelten Werte aus den Potentialmessungen, sowie die Partikelkonzentrationen bei denen die Messung durchgeführt wurden, aufgeführt. Für alle drei Levasilarten wurde das Signalverhalten als Funktion der Salzkonzentra-

Produktbezeichnung	X50	$arPsi_0^*$	σ_0^*	С
Levasil 50/30	55	$-138\pm5mV$	$0,02\pm 0,01{\rm C/m^2}$	4,8 Gew%
Levasil 100/45	30	$-234\pm8\ mV$	$0,20\pm0,03~{ m C/m^2}$	9,0 Gew%
Levasil 200/30	15	-	-	9,0 Gew%

Tabelle 7.2: Die Levasilarten, an denen SHG-Ladungsmessungen durchgeführt wurden.

tion bei der Zugabe von Natriumchlorid relativ zum Signalabfall bei der Zugabe von Wasser in der DFM aufgezeichnet. Die Ausgangssignale der reinen Partikelsuspensionen entsprachen dabei in etwa den Signalstärken des reinen Wasserstrahls. Dennoch lies sich für die beiden größeren Partikeln eindeutig eine Abnahme der SHG-Intensität mit zunehmender Salzkonzentration erkennen, wie Abbildung 7.16 zeigt. Eine Approximationsrechnung der Daten anhand der PBG gelang ebenfalls, während die Anwendung des Gouy-Chapman Modells aufgrund der sehr kleinen Partikelgrößen keine verlässlichen



Abbildung 7.16: Das SHG-Signal von Levasil 50 und Levasil 100 Suspensionen bei der Zugabe von NaCl. Beide Verläufe können über die PBG gefittet werden. Potentialmessungen an solch kleinen Partikeln sind also noch möglich.

Resultate mehr liefert. Für die ganz kleinen Partikeln ist zwar, wie in Abbildung 7.17 zu sehen, auch ein tendenzieller Abfall des Signals erkennbar, der Verlauf streut aber sehr stark und eine Approximationsrechnung liefert keine besonders gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Partikeln sind mit einen Durchmesser von 15 nm aber auch sehr klein. Zum Vergleich sei erwähnt, dass die laut Literatur kleinsten bisher mit SHG vermessenen Partikeln PSK mit einem Durchmesser von 47 nm waren. Diese hatten zudem MG auf der Oberfläche, was zu deutlich höheren Signalen führt.



Abbildung 7.17: Bei der Salzzugabe zu den 15 nm großen SiO₂-Partikeln einer Levasil 200 Suspension ist zwar tendenziell eine Signalabnahme zu erkennen, allerdings ergibt die Messung keinen kontinuierlichen Verlauf, der quantitativ ausgewertet werden könnte.

Außerdem wurde die Intensität in diesem Experiment unter einem Detektionswinkel von 90° gemessen [23], da gezeigt werden konnte, dass bei Partikeln in dieser Größenord-

nung das Signalmaximum in etwa bei diesem Winkel liegt. Daher sollte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden, ob bei einer Detektion des Signals unter größeren Winkeln eine Potentialmessung an den Partikeln des Levasil 200 möglich ist. Zumindest ist zu vermuten, dass das Größenlimit noch nicht bei 30 nm erreicht ist, da diese bereits mit einem "ungünstigen" Aufbau noch gemessen werden können.

Insgesamt zeigen diese Messungen, dass trotz der geringen Signale quantitative Potentialmessungen an SiO₂-Partikeln bis zu Partikelgrößen von etwa 30 nm möglich sind. Dies ist besonders bemerkenswert, da bisher noch von keiner SHG-Oberflächenmessung an so kleinen Partikeln in der Literatur berichtet wurde. Bei Partikeln unterhalb dieser Partikelgröße (< 30 nm) sind die Signale, zumindest bei der Messung in Transmissionsrichtung, dagegen so schwach, dass sie aufgrund von Rauschsignalen zu stark streuen um quantitative Ergebnisse zu liefern. Dennoch lässt sich auch dann noch eine Änderung des Potentials tendenziell erkennen.

7.7 Berücksichtigung der Partikelkonzentration

In all den bisher vorgestellten Messungen wurde die Partikelkonzentration außer Acht gelassen. Auch in der theoretischen Beschreibung des Potentialverlaufs kommt sie nicht vor. Dabei zeigt sich, dass die SHG-Signalabnahme aufgrund der Ladungsabschirmung bei der Zugabe von Gegenionen von der Partikelanzahl in der Suspension abhängt. Befinden sich mehr Partikeln in der Probe, ist insgesamt eine größere Gesamtladung im



Abbildung 7.18: Der Einfluss der Partikelkonzentration auf das Signalverhalten. Befinden sich mehr Partikeln in der Probe, ist eine höhere Menge an Gegenionen notwendig, um die gleiche effektive Abschirmung zu bekommen. Messung an $0,2 \mu m$ großen SiO₂-Kugeln (Monospheres 200, Merck) in der DFM.

System vorhanden, wodurch mehr Salz zur Suspension gegeben werden muss, um die gleiche Ladungsabschirmung wie bei einer geringeren Partikelanzahl zu erhalten, wie

Abbildung 7.18 (links) bestätigt. Darin ist die Signalabnahme mit zunehmender Salzkonzentration dargestellt, wobei die durchgezogenen Linien wieder dem Ergebnis der Approximationsrechnung anhand der PBG entsprechen (eine Approximation anhand des Gouy-Chapman Modells führt zu den gleichen Verläufen). Ein möglicher Ansatz, dieser Beobachtung Rechnung zu tragen, ist die Ionenstärke auf die Partikelanzahl zu beziehen. Abbildung 7.18 (rechts), in der die normierte SHG-Intensität über der relativen Salzkonzentration (d. h. die Anzahl an Salzmolekülen pro Partikel) aufgetragen ist, bestätigt diese Annahme. Entscheidend ist somit die Ionenkonzentration pro Partikel. Allerdings wird dieser Effekt vermutlich erst bei höheren Partikelkonzentrationen signifikant. In der hier vorgestellten Messung beträgt die Konzentration zwischen 0,2 Gew% und 1,0 Gew%, was bereits sehr hoch ist. Bei niedrigeren Konzentrationen wird die Menge an Ionen, die sich an der Partikeloberfläche anlagern, die Ionenkonzentration im Kontinuum nicht stark ändern und große Unterschiede sollten nicht zu beobachten sein. Dennoch zeigt diese Messung, wie bereits einige Messungen zuvor, dass die bestehenden Modelle zur theoretischen Beschreibung des SHG-Signals als Funktion der Oberflächenladung oder des Oberflächenpotentials verbessert werden müssen, um neben den vielen sehr aussagekräftigen qualitativen Messungen, die durch die SHG-Spektroskopie möglich sind, auch quantitative Messungen durchführen zu können. Die Entwicklung neuer Modelle muss daher einen Schwerpunkt der anstehenden Weiterentwicklung des Messverfahrens darstellen.

Kapitel 8

Hyper-Rayleigh Streuung

8.1 Grundlagen

8.1.1 Die Entwicklung der Methode

Hyper-Rayleigh Streuung (HRS) einer isotropen Lösung wurde experimentell zum ersten Mal 1965, kurz nach der Entwicklung des ersten Rubin-Lasers und damit einer Lichtquelle ausreichend hoher Intensität, beobachtet [38]. Generell können nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung nur in nicht inversionssymmetrischen Materialien erzeugt werden (siehe Abschnitt 3.2) und sollten in homogenen Lösungen somit nicht zu beobachten sein. Allerdings ist eine Lösung nur im zeitlichen und räumlichen Mittel inversionssymmetrisch. Eine lokale oder instantane Betrachtung des Systems zeigt dagegen Symmetriebrüche, die aus Fluktuationen der Molekülorientierungen oder der molekularen Elektronenverteilung resultieren und Ursprung nichtlinearer optischer Effekte zweiter Ordnung sind [82]. Wenngleich der Effekt an sich seit langem bekannt ist, gewann er erst zu Beginn der neunziger Jahre an Bedeutung, als Persoons und Clays zum ersten Mal die Hyperpolarisierbarkeit eines gelösten Stoffes in einer Lösung mittels HRS bestimmten [39, 56]. Dieses Experiment kann als der große Durchbruch der Methode betrachtet werden, deren Popularität seitdem enorm gestiegen ist. Das entscheidende Ergebnis war dabei die Erkenntnis, dass sich die Intensität des Gesamtsignals, welche proportional zum Quadrat der Eingangsintensität ist, additiv aus den Intensitäten der einzelnen Komponenten des Systems zusammensetzt. Im Falle eines Zwei-Komponenten-Systems also folgende Korrelation besteht:

$$I_{2\omega} = G_f \left[N_S \langle \beta_S^2 \rangle + N_L \langle \beta_L^2 \rangle \right] I_{\omega}^2 \cdot e^{-\left(\alpha_{2\omega}^S N_S + \alpha_{2\omega}^L N_L\right)}, \tag{8.1}$$

wobei G_f eine Kalibrierungskonstante des Systems ist, welche die Detektionsgeometrie und lokale Feldeffekte berücksichtigt. N_i entspricht der Anzahlkonzentration des Stoffes *i* (der Index *S* steht für den gelösten Stoff und der Index *L* für das Lösungsmittel) und die spitzen Klammern repräsentieren die Mittelung über alle Raumrichtungen. Adsorbiert oder streut die untersuchte Probe Licht der Signalwellenlänge, muss dies durch einen Korrekturterm nach Lambert-Beer berücksichtigt werden, wobei $\alpha_{2\omega}^i$ dem entsprechenden Extinktionskoeffizienten entspricht.

Inzwischen ist HRS als die Methode der Wahl für die Bestimmung molekularer Hyperpolarisierbarkeiten etabliert. Aber auch andere molekulare Eigenschaften in Lösungen können mittels HRS untersucht werden. Ray et al. gelang es z. B. die Verteilung eines gelösten Stoffes in einer Mischung zweier nicht mischbarer Lösungsmittel zu ermitteln [83]. Hierbei wurde ausgenutzt, dass sich die Hyperpolarisierbarkeit eines Moleküls aufgrund lokaler Feldeffekte je nach Lösungsmittel unterscheidet. Weiterhin konnte die Gruppe die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren bestimmen [84]. Ghosh et al. bestimmten kritische Mizellkonzentrationen (critical micelle concentration, CMC) mittels HRS [51]. Sie konnten zeigen, dass die freien Moleküle und die in Mizellen gebundenen Moleküle unterschiedliche Beiträge zum gemessenen Signal liefern, wobei die Signale der Moleküle in den Mizellen deutlich niedriger als die der freien Moleküle sind. Dadurch kann, bei der Messung des HRS Signals als Funktion der Molekülkonzentration in der Lösung, ein Signalabfall beobachtet werden, wenn die CMC erreicht wird. Diese Messung verdeutlicht, dass die Hyperpolarisierbarkeit von Molekülen von der strukturellen Anordnung der Moleküle zueinander abhängt, ein Effekt welcher auch bei der Untersuchung von Nanopartikeln zum tragen kommt, da hier die Moleküle innerhalb der Partikeln in einer bestimmten Struktur zueinander angeordnet sind. In diesem Kapitel sollen zunächst HRS-Messungen an Molekülen vorgestellt werden. In einer ersten Messung zur Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit von Kristallviolett (CV) wird gezeigt, dass HRS-Messungen ohne Modifikationen am bestehenden optischen Aufbau durchgeführt werden können. Anschließend werden das Konformationsverhalten mizellarer Strukturen aus amphiphilen Polymeren, sowie durch die Mizellen induzierte Solubilisierungsprozesse untersucht. Danach sollen HRS-Messungen an Partikeln vorgestellt werden. Neben der Agglomeration von Goldnanopartikeln sind die Kristallisation und das Wachstumsverhalten von Zinkoxidpartikeln Gegenstand der Untersuchungen.

8.1.2 HRS Messungen im SHG-Aufbau

In üblichen HRS-Experimenten werden Nanosekunden-Pulslaser zur Anregung verwendet und das HRS-Signal wird aufgrund der im Vergleich zur Detektion in Vorwärtsrichtung einfacheren Signalseparation senkrecht zur Einfallsrichtung des Laser detektiert [39]. 1994 wurde von Clays und Persoons zum ersten Mal ein Femtosekundenlaser eingesetzt, um die Hyperpolarisierbarkeit von CV in Methanol zu bestimmen [57]. Weiterhin untersuchten die beiden Autoren auch die Winkelverteilung des HRS-Signals, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Signale in Vorwärtsrichtung (entlang der Ausbreitungsrichtung des anregenden Lichts) sogar höher als unter 90°sind [85, 86]. Diese Ergebnisse deuten an, dass HRS-Messungen ohne Modifikationen des für die SHG- Messungen verwendeten Aufbaus möglich sein sollten. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Hyperpolarisierbarkeit von CV in Methanol, einem etablierten Modellund Referenzsystem für HRS-Messungen mit Femtosekundenlasern, gemessen.

8.1.3 Die Bestimmung von Hyperpolarisierbarkeiten

Gleichung 8.1 beschreibt das HRS-Signalverhalten in Abhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeiten der gelösten Moleküle β_s und des Lösungsmittels β_L . Da das Messvolumen konstant ist, kann in der Gleichung die Anzahldichte des Lösungsmittels N_L , unter Zuhilfenahme der molaren Massen M_S , M_L und der Dichten ρ_S , ρ_L von Molekül und Lösungsmittel, durch die Anzahldichte der Moleküle N_S ausgedrückt werden. Gleichung 8.1 wird damit unter Vernachlässigung der Extinktion zu:

$$q = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} = \underbrace{G_f \cdot \left(\langle \beta_S^2 \rangle - \langle \beta_L^2 \rangle \cdot \frac{M_s}{M_L} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_S} \right)}_{m(\beta_L, \beta_S)} N_S + \underbrace{G_f \cdot \frac{\rho_L}{M_L} \cdot \langle \beta_L^2 \rangle}_{t(\beta_L)}.$$
(8.2)

Bei der Bestimmung einer unbekannten Hyperpolarisierbarkeit gibt es zwei prinzipielle Vorgehensweisen, die interne und die externe Referenzmethode. Im Folgenden sollen beide Methoden kurz vorgestellt werden.

8.1.3.1 Die externe Referenzmethode

Für die externe Referenzmethode muss zum einen die Hyperpolarisierbarkeit des verwendeten Lösungsmittels β_L bekannt sein, zum anderen wird ein Referenzmolekül mit ebenfalls bekanntem β_{Ref} benötigt. Wird dann der Quotient der gemessenen HRS-Intensitäten von beiden Proben gebildet, lässt sich die gesuchte Hyperpolarisierbarkeit der untersuchten Moleküle bestimmen:

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}^{Ref}} = \frac{\left(\beta_S^2 - \gamma_1^S(\beta_L)\right)N_S + \gamma_2(\beta_L)}{\left(\beta_{Ref}^2 - \gamma_1^{Ref}(\beta_L)\right)N_{Ref} + \gamma_2(\beta_L)},\tag{8.3}$$

wobei auf eine Darstellung der spitzen Klammern aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet wird. Die beiden bekannten Konstanten $\gamma_1^i(\beta_L)$ und $\gamma_2(\beta_L)$ sind wie folgt definiert:

$$\gamma_1^i(\beta_L) = \frac{M_S \rho_L}{M_L \rho_i} \beta_L^2 \quad \text{und} \quad \gamma_2(\beta_L) = \frac{\rho_L}{M_L} \beta_L^2. \quad (8.4)$$

Der Gerätefaktor G_f wird in Gleichung 8.3 herausgekürzt. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass G_f lokale Feldeffekte berücksichtigt, die vom verwendeten Lösungsmittel abhängen. In aller Regel ist der Einfluss zwar sehr gering, dennoch sollte darauf geachtet werden, eine Referenzprobe im gleichen Lösungsmittel zu verwenden, um sichergehen zu können, dass Gleichung 8.3 anwendbar ist. Prinzipiell reicht somit eine einzige Messung an der unbekannten Probe aus, um deren β zu ermitteln. In der Praxis sollten dagegen mehrere Werte bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen werden, um über die Mittelung mehrerer Werte eine höhere Genauigkeit zu gewährleisten.

8.1.3.2 Die interne Referenzmethode

Die interne Referenzmethode wird verwendet, wenn die Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels β_L bekannt ist. Dann wird die HRS-Intensität in Abhängigkeit der Anregungsintensität und der Moleküle/Partikel-Konzentration gemessen. Die Intensitätsver-



Abbildung 8.1: Vorgehensweise bei der internen Referenzmethode. Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung bei der Auftragung des quadratischen Koeffizienten über der Anzahlkonzentration des untersuchten Stoffes kann β s des Stoffes berechnet werden.

läufe bei einer festen Konzentration werden über eine quadratische Funktion angepasst und der resultierende quadratische Koeffizient q über der entsprechenden Konzentration aufgetragen. Diese Darstellung ergibt entsprechend Gleichung 8.2 eine Gerade, aus deren Achsenabschnitt $t(G_f, \beta_L)$ der Gerätefaktor G_f und damit aus der Steigung $m(G_f, \beta_L, \beta_S)$ die Hyperpolarisierbarkeit β_S des untersuchten Stoffs bestimmt werden kann. Abbildung 8.1 verdeutlicht das Auswerteverfahren. Ist statt der Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels der Gerätefaktor G_f aus einer Referenzmessung bekannt, können durch eine analoge Auswertung beide Hyperpolarisierbarkeiten bestimmt werden. Im strengen Sinne handelt es sich dann wieder um die externe Referenzmethode. Die Hyperpolarisierbarkeit wird in der Literatur allgemein in der Einheit esu (electrostatic unit) angegeben, die der SI-Einheit C³m³J⁻² entspricht. Der Umrechnungsfaktor von esu in die SI-Einheit beträgt 3, 71 · 10⁻²¹ [87]. Um eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten zu gewähren, werden alle Hyperpolarisierbarkeiten in dieser Arbeit in der Standardeinheit esu angegeben.

8.1.3.3 Kristallviolett als Referenzsystem

Für HRS-Messungen bei Wellenlängen im Bereich von 800 nm hat sich CV, ein organischer oktopolarer Farbstoff (siehe Strukturformel in Abbildung 8.3, rechts), aufgrund seiner hohen Hyperpolarisierbarkeit in diesem Bereich als ideales Referenzmolekül etabliert [57, 88]. Daher bietet es sich an, eine Messung der Hyperpolarisierbarkeit an diesem Farbstoffmolekül durchzuführen, um die Anwendbarkeit des verwendeten Aufbaus zu überprüfen. Für die Durchführung der internen Referenzmethode wird



Abbildung 8.2: Die Abhängigkeit des HRS-Signals von der Eingangsintensität kann durch quadratische Kurven beschrieben werden (links). Eine Auftragung der quadratischen Koeffizienten *q* über der Molekülanzahlkonzentration führt zu einem linearen Verlauf (siehe Gleichung 8.2).

die Abhängigkeit der HRS-Intensität $I_{2\omega}$ als Funktion der Eingangsintensität I_{ω} an verschieden konzentrierten Proben gemessen. Die Variation der Eingangsintensität erfolgt dabei über die computergesteuerte Verschiebung des Linearabschwächers (siehe Abschnitt 4.7). Ein geringer Anteil des einfallenden Lichtes ($\approx 4-5\%$) wird über eine Glasplatte vor der Probe abgelenkt und von einem mit dem Messrechner verbundenen Laserleistungsmessgerät detektiert. Die gemessene Intensität wird in ein Spannungssignal umgewandelt und vom Messrechner parallel zu den HRS-Signalen aufgezeichnet. In Abbildung 8.2 (links) sind der quadratische Signalverlauf und die zugehörigen quadratischen Kurven dargestellt. Darin ist die Selbstabsorption des CVs bereits heraus gerechnet. Die aus den quadratischen Approximationsrechnungen resultierenden Werte für q sind in der rechten Abbildung über der entsprechenden Konzentration aufgetragen. Ein linearer Verlauf ist eindeutig zu erkennen. Eine Auswertung entsprechend der internen Referenzmethode, unter der Verwendung des Literaturwerts $\beta_{MeOH} = 0,26 \cdot 10^{-30}$ esu für die Hyperpolarisierbarkeit von Methanol [89], liefert für die Hyperpolarisierbarkeit von CV in Methanol bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm einen Wert von $\beta_{CV} = (361 \pm 30) \cdot 10^{-30}$ esu, welcher im Rahmen der Fehlergenauigkeit gut mit den Literaturwerten von $\beta_{CV}^{lit} = (329 \pm 60) \cdot 10^{-30}$ esu [88] und $\beta_{CV}^{lit} = (450 \pm 100) \cdot 10^{-30}$ esu [57] übereinstimmt.

Allerdings wurde bei dieser Messung, wie bei den Arbeiten, aus denen die Literaturwerte stammen [57,88], der Einfluss der Zwei-Photonenfluoreszenz (TPF) von CV vernachlässigt. Abbildung 8.3 zeigt das spektral aufgelöste Signal der Probe bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm. Darin ist deutlich zu erkennen, dass sich die Intensität bei der halben Wellenlänge aus der Überlagerung eines Fluoreszenz- und des HRS-Signals zusammensetzt. Eine Korrektur der gemessenen Intensitäten um den Beitrag der TPF führt



Abbildung 8.3: Das spektral aufgelöste Signal von CV bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm zeigt eine Überlagerung von TPF und HRS (links). Die Strukturformel von CV (rechts).

damit zu den "tatsächlichen", niedrigeren Werten der Hyperpolarisierbarkeit. Für die hier vorgestellte Messung ergibt sich dann ein Wert von $\beta_{CV} = (197 \pm 22) \cdot 10^{-30}$ esu. Dieser stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem Wert von $\beta_{CV}^{lit} = (162 \pm 22) \cdot 10^{-30}$ esu aus der Arbeit von Rao et al., die als erste den TPF-Einfluss bei der Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit an CV untersuchten, überein [90]. Das Ergebnis verdeutlicht, dass bei HRS-Messungen immer ein spektral aufgelöstes Signal aufgezeichnet werden muss, um sicher gehen zu können, dass die gemessenen Signale wirklich aufgrund von Frequenzverdopplung und nicht durch Fluoreszenz- oder andere Hintergrundsignale entstanden sind.

8.2 Messungen an mizellaren Strukturen

In einem Projekt am Lehrstuhl wurde eine neue Art von amphiphilen Polyestern synthetisiert, die sich durch ihre Invertibilität in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität auszeichnen (siehe Abbildung 8.4). Die Makromoleküle bilden Mizellen aus, die es beispielsweise ermöglichen, in bestimmten Lösungsmitteln unlösliche Stoffe zu solubilisieren [91] oder aber als Nanoreaktoren für die Synthese von Nanopartikeln zu fungieren [92]. Die Herstellung des Polyesters erfolgte über eine Polykondensation von Sebacinsäure und Polyethylenglykol ($M_W = 600 \text{ g/mol}$). Eine genaue Beschreibung der Syntheseroute befindet sich in der Literatur [91].



Abbildung 8.4: Die Synthese des invertiblen amphiphilen Polyesters mit alternierenden hydrophoben und hydrophilen Gruppen.

Eine Charakterisierung der Mizellen und insbesondere deren Konformationsverhalten ist äußerst aufwendig bzw. nahezu ausgeschlossen. Cryo-TEM Aufnahmen zeigten zwar grob die Größe der Mizellen in Form leichter Schattierungen, eine Information über die Konformation der Moleküle innerhalb der Mizellen konnte dagegen nicht aufgelöst werden. Einzig die Messung der Kern-Spin-Resonanz (NMR) ermöglicht die Untersuchung der Molekülstruktur, ist aber mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden. Aufgrund der hohen Sensibilität der HRS auf Molekülkonformationsänderungen wurde daher getestet, ob diese Methode geeignet ist, Informationen über die Konformation der mizellaren Strukturen zu erhalten.

8.2.1 Einfluss der Lösungsmittelpolarität - Konformationsänderungen

In einem ersten Versuch sollte zunächst nachgewiesen werden, dass die Polyestermoleküle HRS erzeugen können. Dazu wurden Proben unterschiedlicher Molekülkonzentrationen in Aceton, Toluol und einer 50:50 (Vol:Vol) Mischung hergestellt und die Intensität des frequenzverdoppelten Signals gemessen. Die Spektren zeigten dabei eindeutig ein frequenzverdoppeltes Signal bei der halben Anregungswellenlänge von 400 nm, und die Signale der Proben mit und ohne Polymer unterschieden sich deutlich (siehe Abbildung 8.5a). Der resultierende Signalverlauf in Abhängigkeit der Polymerkonzentration ist in Abbildung 8.5b zu sehen. Dabei sind die dargestellten Intensitäten $I_{2\omega}^S$ bereits auf das Lösemittelsignal $I_{2\omega}^L$ entsprechend Gleichung 8.5 referenziert, entsprechen also den von den Makromolekülen stammenden Intensitäten.

$$I_{2\omega}^{S} = I_{2\omega} - \left(1 - \frac{m_{p}}{V\rho_{p}}\right) \cdot I_{2\omega}^{L}, \qquad (8.5)$$

wobei m_p die Gesamtmasse an Polymer in der Lösung, ρ_p die Dichte des Polymers und *V* das Probenvolumen sind. Ein linearer Signalanstieg kann beobachtet werden, woraus direkt verschiedene Folgerungen getroffen werden können. Zunächst zeigen die Makromoleküle eindeutig ein HRS-Signal, da die Signale signifikant von denen des reinen Lösungsmittels abweichen und zudem mit steigender Polymerkonzentration anwachsen. Der lineare Anstieg entspricht dem erwarteten Verhalten nach Gleichung 8.2 und zeigt,



Abbildung 8.5: a) Die Signalspektren des reinen Toluols und der Lösung mit Mizellen zeigen eindeutig ein frequenzverdoppeltes Signal bei der halben Anregungswellenlänge (Polymerkonzentration 0,01 g/ml, Anregungswellenlänge 800 nm, Anregungsintensität 1,2 W). Die Signalstärken der Proben sind zudem unterschiedlich groß. b) Die Konzentrationsabhängigkeit des HRS-Signals der Polyestermoleküle unterschiedet sich in verschiedenen Lösungsmitteln.

dass die Signalzunahme allein auf den Konzentrationsanstieg zurückzuführen ist. Bei einer Konformationsänderung der einzelnen Makromoleküle mit veränderter Konzentration, würde sich diese durch ein Abweichen vom linearen Verhalten in der Messkurve zeigen. Das bedeutet aber gleichzeitig, dass die Moleküle bereits als Mizellen vorliegen, denn auch die Mizellbildung entspricht einer Konformationsänderung. Die CMC liegt somit unterhalb der minimalen gemessenen Konzentration von 0,01 g/ml. Bei niedrigeren Konzentrationen kann das Signal des Polymers aber nicht mehr aufgelöst werden (da das Signal des Lösemittels in diesem Bereich dominiert), so dass eine Bestimmung der CMC an diesem Stoffsystem über HRS nicht möglich ist. Stattdessen wurde die CMC über Solubilisierung eines Farbstoffs sowie über Oberflächenspannungsmessungen (Wilhelmy Methode) bestimmt, wobei sich mit 0,002 g/ml und 0,004 g/ml bei beiden Methoden ein Wert deutlich unterhalb der minimal durch HRS messbaren Konzentration ergab.

Weiterhin zeigt Abbildung 8.5 ein unterschiedliches Signalverhalten des Polymers in den verschiedenen Lösungsmitteln. Auffällig ist dabei, dass die geringsten Signale in der 50:50 Mischung von Toluol und Aceton beobachtet werden. Die naheliegendste Erklärung für ein solches Verhalten wäre der Einfluss lokaler Feldeffekte. Dieser kann hier jedoch ausgeschlossen werden, da lokale Feldeffekte in polaren Lösungsmitteln – vor allem wenn sich darin Moleküle mit π -Elektronenbindungen befinden – zu Signalerhöhungen führen [93, 94], die Signale in Aceton also höher sein müssten als in Toluol. Auch bei der 50:50 Mischung würde somit ein Signal zwischen den Signalen der reinen Lösungen erwartet werden. Eine Erklärung für die beobachteten Ergebnisse ist dagegen das Konformationsverhalten der Makromoleküle in den Mizellen. Aufgrund der invertierbaren Eigenschaften der Polymermakromoleküle werden sich im polaren Lösungs-



Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der verschiedenen Mizell- und Polyesterkonformationen in unterschiedlichen Lösungsmitteln. In Aceton werden sich die hydrophilen Gruppen (schwarz) nach außen drehen und die Makromoleküle sind leicht gestreckt. In Toluol befinden sich die hydrophoben Gruppen (grau) außen und die Moleküle sind stark gestreckt. In der 50:50 Mischung von Toluol und Aceton sind die Moleküle verknäult. (Die Darstellung eines Co-Blockpolymers ist aus illustratorischen Gründen gewählt. Die untersuchten Polymere sind dagegen amphiphil, verhalten sich daher komplexer, aber tendenziell gleich.)

mittel Aceton die hydrophilen Gruppen der Mizellen nach außen drehen, während sich im unpolaren Toluol die hydrophoben Gruppen außen befinden. Gleichzeitig zeigen die hydrophoben Gruppen der Sebacingruppe in Toluol eine größere Löslichkeit als in Aceton, so dass die Makromoleküle stärker gestreckt sind und damit höhere HRS-Signale verursachen. Bei der 50:50 Mischung gibt es dagegen keine bevorzugte Ausrichtung der Gruppen. Die Moleküle sind verknäult und damit deutlich symmetrischer als im Falle gestreckter Moleküle, was zu den geringsten HRS-Signalen führt.

Um dieses Verhalten zu bestätigen, wurde bei einer konstanten Polymerkonzentration (0,01 g/ml) aber unterschiedlichen Volumenverhältnissen der Lösungsmittel eine weitere Messung durchgeführt. Abbildung 8.7 zeigt die auf das Signal des reinen Lösungsmittels bezogenen Intensitäten. Das Signal in purem Aceton ändert sich bei Erhöhung der Toluolkonzentration kaum, bis eine Mischung der Lösungsmittel im gleichen Volumenverhältnis erreicht ist. Dort fällt das Signal leicht ab, bevor es bei noch höherem Toluolanteil stark steigt. Zum Vergleich sind im selben Graph die über dynamische Lichtstreuung gemessenen Mizellgrößen dargestellt. Eine Übereinstimmung im Verhalten zwischen der Mizellgröße und den HRS-Signalen ist eindeutig zu erkennen. Dieses Ergebnis festigt die Annahme, dass die Konformation der Makromoleküle sich wie in Abbildung 8.6 dargestellt verhält und damit die Ursache für die HRS-Signalunterschiede ist, da ausgestrecktere Moleküle zwangsläufig zu größeren Mizellen führen. Eine Erhöhung der Signale aufgrund größerer Mizellen aus mehr assozierten Molekülen kann dagegen ausgeschlossen werden. Dies würde nämlich bedeuten, dass das HRS-Signal eines einzelnen Makromoleküls, welches sich in einer stärker assozierten Mizelle befindet, ein größeres Signal liefert als ein Makromolekül, welches mit weniger Molekülen einen



Abbildung 8.7: Der HRS-Signalverlauf für unterschiedliche Volumenverhältnisse der Lösungsmittel Toluol und Aceton verhält sich ähnlich der Mizellgröße.

Verbund bildet, da die Gesamtkonzentration an Polymer in allen Lösungen gleich groß gewählt wurde. In bisherigen Beobachtungen konnte dagegen immer eine Verringerung des auf das Einzelmolekül bezogenen Signals bei einer Anordnung in einen Molekülverbund festgestellt werden (siehe z. B. [51,95] oder die Untersuchung zur Solubilisierung in Abschnitt 8.2.3 oder zur Partikelreifung in Abschnitt 8.3.2.2).

8.2.2 Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit

Um die beobachteten Signale besser zu quantifizieren wurde die Hyperpolarisierbarkeit der Moleküle in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (Aceton, Toluol, THF und Wasser) durch Messung der Intensitätsabhängigkeit bestimmt. Die Polymerkonzentration aller Proben betrug 0,01g/ml. Die Messungen wurden je einmal für das reine Lösungsmittel und einmal für das Polymer im Lösungsmittel durchgeführt, während eine Referenzmessung an CV den zur Berechnung der Hyperpolarisierbarkeiten benötigten Gerätefaktor G_f (siehe Gleichung 8.2) lieferte. Mögliche Variationen des Gerätefaktors aufgrund lokaler Feldeffekte konnten vernachlässigt werden, da die Abweichung der in Toluol, Wasser und Methanol bestimmten Gerätefaktoren zueinander unter 3 % liegt und in der Fehlerberechnung berücksichtigt wurde. Durch den Fit einer quadratischen Funktion an den Intensitätsverlauf kann der quadratische Koeffizient q und daraus die Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels und der Moleküle berechnet werden. Die Messwerte und die berechneten Kurven sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Die Verläufe deuten bereits an, dass aufgrund des schnelleren Anstiegs der Signale in unpolaren Lösungsmitteln, die Hyperpolarisierbarkeit der Moleküle in unpolarer Umgebung steigt. In Tabelle 8.1 sind die ermittelten Werte von β zusammen mit dem Snyder Polaritätsindex, welcher ein Maß für die Polarität ist (je höher der Wert desto polarer das Lösungsmittel), für das jeweilige Lösungsmittel zusammengefasst. Dabei beziehen sich die Werte für



Abbildung 8.8: Die Quadratische Intensitätsabhängigkeit des HRS-Signals der Polymermizellen in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Quadrate entsprechen den Messwerten der Polymerlösungen, die Kreise denen der reinen Lösungsmittel.

den Polyester auf ein einzelnes Makromolekül. Entsprechend der Erwartung steigt der Wert mit sinkender Polarität des Lösungsmittels aufgrund der stärkeren Streckung der Moleküle, wobei der Unterschied der Hyperpolarisierbarkeiten in Wasser und Aceton aufgrund der relativ großen Fehler nicht eindeutig festgelegt werden kann. Das Ergebnis verdeutlicht, dass HRS tatsächlich das Potential besitzt, Konformationsänderungen molekularer Systeme zu charakterisieren. Dabei liegt die Stärke neben der einfachen experimentellen Umsetzung sicher in der hohen Zeitauflösung der Methode, die es erlauben sollte, dynamische Strukturänderungen solcher Systeme online zu beobachten.

8.2.3 Solubilisierung - Beobachtung des Phasentransfers

Wie bereits erwähnt, sind die untersuchten Mizellen in der Lage, unlösliche Moleküle zu solubilisieren. Um einen besseren Einblick in den Solubilisierungsvorgang zu bekommen, wurde der Prozess über zeitlich aufgelöste UV-Vis-Absorptions- und HRS-Messungen am Beispielsystem "MG in Toluol" beobachtet. MG ist in Toluol unlöslich

Lösungsmittel	$\beta_{\rm L}[10^{-30}{\rm esu}]$	$\beta_p[10^{-30}esu]$	Snyder Polaritätsindex
Wasser	$0,21\pm0,01$	$15,8 \pm 6,6$	9,0
Aceton	$0,39\pm0,01$	$13,7\pm5,2$	5,4
THF	$0,44\pm0,01$	$22,8\pm 3,3$	4,2
Toluol	$0,43\pm0,01$	$29,4\pm 2,1$	2,3

Tabelle 8.1: Die Hyperpolarisierbarkeiten der verschiedenen Lösungsmittel und des Polymer-



Abbildung 8.9: Das Signalspektrum einer MG-Lösung in Wasser bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 800 nm. Die TPF überlagert das HRS-Signal nur unwesentlich.

und gleichzeitig ein ideales Modellsystem für beide Messmethoden, da es sowohl eine hohe Absorption im Sichtbaren, wie auch eine hohe Hyperpolarisierbarkeit bei einer Anregung von 800 nm besitzt. Gleichzeitig ist bei einer HRS-Signalwellenlänge von 400 nm kaum noch ein Einfluss der TPF zu sehen (siehe Abbildung 8.9).

Die UV-Vis-Messung wurde bei der Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums von 423 nm in einem Cary Varian 100 Spektrometer durchgeführt. Die beobachtete Absorption steigt mit der Zeit kontinuierlich an, bis ein Signalmaximum erreicht wird (siehe Abbildung 8.10, links). Dabei ist der Signalanstieg einzig auf die zunehmende Anzahl an MG im Messvolumen zurückzuführen. Die Absorbanz ist also ein direktes Maß für die Anzahl der solubilisierten Moleküle. Der Vergleich des zeitlichen Verlaufs bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen aber gleicher Farbstoffmenge (es wurde eine Überschussmenge gewählt, d. h. dass mehr Farbstoff zugegeben wurde als durch die Polymere solubilisiert werden kann) zeigt, dass die Gesamtmenge an solubilisiertem Farbstoff durch die Polymerkonzentration bestimmt ist, ebenso wie die Solubilisierungsgeschwindigkeit.

makromoleküls in diesen Lösungsmitteln.

Im Gegensatz zu der optischen Absorption hängt das HRS-Signal nicht nur von der Anzahl der solubilisierten Moleküle, sondern auch von deren gegenseitiger Orientierung ab [51, 96]. Entsprechend verhalten sich die Messkurven des nichtlinearen optischen Signals anders und lösen offensichtlich neben der eigentlichen Solubilisierung weitere Prozesse des Systems auf. Die in der rechten Abbildung 8.10 dargestellten Messwerte sind um die Selbstabsorption, welche aus den korrespondierenden UV-Vis-Messungen bestimmt wurde, über das Lambert-Beer'sche Gesetz korrigiert. Die resultierenden Verläufe zeigen zunächst einen steilen Signalanstieg, bevor ein Maximum erreicht wird und ein allmähliches Abfallen des Signals auf ein Zwischenminimum zu beobachten ist. Anschließend steigt es wieder leicht an. Der Signalanstieg wird dabei auf die solubilisierten Moleküle zurückgeführt. Es finden mindestens zwei simultane Prozesse statt: Der Molekültransport zu den Mizellen und die Einlagerung des Farbstoffs in den Mizellen. Das hydrophile MG wird aufgrund der im Vergleich zum umgebenden Toluol weniger hydrophoben Oberfläche der Mizellen zu den Mizelloberflächen diffundieren. Ist es dort ankommen, werden die Farbstoffmoleküle von den hydrophilen Gruppen der Mizellen eingefangen und anschließend in die Mizelle transportiert werden, wo sie eine feste Anordnung zueinander erfahren. Dieses Verhalten ist vermutlich der Ursprung des Signalabfalls. Es ist bekannt, dass sich das HRS-Signal "freier" Moleküle von dem aggregierter Moleküle (z. B. in Mizellen) unterscheidet [51]. Ähnlich wie bei der SHG an Partikeloberflächen (siehe Abschnitt 3.3) gilt hier, dass sich das Signal zweier gleich ausgerichteter Moleküle verstärkt, während sich das Signal zweier entgegengesetzt ausgerichteter Moleküle verringert [97]. Entsprechend wird der im Experiment beobachtete Signalabfall auf eine Anordnung der MG-Moleküle innerhalb der Mizelle zurückgeführt. Wird diese Konformation erreicht, bevor die Solubilisierung abgeschlossen ist,



Abbildung 8.10: Die Solubilisierungsdynamik von MG, gemessen über UV-Vis (links) und HRS (rechts) bei unterschiedlichen Polymerkonzentration. Die UV-Vis-Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 423 nm in 10 mm Küvetten durchgeführt, während die HRS-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm und ebenfalls in 10 mm Küvetten durchgeführt wurden.



Abbildung 8.11: Schematische Darstellung des Solubilisierungsprozesses von MG in Toluol.

findet ein erneuter, leichter Signalanstieg aufgrund der sich vergrößernden Anzahl an solubilisierten Molekülen statt. Abbildung 8.11 verdeutlicht diese Interpretation anhand einer schematischen Darstellung der ablaufenden Prozesse.

8.3 HRS an Nanopartikeln

Unterschreiten Partikeln ein unteres Größenlimit, so wird die Suspension zu einem homogenen und somit inversionssymmetrischen System, in dem eine Erzeugung kohärenter SHG-Strahlung nicht mehr möglich ist (siehe Abschnitt 3.3). In solchen Systemen kann analog zu molekularen Lösungen jedoch nichtkohärente HRS beobachtet werden. Dabei handelt es sich um ein Signal, welches im Partikelvolumen erzeugt wird und somit im Gegensatz zur SHG keine Grenzflächenspezifizität aufweist. In Sonderfällen dominieren jedoch die Oberflächeneigenschaften das Signal, wie beispielsweise beim Auftreten von Resonanzen mit Oberflächenplasmonen bei Goldpartikeln [44, 58] oder der chemischen Veränderung der Oberfläche, die zu einer verstärkten Oberflächenpolariserung führt [41]. Das allererste HRS-Experiment an Kolloiden wurde 1995 von Clays et al. an 20 nm – 35 nm großen Silberpartikeln durchgeführt [58]. Darin konnte eine außerordentlich hohe Sensitivität des HRS-Signals auf die Partikelgröße beobachtet werden. Mit zunehmender Größe wurde eine Signalerhöhung beobachtet, die durch eine der Oberfläche proportionalen Erhöhung der Oberflächenplasmonen, welche mit den erzeugten HRS-Signalen in Resonanz treten, erklärt wurde. Gleichzeitig konnte die Hyperpolarisierbarkeit von 21 nm großen Silbernanopartikeln zu $7 \cdot 10^{-27}$ esu pro Partikel bestimmt werden. In späteren Experimenten wurden neben einer Größenempfindlichkeit eine ebenso große Sensitivität des Signals auf Formveränderungen beobachtet [44, 48, 98]. Dieses Verhalten ist auf die veränderte Symmetrie des Systems zurückzuführen und ermöglicht beispielsweise das Beobachten von Agglomerationsprozessen (siehe Abbildung 8.12).



Abbildung 8.12: Schematische Darstellung des Agglomerationsverhaltens. Ein Agglomerat weißt eine deutlich geringere Symmetrie auf und besitzt damit eine höher nichtlineare optische Antwort.

In dieser Arbeit wurden zunächst Grundlagenversuche an Goldnanopartikeln durchgeführt, um die Möglichkeiten für Anwendungen der Methode in der Partikelcharakterisierung aufzuzeigen. Dazu wurde die Agglomeration bei der Zugabe eines Destabilisators beobachtet, sowie der Formeinfluss auf das HRS-Signal an zu Kugeln reifenden Goldnanostäbchen untersucht. Zum ersten Mal überhaupt wurde der Fällungsprozess von Zinkoxidnanopartikeln mittels der Methode zeitaufgelöst charakterisiert. Es konnten verschiedene Stadien der Partikelbildung aufgelöst werden.

8.3.1 Untersuchung von Goldpartikeln

Um grundsätzliche Einflussgrößen auf die HRS-Signalabhängigkeit an Partikeln untersuchen zu können, wurde Gold als Modellsystem ausgewählt, da hierzu bereits einige wenige Arbeiten in der Literatur veröffentlicht sind [44, 48–50, 98, 99]. Anhand dieser wird deutlich, dass die beobachteten HRS-Signale aufgrund von Plasmonenresonanzen, im Vergleich zu Nanopartikeln anderer Materialien, sehr hoch sind.

8.3.1.1 Goldpartikelsynthese

Die Goldpartikeln für die durchgeführten HRS-Messungen wurden entsprechend der Syntheseroute nach Turkevich [100] hergestellt. Tetrachlorogoldsäure HAuCl₄, bei der das Goldatom in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, wird dabei durch Kaliumzitrat als Reduktionsmittel und Elektronendonor zu Gold der Oxidationsstufe +1 reduziert:

$$HAuCl_4 + 2e^- \to HAuCl_2 + 2Cl^-. \tag{8.6}$$

In einem zweiten Reaktionsschritt erfolgt daraufhin wiederum über Kaliumzitrat als Reduktionsmittel die Reduktion zu elementarem Gold:

$$HAuCl_2 + e^- \to Au + HCl + Cl^-. \tag{8.7}$$

Diese zeitlich voneinander getrennten Vorgänge können optisch gut beobachtet werden. Die wässrige Goldsäurelösung erscheint vor Zugabe des Reduktionsmittels zunächst gelblich. Fast unmittelbar nach der Zugabe kommt es zur Entfärbung der Probe als Folge des ersten Reduktionsschritts. Nach wenigen Minuten färbt sich das Reaktionsgemisch weinrot, was auf die Entstehung der Nanopartikeln, resultierend aus der auftretenden Übersättigung, zurückzuführen ist. Die auf diese Weise hergestellten und für Agglomerationsexperimente verwendeten Goldkugeln hatten einen mittleren Durchmesser von 14,4 nm welcher über dynamische Lichtstreuung ermittelt wurde.

8.3.1.2 Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit

Die erste Messung zu HRS an Nanopartikeln in dieser Arbeit war die Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit der synthetisierten Goldnanopartikeln, bei einer Wellenlänge von 800 nm, über die externe Referenzmethode (siehe Abschnitt 8.1.3.1). Dazu wurde die Abhängigkeit der HRS-Intensität als Funktion der Anregungsintensität für verschieden konzentrierte Suspensionen gemessen und der quadratische Koeffizient q über einen Kurvenfit an die Messkurven ermittelt. In Abbildung 8.13 sind die experimen-



Abbildung 8.13: a) Messwerte der Hyperpolarisierbarkeitsbestimmung an 14,4 nm großen Goldpartikeln bei einer Wellenlänge von 800 nm. Die Intensitätsabhängigkeit für verschiedene Anzahlkonzentrationen ist jeweils quadratisch. b) Der quadratische Koeffizient hängt linear von der Anzahlkonzentration ab.

tellen Intensitätsverläufe aufgetragen. Die Abhängigkeit des quadratischen Koeffizienten von der Partikelanzahlkonzentration ist entsprechend Gleichung 8.2 linear und aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der berechneten Geraden kann β ermittelt werden. Als Referenzprobe wurde CV (mit einer Konzentration von $1, 3 \cdot 10^{18} \text{ ml}^{-1}$) verwendet. Dadurch konnte eine Hyperpolarisierbarkeit von $\beta_{H_2O} = 0, 15 \cdot 10^{-30}$ esu für Wasser und schließlich von $\beta_{Au} = (3, 5 \pm 0, 2) \cdot 10^{-23}$ esu für die Goldpartikeln bestimmt werden. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der Wert der von Rouillat et al. bestimmten Hyperpolarisierbarkeit für 20 nm große Goldpartikeln von $\beta_{Au} = (1, 5 \pm 0, 2) \cdot 10^{-24}$ esu bei einer Wellenlänge von 1064 nm [48]. Ein direkter Vergleich der Werte ist aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen und Anregungswellenlängen nicht möglich.

8.3.1.3 Pyridin induzierte Agglomeration

HRS reagiert sehr sensitiv auf Änderungen der Symmetrie des Systems und ist somit gut geeignet, Agglomerationsprozesse zu untersuchen, da sich ein Agglomerat bzgl. der Symmetrie in aller Regel deutlich von einer einzelnen Partikel unterscheidet (siehe Abbildung 8.12). In der Literatur finden sich bereits Arbeiten zur Untersuchung der Agglomeration von Goldnanopartikeln über die Zugabe von Pyridin [48,98]. Dabei handelt es sich jedoch um statische Messungen, d. h. das SHG-Signal wurde an verschieden stark agglomerierten Proben, die sich bereits im Gleichgewicht befanden, gemessen. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal zusätzlich die Dynamik des Agglomerationsprozesses, in einer zeitaufgelösten Messung, beobachtet. Die Aggregation der Partikeln erfolgt im Experiment durch eine Destabilisierung der Suspension durch die Zugabe von Pyridin. Die Goldpartikeln der reinen Suspension sind aufgrund adsorbierter Zitrationen an der Oberfläche elektrostatisch stabilisiert. Diese Zitrationen sind entweder ein Überschuss der Reduktionsreaktion bei der Partikelherstellung (siehe Abschnitt 8.3.1.1), wie im vorliegenden Fall, können aber auch gezielt zur Stabilisierung der Suspension hinzugefügt werden. Pyridin besitzt eine hohe Affinität gegenüber der Oberfläche von Goldpartikeln und verdrängt die stabilisierenden Ionen. Da es sich um ein neutrales Molekül ohne geladene Gruppen handelt (siehe Strukturformel in Abbildung 8.14), führt diese Ionenverdrängung zu einer Verringerung der elektrostatischen Stabilität der Suspension und damit zur Partikelagglomeration. Dabei werden die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Agglomeration über die Pyridinkonzentration in der Suspension gesteuert. Von Gold-



Abbildung 8.14: Die Strukturformel von Pyridin.

partikeln ist bekannt, dass die Absorption sehr stark größenabhängig ist und UV-Vis-Messungen somit ein probates Mittel zur Beobachtung von Partikelgrößenänderungen sind. Abbildung 8.15, in der die Absorptionsspektren einer Goldsuspension zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe von Pyridin dargestellt sind, veranschaulicht dieses Verhalten. Die Messung wurde erst eine gewisse Zeit nach der Pyridinzugabe gestartet und dann zu verschiedenen Zeitpunkten und somit an verschieden stark agglomerierten Partikeln durchgeführt, bis die letztendlich sehr großen Agglomerate als schwarzer Bodensatz ausgefallen waren. In der Abbildung ist zu erkennen, dass der erste Peak bei etwa 530 nm mit fortschreitender Agglomeration abnimmt und sich zu größeren Wellenlängen hin verschiebt. Dieses Maximum entspricht der Absorption der Primärpartikeln und zeigt deren Anzahlabnahme. Das zweite Maximum zwischen 650 und 700 nm ist an



Abbildung 8.15: Verlauf der UV-Vis-Spektren agglomerierter Goldnanopartikeln zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Messung wurde durchgeführt bei einer Zugabe von 5 μ l einer 10 milimolaren Pyridinlösung in H₂O zu 500 μ l einer 9 Gew-% Goldpartikelsuspension (Ausgangsgröße von 14,4 nm).

der ursprünglich stabilen Suspension nicht zu beobachten (siehe Abbildungen 8.16 und 8.18, links) und korrespondiert mit den Agglomeraten. Es verdeutlicht ein Anwachsen der Agglomeratgröße mit der Zeit. Die Messung zeigt somit die hohe Sensitivität der UV-Vis-Methode gegenüber den stattfindenden Größenänderungen, wobei aufgrund der vergleichsweise hohen Zugabemenge an Pyridin auch eine sehr starke Agglomeration stattfindet.

Abbildung 8.16 (links) zeigt den Verlauf des HRS-Signals über einen Zeitraum von 15 Stunden nach der Zugabe einer 360fach geringeren Menge an Pyridin und somit einer minimalen Agglomeration innerhalb der Suspension. In der rechten Abbildung sind die beiden UV-Vis-Spektren der Probe vor und nach Beendigung der HRS-Messung dargestellt. Entsprechend der Messung aus Abbildung 8.15 kann eine minimale Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen beobachtet werden, die auf eine leichte Agglomeration der Partikeln hindeutet. Dieses Ergebnis wird durch die Partikelgrößenmessung über dynamische Lichtstreuung (im Malvern Zetasizer, Nano), welche an den gleichen Proben ebenfalls vor und nach der HRS-Messung durchgeführt wurden nur teilweise bestätigt, da der mittlere Partikeldurchmesser von 14,4 nm vor Zugabe von Pyridin auf einen Durchmesser von 14,6 nm nach abgeschlossener Messung anwächst. Die Berücksichtigung der Fehlergenauigkeit (für beide Messungen ± 0.5 nm) bei diesen Werten zeigt jedoch, dass eine mögliche Partikelagglomeration kaum nachgewiesen werden kann. Während die beobachteten Veränderungen bei diesen beiden "klassischen" Messmethoden also verschwindend gering sind, zeigt der Verlauf des HRS-Signals einen signifikanten Anstieg um nahezu 50 %. Dabei ist nach der Pyridin-Zugabe



Abbildung 8.16: Der zeitliche Verlauf des HRS Signals nach der Zugabe von 5 μ l einer 27,8 mikromolaren Pyridinlösung zu 2,4 ml wässriger Goldsuspension ($N = 2, 8 \cdot 10^{14} \text{ ml}^{-1}$, D = 14,4 nm, links) und die entsprechenden Absorptionsspektren der Probe vor und nach der HRS-Messung (rechts).

(zum Zeitpunkt 0) zunächst eine leichte Signalabnahme zu beobachten, die auf die Verringerung der Teilchenzahl im Messvolumen aufgrund der Pyridinzugabe zurückzuführen ist – entsprechend Gleichung 8.2 hängt die HRS-Intensität linear von der Teilchenanzahl ab. Diesem Abfall folgt aber unmittelbar (nach etwa einer Stunde) ein starker Signalanstieg von einer Zählrate unter 7000 counts/s zu nahezu 10000 counts/s. Ab hier überwiegt die Zunahme der Hyperpolarisierbarkeit der Agglomerate aufgrund der unsymmetrischeren Agglomeratform gegenüber dem Einfluss der Teilchenzahlabnahme. Nach etwa 15 Stunden erreicht das Signal einen Sättigungswert. Zu diesem Zeitpunkt ist der Gleichgewichtszustand der Agglomerationsreaktion erreicht, d. h. die Adsorption der Pyridinmoleküle auf die Partikeloberflächen ist abgeschlossen und das System be-



Abbildung 8.17: REM Aufnahmen vor der Pyridinzugabe (links) und nach Beendigung der HRS-Messung (rechts).

findet sich in einem neuen stabilen Zustand. Aufgrund der geringen Pyridinzugabe sind noch ausreichend Zitrationen an den Partikeloberflächen vorhanden, die die verbleibenden Partikeln gegenüber einer weiteren Agglomeration stabilisieren. REM-Aufnahmen der Anfangs- und Endprobe (siehe Abbildung 8.17) bestätigen die getroffenen Aussagen. Vor der HRS-Messung liegen demnach einzelne Kugeln vor, während nach der Agglomeration zusätzliche Agglomerate beobachtet werden können. Erstaunlich ist dabei, dass die meisten Partikeln auch nach der Messung als separate Kugeln vorliegen und nur sehr wenige, dafür aber aus sehr vielen Einzelkugeln bestehende, größere Agglomerate auftauchen (der dargestellte Ausschnitt täuscht, da hier das Verhältnis von stabilen Primärpartikeln zu Agglomeraten 1:1 ist). Ganz offensichtlich scheint die Pyridinadsorption bevorzugt an bereits vorhandenen Agglomeraten stattzufinden, wodurch diese stärker anwachsen, während die übrigen Primärpartikeln weiterhin stabil bleiben. Für ein genaueres Verständnis dieses Agglomerationsverhaltens sind sicherlich weitere Untersuchen notwendig, was allerdings nicht dem Fokus dieser Arbeit entspricht.



Abbildung 8.18: Der zeitliche Verlauf des HRS-Signals nach Zugabe von 20 µl einer 68,2 mikromolaren Pyridinlösung zu 3 ml wässriger Goldsuspension ($N = 2, 8 \cdot 10^{14} \text{ ml}^{-1}$ links) und die Absorptionsspektren, die zwischen den Messungen an der selben Probe aufgenommen wurden (rechts).

In einem weiteren Versuch wurde das HRS-Signalverhalten bei der Zugabe einer höheren Pyridinkonzentration untersucht, um eine stärke Agglomeration, welche auch im UV-Vis eindeutig zu sehen ist, zu induzieren. Dabei wurde die eigentliche Messung immer wieder unterbrochen, um das Absorptionsspektrum an der selben Probe parallel messen zu können. Der zeitliche Verlauf der SHG-Intensität ist in Abbildung 8.18 (links) dargestellt, während die entsprechenden Absorptionsspektren in der rechten Abbildung zu sehen sind. Das Verhalten entspricht weitestgehend dem der vorherigen Messung. Unmittelbar nach der Pyridinzugabe steigt das Signal stark an, um mit der Zeit immer stärker abzuflachen und abschließend in eine Sättigung zu laufen. Nach dem Erreichen des Endwerts der HRS-Messung ist keine Veränderung des UV-Vis-Spektrums mehr zu beobachten. Auch in dieser Messung ist eine sehr starke Signaländerung festzustellen. Während diesmal das Agglomeratwachstum auch gut durch die Absorptionsspektren aufgelöst wird, ändert sich das HRS-Signal um eine ganze Größenordnung.

Insgesamt zeigen die Agglomerationsmessungen, dass das HRS-Signal extrem sensitiv auf Form- und Größenänderungen reagiert und in der Lage ist, bereits minimale Änderungen, welche durch klassische Messmethoden nicht erfasst werden können, aufzulösen. Zusätzlich kann dabei auch eine sehr hohe Zeitauflösung der Messung garantiert werden. Es deutet sich also an, dass HRS eine geeignete Methode ist, schnelle Prozesse in Nanosuspensionen, die mit Form- und/oder Größenänderungen einhergehen, zu untersuchen. Diese Annahme wird sich weiter unten bestätigen, wenn die Fällung von Zinkoxidnanopartikeln mittels HRS zeitaufgelöst betrachtet wird.

8.3.1.4 Formeinfluss bei Goldstäbchen - Reifungsvorgänge

Die HRS-Messungen zur Agglomeration von Goldpartikeln zeigen, dass die Partikelform einen starken Einfluss auf die Signalstärke besitzt. Um diesen Einfluss besser zu verstehen, wurden anisotrope Goldpartikeln in Form von Stäbchen hergestellt und im Hinblick auf ihre nichtlineare optische Antwort untersucht. Für die Herstellung solcher Partikeln muss bei der Kristallisation eine oberflächensensitive Komponente zur Lösung hinzu gegeben werden, die durch Adsorption einzelne Kristallflächen der Goldpartikeln blockiert und somit den weiteren Einbau neuer Goldmoleküle an diesen Stellen verhindert. Dadurch kann erreicht werden, dass das Partikelwachstum nur noch an wenigen Kristallflächen auftritt und es zur Bildung von sogenannten Nanorods, d. h. stäbchenförmigen Nanopartikeln, kommt. In dieser Arbeit wurden Stäbchen durch die Zugabe von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) hergestellt, welche eine Anfangslänge von 51 nm und einen Anfangsdurchmesser von 20 nm hatten. Nach der Herstellung wurden die Partikeln über zunächst 19 Tage gelagert und während dieser Zeit auf 70 °C gehalten. Dadurch werden Reifungsprozesse induziert, die zu einer Formveränderung der Partikeln führen. Die Stäbchen verkürzen sich immer weiter, bis schließlich würfelförmige Partikeln entstehen, die bei weiterer Lagerung und fortwährender Erwärmung letztlich eine sphärische Form annehmen. Um den Einfluss der Partikelform auf das HRS-Signal untersuchen zu können, wurde daher zu verschiedenen Zeitpunkten des Reifungsprozesses die Hyperpolarisierbarkeit der Partikeln über die externe Referenzmethode (siehe Abschnitt 8.1.3.1) mit CV als Referenzprobe bestimmt. Gleichzeitig wurden REM-Aufnahmen der Probe erstellt, um die Partikelform, -größe und Volumenverteilung zum Zeitpunkt der Hyperpolarisierbarkeitsmessung feststellen zu können. Der Zeitpunkt der Probennahme und der Messdurchführung wurde durch das regelmäßige Aufzeichnen der Absorptionsspektren der Partikelsuspension festgelegt. Da die Absorption durch Goldpartikeln sehr stark form- und größenabhängig ist (siehe z. B. Abbildung 8.12), konnte dadurch schnell und ohne größeren Aufwand der Reifungszustand kontrolliert werden. Immer wenn signifikante Änderungen im Spektrum zu erkennen waren (nach 5, 9 und 19 Tagen), wurde eine Probe genommen, REM-Aufnahmen erstellt und HRS-Messungen


Abbildung 8.19: REM-Aufnahmen der Goldpartikelsuspension bei unterschiedlichen Stadien des Reifungsprozesses. Die Ausgangsprobe (a), sowie die Probe nach 5 (b), 10 (c) und 19 (d) Tagen sind dargestellt.

durchgeführt. Im Anschluss an die Messungen wurde eine neue (End-)Probe direkt zu Kugeln synthetisiert, wobei ebenfalls CTAB aber in geringerer Konzentration zu den Edukten hinzu gegeben wurde. Die REM-Aufnahmen der ursprünglichen Suspension und der Proben während des Reifungsprozesses sind in Abbildung 8.19, die der Endprobe in Abbildung 8.20 dargestellt. Daraus geht hervor, dass die ursprüngliche Suspension überwiegend aus Stäbchen und einigen wenigen würfelförmigen Partikeln besteht. Auch nach fünf Tagen ist ein Großteil der Partikeln noch stäbchenförmig, wobei die Anzahl an Würfeln bereits deutlich gestiegen ist. Nach neun Tagen sind die verbliebenen Stäbchen deutlich kürzer (etwa 35 nm im Vergleich zu 51 nm zuvor). Außerdem sind zu diesem Zeitpunkt bereits die ersten Kugeln in der Probe zu erkennen. Nach 19 Tagen sind etwa 60 % der Partikeln nahezu kugelförmig und die Endprobe besteht nur aus sphärischen Partikeln.

Die Entwicklung der Absorptionsspektren während des Reifungsprozesses ist in Abbildung 8.21a dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Verkürzung der Stäbchen das Maximum bei einer Wellenlänge von 660 nm zunehmend kleiner wird, was auf das Verschwinden der Partikelflächen mit dieser Absorptionsbande zurückzuführen



Abbildung 8.20: REM-Aufnahme der Endprobe. Die Stäbchen sind vollständig zu Kugel gereift.

ist. Gleichzeitig ist im Bereich zwischen 520 und 580 nm eine verstärkte Absorption zu beobachten, was zeigt, dass neue, in diesem Fall die würfel- und kugelförmigen Flächen mit charakteristischen Absorptionen bei diesen Wellenlängen entstehen. Die Endprobe, die vollständig aus Kugeln nahezu gleicher Größe besteht, zeigt dementsprechend nur noch ein Maximum, das aus der Absorption der Kugeln resultiert.

Der Einfluss der Partikelform auf die nichtlineare optische Antwort der Partikeln sollte durch Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit zu verschiedenen Zeiten des Reifungsprozesses betrachtet werden. Die hierfür benötigte Anzahldichte an Goldpartikeln N_p der einzelnen Reifungsstadien wurde aus der bekannten und konstanten Anfangskonzentration an elementaren Goldatomen und der über die optische Analyse der REM-Bilder ermittelten Volumenverteilung berechnet. Abbildung 8.21b zeigt den Verlauf der auf diese Weise bestimmten Hyperpolarisierbarkeiten in Abhängigkeit des Stäbchenanteils. Die zu jedem Punkt zugehörigen Messkurven der Intensitätsabhängigkeit für die verschiedenen Partikelkonzentrationen und die entsprechende lineare Auftragung des quadratischen Koeffizienten befinden sich im Anhang A.8 dieser Arbeit. Der Stäbchenanteil in der Probe wurde durch eine Bildanalyse der REM-Aufnahmen bestimmt.

Die Messung verdeutlicht, dass die Hyperpolarisierbarkeit umso höher wird, je unsymmetrischer die Form des Objektes ist, was im Einklang zu den Ergebnissen der Konformationsuntersuchungen an den mizellaren Strukturen in Abschnitt 8.2 steht. Die Suspension aus reinen Stäbchen hat dabei mit einem Wert von $(3, 2 \pm 0, 4) \cdot 10^{-20}$ esu die größte Hyperpolarisierbarkeit, während die der reinen Kugeln mit $(1, 6 \pm 0, 1) \cdot 10^{-22}$ am geringsten ist. Dabei fällt auf, dass allein durch die Formänderung eine Änderung der Hyperpolarisierbarkeit um zwei Größenordnungen stattfindet. Gleichzeitig liegt der Wert für die Hyperpolarisierbarkeit der "Endkugeln" mit einem Durchmesser von 20 nm deutlich über dem zuvor bestimmten Wert für die 14,4 nm großen Kugeln. Dieser Unterschied ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. So haben die hier untersuchten



Abbildung 8.21: a) Der zeitliche Verlauf der Absorptionsspektren der Goldpartikelsuspension während der Reifung. b) Die Abhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit der Partikeln in Abhängigkeit des Stäbchenanteils.

Partikeln eine andere Partikelgröße. Entscheidender ist aber das andere Herstellungsverfahren. Aufgrund der CTAB-Zugabe ist die Terminierung der Partikeloberfläche völlig anders, was sicherlich einen großen Einfluss auf Oberflächenplasmonenresonanzen hat. Tatsächlich finden sich in der Literatur sehr große Unterschiede in der Hyperpolarisierbarkeit von Goldpartikeln, die eigentlich nur auf Unterschiede in der Synthese und damit den Partikeleigenschaften zurückgeführt werden können. Die Absolutwerte der Hyperpolarisierbarkeit sind hier allerdings nicht das entscheidende Ergebnis, sondern die Tatsache der enormen Sensitivität des HRS-Signals auf Formänderungen der Partikeln. Dadurch wird gezeigt, dass HRS eine zur Untersuchung von Partikelformänderungen hervorragend geeignete Methode ist.

8.3.2 Untersuchung von Zinkoxidpartikeln

In diesem Abschnitt werden HRS-Untersuchungen an Zinkoxidnanopartikeln vorgestellt. Dabei handelt es sich um die ersten HRS-Messungen an kolloidalem Zinkoxid (ZnO) überhaupt. Wenngleich bereits verschiedene Halbleiternanopartikeln wie Cadmiumsulfit, Cadmiumselenit, Zinkselenit und Titandioxid mit der Methode untersucht und hohe Hyperpolarisierbarkeiten gemessen wurden [101–105], findet sich in der Literatur keine Arbeit zum Stoffsystem ZnO.

8.3.2.1 Zinkoxidsynthese in alkoholischen Lösemitteln

Ähnlich der Goldpartikelsynthese wird auch nanoskaliges ZnO vor allem über nasschemische Synthesen hergestellt. Zu diesem Prozess existieren eine Vielzahl an unterschiedlichen Syntheseverfahren in der Literatur [106–111]. In dieser Arbeit wurde Zinkacetat-Dihydrat ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$) zu ZnO reduziert. In einem ersten Schritt wird dazu das Zinkacetat in Ethanol über einen längeren Zeitraum bei einer Temperatur von 80 °C, erhitzt, um das Vorprodukt (Zn_4O)Ac₆ zu erhalten [112]. Durch dieses Vorprodukt wird eine größere Löslichkeit der Zinkionen im Lösemittel erreicht, als dies ohne Komplexbildung der Fall wäre. Im nächsten Schritt wird Lithiumhydroxid (LiOH) als Reduktionsmittel hinzu gegeben, so dass der Precurser entsprechend Reaktionsgleichung 8.8 zu ZnO reduziert wird.

$$Zn(Ac)_2 + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2Ac^-$$
(8.8)

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von ZnO in alkoholischen Lösungen stellt sich unmittelbar nach dieser Reaktion eine hohe Übersättigung ein, die zur Keimbildung führt. Anschließend findet Wachstum und Reifung bis zum Erreichen der Endpartikelgröße statt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Fällungsreaktionen betrugen die Ausgangskonzentrationen der beiden Edukte jeweils 0,1 mol/l.

8.3.2.2 Größenabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit

Die HRS-Messungen an Goldpartikeln haben bereits gezeigt, dass die partikuläre Hyperpolarisierbarkeit stark von der Partikelgröße abhängt. Dabei gingen die Größenänderungen jedoch immer mit Formänderungen einher. In diesem Abschnitt soll nun der alleinige Einfluss der Partikelgröße auf die Signalstärke am Stoffsystem Zinkoxid untersucht werden. Dazu wird die partikuläre Hyperpolarisierbarkeit zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Reifungsprozesses (Annahme von Ostwaldreifung) gemessen, während über eine parallele UV-Vis-Messung die Änderung der Partikelgröße simultan beobachtet wird. Als Ostwaldreifung wird das Auflösen kleiner Partikeln mit hoher Oberflächenenergie zu Gunsten des Wachstums größerer Partikeln in einer Suspension bezeichnet. Dieser Prozess läuft bei der angewendeten ZnO-Fällung auf einer Zeitskala von mehreren Stunden und somit langsam im Vergleich zu Keimbildung und Wachstum sowie zur HRS-Messdauer ab. Damit ist ein optimales Modellsystem zur Bestimmung der Größenabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit gegeben.

Für die Messung wurden Zinkoxidpartikeln in der Probenküvette durch Vermischen der beiden Eduktlösungen (siehe Abschnitt 8.3.2.1) gefällt, um unmittelbar danach die erste Hyperpolarisierbarkeitsmessung durchzuführen. Dazu wurde die Signalintensität als Funktion der Eingangsintensität bestimmt. Eine solche Messung bei 20 verschiedenen Intensitäten dauert etwa drei Minuten und wurde etwa alle 12 Minuten wiederholt. In den ersten 60 Minuten der Messung ist die zeitliche Änderung der Signale aufgrund der relativ schnell ablaufenden Prozesse groß, so dass die in diesem Zeitraum gemessenen Hyperpolarisierbarkeiten lediglich gemittelten Werten entsprechen. Nach einer Stunde kann die Partikelgröße während der Messung als konstant angesehen werden, so dass ein Wert für β_P einer genau definierten Partikelgrößenverteilung berechnet werden kann.



Parallel zur HRS-Messung wurden die Absorptionsspektren der gleichen Probe im UV-Vis-Spektrometer aufgezeichnet. Abbildung 8.22a zeigt die Verschiebung der Spektren

Abbildung 8.22: Die Absorptionsspektren der ZnO-Partikeln verschieben sich mit der Zeit aufgrund der Änderung der Partikelgröße (links). Die mittleren Partikeldurchmesser und Anzahlkonzentrationen der untersuchten Suspension als Funktion der Zeit (rechts).

mit der Zeit. Das beobachtete, charakteristische Absorptionsverhalten folgt aus der Diskretisierung der Bandstruktur bei kleinen Halbleiterpartikeln und kann zur Berechnung der Partikelgröße verwendet werden. Dazu wurde in Kooperation mit Frau Dipl.-Ing. Doris Segets ein auf dem Tight-Binding Modell von Viswanatha [113] basierender Algorithmus entwickelt und validiert, der eine sehr genaue Berechnung der Partikelgrößenverteilung ermöglicht. In Abbildung 8.22b ist die resultierende (volumengewichtete) mittlere Partikelgröße x als Funktion der Zeit dargestellt. Unter der Annahme, dass bei der Fällungsreaktion ein vollständiger Umsatz der Edukte stattfindet und sich die Gesamtmasse an festem ZnO während der Reifung nicht verändert, kann aus x nach Gleichung 8.9 die Partikelanzahlkonzentration N berechnet werden:

$$N_P(t) = \frac{c_{ZnO} \cdot M_{ZnO}}{\pi/6 \cdot \rho_{ZnO} \cdot x(t)^3}.$$
(8.9)

Mit der Feststoffkonzentration $c_{ZnO} = 0,05 \text{ mol/l}$, der Dichte $\rho_{ZnO} = 5,61 \text{ g/cm}^3$, der molaren Masse $M_{ZnO} = 81,39 \text{ g/mol}$ und dem Durchmesser *x* der als spährisch angenommenen ZnO-Partikeln.

Der Gerätefaktor G_f (siehe Gleichung 8.1) sowie die Hyperpolarisierbarkeit von Ethanol wurden über eine Referenzmessung mit CV bestimmt, so dass alle notwendigen Größen zur Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit aus dem quadratischen Koeffizienten der Intensitätsmessung nach Gleichung 8.2 vorhanden sind. Der resultierende Verlauf ist in Abbildung 8.23 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Werte für β_P deutlich kleiner sind als die für Gold. Da es sich bei Zinkoxid um einen Halbleiter handelt, treten keine Oberflächenplasmonenresonanzen auf, was zu den beobachteten, vergleichsweise



Abbildung 8.23: Die Hyperpolarisierbarkeit der ZnO-Partikeln als Funktion der Partikelgröße. Die durchgezogene Linie entspricht einer Potenzfunktion.

geringen, Signalstärken führt. Weiterhin ist in der Abbildung eine zunehmende Hyperpolarisierbarkeit mit größer werdenden Partikelgrößen zu erkennen. Eine Beschreibung der Messdaten anhand einer Potenzfunktion zeigt, dass die beobachtete Abhängigkeit proportional zur 2,8 ten Potenz des Partikeldurchmessers x ist. Es gilt:

$$\beta_P = (2, 0 \pm 0, 1) \cdot 10^{-28} \cdot (x/\text{nm})^{2,81} \text{ esu.}$$
 (8.10)

Dieses Verhalten ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass es sich bei den gemessenen Signalen in erster Linie um Volumensignale der ZnO-Partikeln handelt. Wäre β_P proportional zur dritten Potenz des Durchmessers, würde dies bedeuten, dass die Gesamthyperpolarisierbarkeit pro Partikel sich durch das Produkt der Hyperpolarisierbarkeit "freier" ZnO-Moleküle und der Anzahl an Molekülen pro Partikel ergibt. Dann würden die strukturelle Anordnung und die internen Wechselwirkungen der Moleküle innerhalb der Partikeln keinen Einfluss besitzen. Offensichtlich verringern diese jedoch den Wert der Hyperpolarisierbarkeit pro Molekül. In der Literatur finden sich bereits Untersuchungen zur Größenabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit von Nanopartikeln [103, 114]. Darin wurden je nach untersuchtem Stoffsystem, die unterschiedlichsten Abhängigkeiten ermittelt. Allgemein wurde der Signalursprung jedoch immer auf einen Volumen und einen Oberflächenanteil zurückgeführt, wobei entsprechend den Messbedingungen in der Regel einer der beiden Anteile dominiert wie eine Diskussion von Jacobsohn et al. zeigt [103].

8.3.2.3 Charakterisierung der Partikelfällung

Während der Partikelbildung ändern sich neben der Partikelanzahl (zunächst eine starke Zunahme aufgrund der Keimbildung, später eine Abnahme aufgrund von Reifung) auch die Partikelgröße (durch Wachstum und Reifung), also genau die beiden Einflussgrößen auf das HRS-Signal. Aufgrund der zusätzlich sehr hohen Zeitauflösung sollte die Methode daher gut geeignet sein, die Dynamik eines solchen partikulären Prozesses zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurde ein erster Versuch gestartet, den Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Partikelfällung am Stoffsystem ZnO zu charakterisieren. Dazu wurde entsprechend der oben beschriebenen Synthese (siehe Abschnitt 8.3.2.1) zunächst 1 ml einer Zinkacetatlösung in Ethanol in einer Küvette vorgelegt und die Messung der HRS-Intensität als Funktion der Zeit gestartet. Nach etwa 10 s Messdauer wurde, ohne die Messung zu unterbrechen, über eine automatisierte Dosiereinheit 1 ml des zweiten Eduktes hinzu gegeben und die Reduktionsreaktion durchgeführt. Der Versuch wurde insgesamt dreimal, mit jeweils unterschiedlichen zeitlichen Auflösungen von 20 ms, 50 ms und 100 ms, durchgeführt. Die resultierenden Messwerte sind in Abbildung 8.24 dargestellt. Darin ist für alle drei Messungen der gleiche grund-



Abbildung 8.24: Das HRS Signal aufgezeichnet während der Fällung der ZnO-Nanopartikeln. Unterschiedliche Stadien des Fällungsprozesses können aufgelöst werden. Die Unterbrechung beim Signalverlauf mit 100 ms Zeitauflösung ist auf eine Unterbrechung des Laserpulsbetriebs zurückzuführen.

legende Signalverlauf zu erkennen, wobei eine höhere Zeitauflösung zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Nachdem das Signal zu Beginn der Messung konstant bleibt, ist nach der LiOH-Zugabe ein sehr starker, nahezu linearer Signalanstieg zu beobachten, der nach etwa 15 s langsam abzuflachen beginnt, bevor ein Maximum durchlaufen wird und das Signal letztendlich wieder absinkt. Entsprechend Gleichung 8.1 gilt für die Intensität des HRS-Signals:

$$I_{2\omega} = G_f I_{\omega}^2 \cdot \left(N_M \beta_M^2 + N_L \beta_L^2 \right).$$
(8.11)

Darin sind alle Größen auf das Molekül bezogen, d. h. β_M ist die Hyperpolarisierbarkeit eines ZnO-Moleküls und N_M die Anzahl an ZnO-Molekülen in der Probe. Die Umrech-

nung der molekularen in partikuläre Größen erfolgt über die Anzahl an Molekülen pro Partikel $N_{m/p}$:

$$N_{m/p} = \frac{\frac{\pi}{6}\rho_{ZnO}x^3 N_A}{M_{ZnO}}.$$
 (8.12)

Damit wird die Intensität zu:

$$I_{2\omega} = G_f I_{\omega}^2 \cdot \left(c_0 \cdot \frac{N_P(t)}{x(t)^3} \beta_P(x)^2 + N_L \beta_L^2 \right), \quad \text{mit}: \quad c_0 = \frac{M_{ZnO}}{\frac{\pi}{6} \rho_{ZnO} N_A}.$$
 (8.13)

Anhand Gleichung 8.13 lässt sich der in Abbildung 8.24 beobachtete Verlauf erklären. Zu Beginn der Messung liegt nur Zinkacetat vor. Damit ist die Anzahl an ZnO Null und das gemessene Signal entspricht dem Signal des Lösungsmittels (unter der experimentell bestätigten Annahme, dass das Signal der Zinkacetat-, der LiOH-Lösung und des reinen Ethanols in etwa übereinstimmen):

I:
$$I_{2\omega}^{I}(t) = G_{f}I_{\omega}^{2}N_{EtOH}\beta_{EtOH}^{2} = I_{2\omega}^{0}.$$
 (8.14)

Durch die Zugabe des zweiten Edukts und die einhergehende Bildung von ZnO entsteht eine extrem hohe Übersättigung und es kommt zur Keimbildung. Unter der Annahme, dass alle Keime bei ihrer Entstehung die gleiche kritische Keimgröße $x = x_0$ besitzen, bedeutet das eine konstante Hyperpolarisierbarkeit β_0 der Partikeln, während die Anzahlkonzentration stark ansteigt. Die Intensität folgt in diesem Bereich linear der Partikelanzahl:

II:
$$I_{2\omega}^{II}(t) = G_f \cdot I_{\omega}^2 \cdot \left(\frac{c_0 \beta_0^2}{x_0^3} \cdot N_P(t)\right) + I_{2\omega}^0.$$
(8.15)

Für den dritten Abschnitt wird angenommen, dass die Keimbildung weitestgehend abgeschlossen ist, wodurch die Partikelanzahl $N_p(t) = N_p$ als konstant betrachtet werden kann. In der immer noch übersättigten Lösung findet dann Wachstum statt, indem sich Zinkoxid aus der Lösung an den vorhandenen Keimen anlagert. Der damit einhergehende Signalanstieg ergibt sich aus der Zunahme von β_P mit größer werdenden Partikeln entsprechend den Gleichungen 8.9 und 8.10:

III:
$$I_{2\omega}^{III} = G_f \cdot I_{\omega}^2 \cdot \left(c_0 \cdot N_P \cdot a^2 \cdot x(t)^{2,6}\right) + I_{2\omega}^0.$$
(8.16)

Mit $a = 2, 0 \cdot 10^{-28}$ esu. Nach Abbau der Übersättigung setzt Reifung ein und das Partikelwachstum kommt zum Erliegen. In diesem Stadium wird die Gesamtkonzentration c_{ZnO} an ZnO in fester Phase in der Probe als konstant angenommen und entspricht der Gesamtkonzentration an molekularem ZnO. Es kommt zu einer Abnahme der Partikelanzahlkonzentration $N_p(t)$, die sich, unter der Annahme, dass alle gebildeten Partikeln sphärisch sind, nach Gleichung 8.9 berechnen lässt. Die HRS-Intensität ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen 8.9 und 8.10 in Gleichung 8.13:

IV:
$$I_{2\omega}^{IV} = \Gamma \cdot \frac{x(t)^{5,6}}{x(t)^6} + I_{2\omega}^0, \qquad \text{mit}: \Gamma = \frac{G_f I_{\omega}^2 M_{ZnO}^2 c_{ZnO} a^2}{\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \rho_{ZnO}^2 N_A}.$$
 (8.17)

Es folgt die bereits beschriebene Abnahme des Signals. Die Abgrenzung der Bereiche II und III, sowie III und IV ist kontinuierlich und kann daher nicht eindeutig festgelegt werden. Dies wird durch die gestrichelten Linien in der Abbildung 8.24 zum Ausdruck gebracht.

Dieses Ergebnis zeigt, dass sich mittels HRS schnelle Partikelbildungsprozesse untersuchen lassen. Es ist sogar möglich, für das durchgeführte Experiment mit den getroffenen Annahmen eine Abschätzung der Keimbildungs-, der Wachstums- und der Reifungsrate durchzuführen. Die Reifungsrate R° berechnet sich durch Auflösen von Gleichung 8.17 nach x(t) und Ableiten nach der Zeit:

$$R^{\circ} = \frac{dx(t)}{dt} = \left(\sqrt{c_{ZnO}G_f} \cdot c_0 a I_{\omega}\right)^5 \cdot \frac{d\left(I_{2\omega}(t) - I_{2\omega}^0\right)^{-2,5}}{dt} = c_R \cdot \frac{d\left(I_{2\omega}(t) - I_{2\omega}^0\right)^{-2,5}}{dt},$$
(8.18)

mit der Konstanten $c_R = 2, 2 \cdot 10^{-2}$ m. Die Wachstumsrate G° ergibt sich aus Gleichung 8.16 unter der Annahme, dass N_P der Partikelanzahlkonzentration zu Beginn von Abschnitt IV entspricht, sich also über Gleichung 8.9 berechnen lässt. Hierfür wird x(t) durch die Partikelgröße x^{III-IV} zu Beginn von Abschnitt IV ersetzt, welche sich über Gleichung 8.17 aus der Intensität $I_{2\omega}^{III-IV}$ des HRS Signals am Übergang der beiden Bereiche ergibt. Damit wird G° zu:

$$G^{\circ} = \frac{dx(t)}{dt} = \left(I_{2\omega}^{III-IV}\right)^{-\frac{75}{26}} \cdot \left(\left(\sqrt{c_{ZnO}G_f} \cdot c_0 a I_{\omega}\right)^5 \cdot \frac{d\left(I_{2\omega}(t) - I_{2\omega}^0\right)^{\frac{75}{13}}}{dt} \right)$$

= $c_G \cdot \frac{d\left(I_{2\omega}(t) - I_{2\omega}^0\right)^{\frac{5}{13}}}{dt},$ (8.19)

mit $c_G = 2, 2 \cdot 10^{-13}$ m. Abschließend lässt sich auch die Keimbildungsrate B° aus Gleichung 8.15 bestimmen. Dabei wird angenommen, dass keine Überlagerung der Keimbildung und des Wachstums stattfindet, was sicherlich nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht. Die Keimgröße x_0 ist dann konstant und entspricht der Partikelgröße zu Beginn von Abschnitt III. Diese wird aus der Intensität $I_{2\omega}^{II-III}$ im Übergangsbereich berechnet:

$$B^{\circ} = \frac{dN_P(t)}{dt} = \frac{\left(\frac{\pi\rho_{ZnO}}{M_{ZnO}}\right)^{14}}{I_{2\omega}^{II-III} \cdot (aI_{\omega})^{15}} \cdot \sqrt{\left(\frac{I_{2\omega}^{II-III} \cdot N_A}{G_f}\right)^{15} \cdot c_{ZnO}^{-13}} \cdot \frac{dI_{2\omega}(t)}{dt}$$

$$= c_B \cdot \frac{dI_{2\omega}(t)}{dt}, \qquad (8.20)$$

mit $c_B = 1, 1 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Für die Messung aus Abbildung 8.24 ergibt sich damit eine Keimbildungsrate von $1, 7 \cdot 10^{31} \text{ m}^{-3} \text{s}^{-1}$. Die resultierenden Wachstums- und Reifungsraten sind in Abbildung 8.25 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass nach Abschluss



Abbildung 8.25: Wachstums- und Reifungsraten des durchgeführten ZnO-Fällungsprozesses innerhalb der ersten 30 s.

der Keimbildung das Wachstum mit einer Rate von etwa $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$ startet. Dies führt zu einem weiteren Rückgang der Übersättigung und somit zu einer Verringerung der mittleren Wachstumsrate. Nach Abbau der globalen Übersättigung setzt Ostwaldreifung ein. Bei der Bestimmung der Werte für die unterschiedlichen Raten ist jedoch zu beachten, dass es sich aufgrund der großen Anzahl an Vereinfachungen mehr um eine Abschätzung als um eine exakte Berechnung handelt. Die Übergangsbereiche zwischen den einzelnen Partikelbildungsstadien und damit die für die Berechnung der Konstanten c_R, c_G und c_B benötigten Intensitäten können in Abbildung 8.24 nur grob zugeordnet werden. Auch die Überlagerung der einzelnen Mechanismen muss in der Beschreibung der Vorgänge berücksichtigt werden. Durch eine simultane UV-Vis Messung im Millisekundenbereich könnte die Partikelgröße unabhängig vom HRS-Signal bestimmt werden, wodurch die unterschiedlichen Bereiche genauer voneinander entkoppelt und entsprechend besser mathematisch beschrieben wären.

Neuste Erkenntnisse deuten außerdem darauf hin, dass es sich bei den hier beobachteten Vorgängen nicht um eine Keimbildung im klassischen Sinne handelt. Berechungen führen auf eine kritische ZnO Clustergröße, die in einer Größenordnung von 0,5 nm liegt, während ein einzelnes ZnO-Molekül bereits 0,32 nm groß ist [112]. Somit scheinen bereits einzelne Moleküle eine Art Keim darzustellen. Die Moleküle entstehen durch eine chemische Reaktion, bei der das Acetation des (Zn₄O)Ac₆ zunächst durch ein Hydroxidion ersetzt und anschließend zu Sauerstoff reduziert wird. Da in aktuellen Folgeuntersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass die beobachteten Partikelbildungsraten für die ZnO-Fällung unabhängig vom Mischverhalten sind, ist diese chemische Reaktion

offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Teilprozess. Die ermittelte Keimbildungsate in Gleichung 8.20 ist somit eher als eine Reaktionsrate zu betrachten.

Die hier gewonnen Ergebnisse zeigen eindeutig, dass HRS eine geeignete Methode ist, um schnelle Partikelbildungsprozesse zeitlich aufgelöst zu untersuchen. Unterschiedliche Stadien der Fällung konnten beobachtetet werden und eine Abschätzung der Keimbildungs- (bzw. Reaktions-), Wachstums- und Reifungsraten war möglich. Um jedoch die Dynamik der ZnO-Fällung im Detail zu erklären und quantitativ zu erfassen, ist es notwendig, in zukünftigen Versuchen weitere Prozessparameter zu berücksichtigen. Insbesondere der Einfluss der Mischungsdynamik wurde bei den betrachteten Versuchen vernachlässigt, in Folgeexperimenten inzwischen aber untersucht. In Kombination mit einer zeitaufgelösten UV-Vis Messung zur separaten Bestimmung der Partikelgröße, wird die HRS zu einer neuen leistungsstarken Methode zur Charakterisierung früher Stadien der Teilchenbildung unter vergleichsweise geringem experimentellen Aufwand.

Kapitel 9

Zusammenfassung / Summary

(Deutsch)

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der optischen Frequenzverdopplung (SHG) zur Charakterisierung von Partikeln und insbesondere von Partikeloberflächen. Während die SHG-Spektroskopie in der Untersuchung makroskopischer Oberflächen längst etabliert ist, handelt es sich in der Partikelmesstechnik noch um eine völlig neue Messmethode.

In einem ersten Schritt wurde zunächst ein SHG-Spektrometer aufgebaut und im Laufe der Zeit immer weiter für die Messung an kolloidalen Systemen optimiert. Dabei flossen die gewonnen Erkenntnisse aus systematischen Parameterstudien in die Optimierung des Aufbaus ein. Durch den Aufbau automatisierter Komponenten kann eine Vielzahl an Messreihen inzwischen computergesteuert durchgeführt werden.

Nachdem in ersten Versuchen nachgewiesen wurde, dass SHG-Signale an Partikeloberflächen entstehen können, erfolgte eine Untersuchung des Einflusses der Partikelkonzentration auf die Qualität des Messergebnisses. Dabei wurde, abhängig vom untersuchten Stoffsystem und der betrachteten Partikelgröße, ein für die Messungen optimaler Konzentrationsbereich gefunden, welcher sich nicht nur experimentell, sondern auch numerisch anhand eines entwickelten Modells, bestimmen lässt. In winkelaufgelösten Streulichtuntersuchungen konnte zudem gezeigt werden, dass auch Suspensionen hoher Partikelkonzentration, bei denen im Transmissionsaufbau eine Messung nicht mehr möglich ist, starke SHG-Signale in Rückstreurichtung liefern. Außerdem wiesen die Messwerte analog zur linearen Lichtstreuung – wenngleich auch anders im Verlauf – ein charakteristisches Streulichtprofil für unterschiedliche Partikelgrößen auf, welches sich näherungsweise über ein modifiziertes Rayleigh-Gans-Debye-Modell aus der Literatur beschreiben lässt. Weiterhin wurde gezeigt, dass eine optimale Justage der Detektionsoptik stark von der Art und Position der Probenküvette abhängt.

Als erste Anwendung der SHG-Spektroskopie wurden Adsorptionsmessungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass diese prinzipiell möglich sind. Allerdings müssen dazu sowohl die Partikeln, als auch das Adsorptiv bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Anhand eines Modellsystem, welches vergleichsweise hohe Signale liefert, wurden die Einflüsse verschiedener Parameter, wie die Partikelkonzentration und -größe, die Ionenstärke, die Temperatur und der pH-Wert der Suspension, auf den Adsorptionsprozess untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Dynamik der Adsorption durch alle Parameter beeinflusst werden kann, während die maximale Anzahl an adsorbierten Molekülen nur von der Ionenstärke und dem pH-Wert abhängt. Im Falle sehr rauer Oberflächen oder inversionssymetrischer, nicht absorbierender Adsorptivmoleküle kann eine direkte Messung nicht durchgeführt werden. Im zweiten Fall besteht jedoch die Alternative, das Adsorptionsverhalten über eine Verdrängungsadsorption zu charakterisieren. Dies wurde erfolgreich für das System Dapral auf Polystyrolpartikeln angewendet. Die Stärke der SHG-Methode im Vergleich zu klassischen Messverfahren, wie beispielsweise der Zentrifugenmethode, liegt in der hohen Zeitauflösung, die eine Messung der Prozessdynamik erlaubt, sowie der Möglichkeit unter "extremen" Umgebungsbedingungen, wie z. B. hohen Temperaturen oder Drücken, messen zu können.

Eine weitere Anwendung der Methode liegt in der Messung von Partikeloberflächenpotentialen. Hier konnte gezeigt werden, dass die SHG-Intensität vom Sternpotential der Partikeln abhängt und somit bei geeigneter Kalibrierung zur Messung dieser, sonst durch keine experimentelle Methode zugänglichen, Größe verwendet werden kann. Im Gegensatz zum etablierten ζ -Potential, liefert das SHG-Signal Informationen über die Ladung direkt an der Partikeloberfläche, wodurch auch die Anlagerung von Ionen gemessen wird.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil dieser Arbeit war die Anwendung der nichtkohärenten SHG, der sogenannten Hyper-Rayleigh Streuung (HRS), zur Charakterisierung nanoskaliger Partikeln. Zunächst wurden mizellare Strukturen aus amphiphilen Makromolekülen untersucht. Es gelang, Konformationsänderungen der einzelnen Makromoleküle der Mizellen bei Änderung der Polarität des umgebenden Lösemittels zu beobachten. Außerdem konnte der Phasentransfer eines unlöslichen Farbstoffs, vom ungelösten Ausgangszustand, über das Wandern zu den Mizelloberflächen, bis zum Einschluss innerhalb der Mizellen zeitaufgelöst gemessen werden. In beiden Messungen war die extreme Empfindlichkeit der molekularen Hyperpolarisierbarkeit auf die Molekülkonformation die Ursache für die beobachteten Signaländerungen.

Am Modellsystem Gold, das aufgrund von Plasmonenresonanzen vergleichsweise hohe HRS-Signale liefert, wurde die Dynamik einer durch Pyridin initiierten Agglomeration 14 nm großer Kugeln untersucht. Die dabei beobachtete Zunahme der nichtlinearen optischen Antwort wurde auf die Verringerung der Symmetrie des Systems zurückgeführt. In einem weiteren Experiment wurde zum ersten Mal der Einfluss der Partikelform auf das HRS-Signal bestimmt. Zu Kugeln reifende Goldnanostäbchen zeigten eine abnehmende Hyperpolarisierbarkeit.

Durch die Messung der partikulären Hyperpolarisierbarkeit während des langsamen Prozesses der Ostwaldreifung von etwa 2,0 nm zu 4,5 nm großen Zinkoxidkugeln konnte der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Hyperpolarisierbarkeit – für dieses Stoffsystem und in diesem Größenbereich – experimentell ermittelt werden. Es gelang in einer weiteren, zeitaufgelösten Messung zudem die Dynamik der Zinkoxid-Partikelfällung zu untersuchen, wobei unterschiedliche Teilschritte des Prozesses aufgelöst wurden. Bei diesen beiden Messungen handelt es sich um die ersten HRS-Messungen am Stoffsystem Zinkoxid überhaupt.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die durchgeführte Arbeit das enorme Potential sowohl von SHG als auch von HRS für die Partikelmesstechnik aufzeigt. Beide Methoden erlauben den Zugang zu bisher nicht messbaren Eigenschaften von Partikeln und können dadurch zu einem verbesserten Verständnis der immer bedeutungsvolleren Mikro- und Nanowelt beitragen. Es ist daher für die nahe Zukunft mit einer wachsenden Bedeutung dieses Messverfahrens zu rechnen. Wichtig wird dabei vor allem die Entwicklung geeigneter theoretischer Modelle sein, um die Interpretation der Messergebnisse zu erleichtern.

(English)

This work is dealing with the application of optical frequency doubling to characterize particles and, in particular, particle surfaces. Although Second Harmonic Generation (SHG) spectroscopy is a well established technique in the field of surface characterization it is not yet in the field of particle characterization, where the first experiments concerning this matter have only recently been performed.

First, a device for performing SHG experiments was installed and continuously improved in respect of probing colloidal systems. Thereby the findings of systematic parameter studies were incorporated in the improvement of the setup. Due to the development of several automated devices, nowadays, a great variety of test series can be performed computerized.

After the first experiments, which were carried out to verify the feasibility of SHG to probe particle surfaces, the influence of the particle concentration on the measuring results was studied. In this context an optimal concentration range for the accomplishment of SHG measurements was found, which can be determined not only experimentally but also numerically by means of a theoretically derived model. Angle resolved scattering studies showed further the possibility to obtain back scattered signals of highly concentrated suspensions, when measurements in a transmission setup fail. Additionally a characteristic scattering profile, similar to linear light scattering, was observed and could be described satisfactorily by a modified Rayleigh-Gans-Debye model from literature. Furthermore, the optimal setup adjustment was determined as a function of the detection optics, sort and position of the sample cuvettes.

As a first application, the feasibility of SHG spectroscopy to monitor adsoption processes was proven. However, experiments showed, that several requirements concerning both the particles and the adsorbate have to be fulfilled for a successful employment of the method. Using a model system, which causes comparable high signals, the influence of different parameters, like particle concentration and size, the ion strength, the temperature and the pH on the adsorption process was studied. It was shown, that only ion strength and pH affect the number of adsorbed molecules while the adsorption dynamics vary with any of the parameters. In case of coarse particle surfaces or centrosymmetric nonabsorbing adsorbate molecules a direct measurement of adsorption can not be realized. In the second case the adsorption behavior, in contrast, can be studied by a competitive adsorption. This method was applied to monitor the adsorption of Dapral onto polystyrene spheres. The excellence of the SHG technique in comparison to classical adsorption measurement techniques, like the centrifugal method, is the high temporal resolution, which allows probing the dynamics of fast processes. Another advantage is the possibility to perform measurements under extreme environmental conditions like high pressure or temperature.

A further application of the method is the determination of particle surface potentials. It was shown that the SHG intensity directly depends on the Stern potential of the particles. Thus, knowing an appropriate calibration, this so far unmeasureable quantity can be obtained. In contrast to the established ζ -potential measuring techniques the SHG signal directly depends on the electrostatic potential at the particle surface and therefore facilitates the monitoring of ion adsorption on the surface.

A second main part of the work was the application of noncoherent SHG, the Hyper-Rayleigh Scattering (HRS), to characterize nanoscale particles. In this context micellar structures out of amphiphilic macro molecules were studied. Conformational changes of the individual macro molecules of the micelles could be monitored when changing the solutions polarity. Further, the phase transition of an insoluble dye - starting at the unsolved initial state, moving to the micelle and becoming trapped by the macro molecules was probed. In both experiments the high sensitivity of the molecular hyperpolarizability towards molecular conformation was the main reason for the observed signal changes.

The dynamics of a pyridine induced agglomeration of 14nm sized gold nanoparticles, which possess a high hyperpolarizability due to plasmon resonances, was also studied by HRS. The increasing signal strengths, which were observed, could be attributed to the systems reduction in symmetry. In a further experiment, for the first time, the influence of particle shape on HRS signals was determined experimentally. Therefore the ripening process of gold nano rods to gold spheres was monitored. A decreasing hyperpolarizability with increasing particle symmetry was observed.

Probing the slow ripening process of 2.0 nm to 4.5 nm sized ZnO spheres and determining the particular hyperpolarizability at certain states of the process, the correlation between particle size and hyperpolarizability was obtained experimentally. Additionally the dynamics of the ZnO particle precipitation process, resolving the different states of the formation process, was studied. Both experiments are some of the first HRS measurements on ZnO particles ever reported.

147

Finally it can be concluded, that the presented work shows the great potential of both SHG and HRS for particle characterization. Both methods allow the determination of so far unmeasureable particular quantities and can contribute to a better understanding of the micro and nano world, which is growing in popularity. Therefore, in the near future, the technique will experience an increase in interest. Thereby the main focus will be the development of appropriate theoretical models to facilitate the interpretation of experimental results.

Literaturverzeichnis

- H. Wang, E. C. Y. Yan, E. Borguet, and K. B. Eisenthal. Second harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution. *Chem. Phys. Lett.*, 259:15–20, 1996.
- [2] T. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187:493–494, 1960.
- [3] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, 1961.
- [4] R.W. Terhune, P.D. Maker, and C.M. Savage. Optical Harmonic Generation in Calcite. *Phys. Rev. Lett.*, 8(10):404–406, 1962.
- [5] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, and C. H. Lee. Optical Second-Harmonic Generation in Reflection from Media with Inversion Symmetry. *Phys. Rev.*, 174:813–822, 1968.
- [6] F. Brown and M. Matsuoka. Effect of Adsorbed Surface Layers on Second-Harmonic Light from Silver. *Phys. Rev.*, 185:985–987, 1969.
- [7] J. M. Chen, J. R. Bower, C. S. Wang, and C. H. Lee. Optical second-harmonic generation from submonolayer Na-covered Ge surfaces. *Opt. Comm.*, 9:132–134, 1973.
- [8] Joseph Rudnick and E. A. Stern. Second-Harmonic Radiation from Metal Surfaces. *Phys. Rev. B*, 4:4274 4290, 1971.
- [9] H. J. Simon, D. E. Mitchell, and J. G. Watson. Optical Second-Harmonic Generation with Surface Plasmons in Silver Films. *Phys. Rev. Lett.*, 33:1531 – 1534, 1974.
- [10] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃. J. Opt. Soc. Am. B, 3(1):125, 1986.
- [11] G. L. Richmond, J. M. Robinson, and V. L. Shannon. Second harmonic generation studies of interfacial structure and dynamics. *Prog. Surf. Sci.*, 28:1–70, 1988.

- [12] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, and Y. R. Shen. Optical second-harmonic generation from a monolayer of centrosymmetric molecules adsorbed on silver. *Chem. Phys. Lett.*, 83:180–182, 1981.
- [13] C. K. Chen, H. J. Simon, T. F. Heinz, D. Ricard, and Y. R. Shen. Equilibrium and transient study of adsorption of pyridine on silver in an electrolytic solution. *Chem. Phys. Lett.*, 3:455–458, 1981.
- [14] T. F. Heinz, C. K. Chen, H. J. Simon D. Ricard, and Y. R. Shen. Spectroscopy of Molecular Monolayers by Resonant Second-Harmonic Generation. *Phys. Rev. Lett.*, 48:478–481, 1982.
- [15] C. T. Williams and D. A. Beattie. Probing buried interfaces with non-linear optical spectroscopy. *Surf. Sci.*, 500:545–576, 2001.
- [16] H. Wang, E. Borguet, E. C. Y. Yan, D. Zhang, J. Gutow, and K. B. Eisenthal. Molecules at Liquid and Solid Surfaces. *Langmuir*, 14:1472–1477, 1998.
- [17] H. Wang, E. C. Y. Yan, Y. Liu, and K. B. Eisenthal. Energetics and Population of Molecules at Microscopic Liquid and Solid Surfaces. J. Phys. Chem. B, 102:4446–4450, 1998.
- [18] E. C. Y. Yan, Y. Liu, and K. B. Eisenthal. New Method for Determination of Surface Potential of Microscopic Particles by Second Harmonic Generation. J. Phys. Chem. B, 102:6331–6336, 1998.
- [19] H. Wang, T. Troxler, A.-G. Yeh, and H.-L. Dai. In Situ, Nonlinear Optical Probe of Surfactant Adsorption on the Surface of Microparticles in Colloids. *Langmuir*, 16:2475–2481, 2000.
- [20] N. Yang, W. E. Angerer, and A. G. Yodh. Angle-Resolved Second-Harmonic Light Scattering from Colloidal Particles. *Phys. Rev. Lett.*, 87(10):103902–1– 103902–4, 2001.
- [21] H. M. Eckenrode and H. L. Dai. Nonlinear Optical Probe of Biopolymer Adsorption on Colloidal Particle Surface: Poly-L-lysine on Polystyrene Sulfate Microspheres. *Langmuir*, 20:9202–9209, 2004.
- [22] H.M. Eckenrode, S.-H. Jen, J. Han, A.-G. Yeh, and H.-L. Dai. Adsorption of a Cationic Dye Molecule on Polystyrene Microspheres in Colloids: Effects of Surface Charge and Composition Probed by Second Harmonic Generation. J. Phys. Chem. B, 109:4646–4653, 2004.
- [23] S.-H. Jen and H.-L. Dai. Probing Molecules Adsorbed at the Surface of Nanometer Colloidal Particles by Optical Second-Harmonic Generation. J. Phys. Chem. B, 110:23000–23003, 2006.

- [24] J. Shan, J. I. Dadap, L. Stiopkin, A. Reider, and T. F. Heinz. Experimental study of optical second-harmonic scattering from spherical nanoparticles. *Phys. Rev. A*, 73:023819–1–023819–4, 2006.
- [25] A. S. and K. B. Eisenthal. Kinetics of molecular transport across a liposome bilayer. *Chem. Phys. Lett.*, 292:345–351, August 1998.
- [26] E.C.Y. Yan and K.B. Eisenthal. Effect of Cholesterol on Molecular Transport of Organic Cations across Liposome Bilayer Probed by Second Harmonic Generation. *Biophys. J.*, 79(2):898–903, 2000.
- [27] Y. Liu, E. C. Y. Yan, and K. B. Eisenthal. Effects of Bilayer Surface Charge Density on Molecular Adsorption and Transport across Liposome Bilayers. *Biophys. J.*, 80:1004–1012, 2001.
- [28] Y. Liu, E. C. Y. Yan, X. Zhao, and K. B. Eisenthal. Surface Potential of Charged Liposomes Determined by Second Harmonic Generation. *Langmuir*, 17:2063– 2066, 2001.
- [29] E. C. Y. Yan and K. B. Eisenthal. Probing the Interface of Microscopic Clay Particles in Aqueous Solution by Second Harmonic Generation. J. Phys. Chem. B, 103:6056–6060, 1999.
- [30] H.-F. Wang, T. Troxler, A.-G. Yeh, and H.-L. Dai. Adsorption at a Carbon Black Microparticle Surface in Aqueous Colloids Probed by Optical Second-Harmonic Generation. J. Phys. Chem. C, 111(25):8708 – 8715, 2007.
- [31] D. Östling, P. Stampfli, and K.H. Bennemann. Theory of nonlinear Optical Properties of Small Metallic Spheres. Z. Phys. D, 28:169–175, 1993.
- [32] J. I. Dadap, J. Shan, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz. Second-Harmonic Rayleigh Scattering from a Sphere of Centrosymmetric Material. *Phys. Rev. Lett.*, 83(20):4045–4048, 1999.
- [33] E.V. Makeev and S.E. Skipetrov. Second Harmonic Generation in Suspensions of Spherical Particles. Opt. Comm., 224:139–147, 2003.
- [34] J. I. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz. Theory of Optical Second-Harmonic Generation from a Sphere of Centrosymmetric Material: Small Particle Limit. J. Opt. Soc. Am. B, 21(7):1328–1347, 2004.
- [35] Y. Pavlyukh and W. Huebner. Nonlinear Mie scattering from Spherical Particles. *Phys. Rev. B*, 70:245434–1–245434–8, 2004.
- [36] W. L. Móchan. SHG from bulk and surface of nanoparticle composites. *Phys. Stat. Sol.*, 2(12):4062–4066, 2005.

- [37] K. B. Eisenthal. Second Harmonic Spectroscopy of Aqueous Nano- and Microparticle Interfaces. *Chem. Rev.*, 106:1462–1477, 2006.
- [38] R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage. Measurement of Nonlinear Light Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 14(17):681–684, 1965.
- [39] K. Clays and A. Persoons. Hyper-Rayleigh Scattering in Solution. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2980–2983, 1991.
- [40] P. K. Das. Chemical Applications of Hyper-Rayleigh Scattering in Solution. J. Phys. Chem., 110:7621–7630, 2006.
- [41] F. W. Vance, B. I. Lemon, J. A. Ekhoff, and J. T. Hupp. Interrogation of Nanoscale Silicon Dioxide/Water Interfaces via Hyper-Rayleigh Scattering. J. Phys. Chem. B, 102(11):1845–1848, 1998.
- [42] C. X. Zhang, Y. Zhang, X. Wang, Z. M. Tang, and Z. H. Lu. Hyper-Rayleigh scattering of protein-modified gold nanoparticles. *Anal. Biochem.*, 320:136–140, 2003.
- [43] Y. Zhang, M. Ma, X. Wang, D. Fu, H. Zhang, N. Gu, J. Liu, Z. Lu, L. Xu, and K. Chen. Second-Order Optical Nonlinearity of Surface-Capped CdS nanoparticles and effect of Surface Modification. J. Phys. Chem. Sol., 64:927–931, 2003.
- [44] F. W. Vance, B. I. Lemon, and J. T. Hupp. Enormous Hyper-Rayleigh Scattering from Nanocrystalline Gold Particle Suspensions. J. Phys. Chem. B, 102:10091– 10093, 1998.
- [45] E. C. Hao, G. C. Schatz, R. C. Johnson, and J. T. Hupp. Hyper-Rayleigh Scattering from Silver Nanoparticles. J. Chem. Phys., 117(13):5963–5966, 2002.
- [46] R. C. Johnson, J. Li, T. Hupp, and G. C. Schatz. Hyper-Rayleigh Scattering Studies of Silver, Copper and Platinum Nanoparticle Suspensions. *Chem. Phys. Lett.*, 356:534–540, 2002.
- [47] G. Wang, Y. Zhang, Y. Cui, M. Duan, and M. Liu. Study on the Behavior of Hyper-Rayleigh Scattering for Silver Nanoparticles with Aggregation Effects. J. Phys. Chem. B, 109:1067–1071, 2005.
- [48] M. Rouillat, I. Russier-Antoine, E. Benichou, and P. F. Brevet. Resonant Hyper Rayleigh Scattering of Single and Aggregated Gold Nanoparticles. *Anal. Sci.*, 17:235–238, 2001.
- [49] I. Russier-Antoine, C. Jonin, J. Nappa, E. Benichou, and P.-F. Brevet. Wavelength dependence of the hyper Rayleigh scattering response from gold nanoparticles. J. *Chem. Phys.*, 120:10748–10752, 2004.

- [50] Y. Kim, R. C. Johnson, J. Li, J. T. Hupp, and G. C. Schatz. Synthesis, linear extinction, and preliminary resonant Hyper-Rayleigh scattering studies of goldcore/silver-shell nonoparticles: comprarisons of theory and experiment. *Chem. Phys. Lett.*, 352:421–428, 2002.
- [51] S. Ghosh, A. Krishnan, P. K. Das, and S. Ramakrishnan. Determination of Critical Micelle Concentration by Hyper-Rayleigh Scattering. J. Am. Chem. Soc, 125:1602–1606, 2003.
- [52] Y. R. Shen. The Principles of Nonlinear Optics. Wiley & Sons, 2002.
- [53] Robert Boyd. Nonlinear Optics. Elsevier, 2003.
- [54] Nicolaas Bloembergen. *Nonlinear Optics*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1996.
- [55] R. C. Johnson and J. T. Hupp. Hyper-Rayleigh Scattering: A Spectroscopic Tool for Nonlinear Optical Property Characterization, Charge Transfer Symmetry Investigation, and Nanoscale Interface Interrogation. *The Spectrum*, 13(2):1–23, 2000.
- [56] K. Clays and A. Persoons. Hyper-Rayleigh scattering in solution. Rev. Sci. Instrum., 83:3285–3289, 1992.
- [57] K. Clays and A. Persoons. Hyper-Rayleigh scattering in solution with tunable femtosecond continuous-wave laser source. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(7):2190–2194, 1994.
- [58] K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest, and A. Persoons. Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: Hyper-Rayleigh scattering in solution. J. Mol. Liq., 67:133 – 155, 1995.
- [59] M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, and L. W. Jenneskens. The determination of first hyperpolarizabilities beta using hyper-Rayleigh scattering: a caveat. *Chem. Phys. Lett.*, 245:297–303, 1995.
- [60] J. Eichler and H. J. Eichler. Laser. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [61] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annal. Phys.*, 25(3):377–445, 1908.
- [62] G. S. Agarwal and S. S. Jha. Theory of Second Harmonic Generation at a Metal Surface with Surface Plasmon Excitation. Sol. Sta. Comm., 41(6):499–501, 1982.
- [63] V. L. Brudny, B. S. Mendoza, and W. L. Móchan. Second-Harmonic Generation from Spherical Particles. *Phys. Rev. B*, 62(16):11152–11162, 2000.

- [64] J. Martorell and R. Vilaseca. Scattering of second-harmonic light from small spherical particles ordered in a crystalline lattice. *Phys. Rev. A*, 55(6):4520–4525, 1997.
- [65] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. J. Am. Chem. Soc., 38:2221–2295, 1916.
- [66] G. D. Parfitt and C. H. Riochester. *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. Academic Press, London, 1983.
- [67] D. K. Chattoraj and K. S. Birdi. *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*. Plenum Press, New York, 1984.
- [68] J. Sung, K. M. Kosuda, J. Zhao, J. W. Elam, K. G. Spears, and R. P. Van Duyne. Stability of Silver Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography and Atomic Layer Deposition to Femtosecond Laser Excitation. J. Phys. Chem. C, 112:5707–5714, 2008.
- [69] H. M. Eckenrode. A Nonlinear Optical Probe of Molecular Adsorption in Colloids. PhD thesis, University of Pennsylvania, 2004.
- [70] T. Kikteva, D. Star, and G.W. Leach. Optical Second Harmonic Generation Study of Malachite Green Orientation and Order at the Fused-Silica/Air Interface. J. Phys. Chem. B, 104:2860–2867, 2000.
- [71] J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Fundamentals*. Academic Press Inc., 1991.
- [72] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1992.
- [73] G. Lagaly and W. Richtering. *Progress in Colloid and Polymer Science*. Springer, 2004.
- [74] Robert J. Hunter. Foundations of Colloid Science. Oxford University Press, 2005.
- [75] R. Xu. *Particle Characterization. Light Scattering Methods*. Kluwer Academic Publisher, 2002.
- [76] G. Gouy. Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte. *J. Phys. Radium*, 9:457–468, 1910.
- [77] D. L. Chapman. A contribution to the theory of electroencapillarity. *Phil. Mag*, 25:475–481, 1913.
- [78] P. Guyot-Sionnest and A. Tadjeddine. Study of Ag(111) and Au(111) electrodes by optical second-harmonic generation. J. Chem. Phys., 92:734–738, 1990.

- [79] S. Ong, X. Zhao, and K.B. Eisenthal. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface. *Chem. Phys. Lett.*, 191:327–335, 1992.
- [80] R.M. Corn and D.A. Higgins. Optical Second Harmonic Generation as a Probe of Surface Chemistry. *Chem. Rev.*, 94:107–125, July 1994.
- [81] F. Hofmeister. Zur Lehre von Wirkung der Salze: Zweite Mitteilung. Über Regelmäßigkeiten in der eiweißfällenden Wirkung der Salze und ihre Beziehung zum physiologischen Verhalten derselben. Arch. f. Exp. Pathol. u. Pharmakol., 24:247–260, 1888.
- [82] K. Clays. Molecular Nonlinear Optics: From Para- Nitroaniline to Electrochemical Switching of the Hyperpolarizability. J. Nonlin. Opt. Phys. & Mat., 12(4):475 – 494, 2003.
- [83] P. C. Ray and P. K. Das. Measurement of Partition Coefficients of Substituted Benzoic Acids between Two Immiscible Solvents by Hyper-Rayleigh Scattering. *J. Phys. Chem.*, 100(39):15631–15633, 1996.
- [84] P. C. Ray and P. K. Das. Dissociation Constants of Weak Organic Acids in Protic Solvents Obtained from Their First Hyperpolarizabilities in Solution. J. Phys. Chem., 99:17891–17895, 1995.
- [85] K. Clays, S. Van Elshocht, M. Chi, E. Lepoudre, and A. Persoons. Bacteriorhodopsin: a natural, efficient (nonlinear) photonic crystal. J. Opt. Soc. Am. B, 18(10):1474 – 1482, 2001.
- [86] K. Clays, K. Wostyn, and A. Persoons. Nonlinear Ligth Scattering by Organic Molecules and Materials. *Adv. Funct. Mater.*, 12(9):557 – 563, 2002.
- [87] B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, and A. Persoons. Effizientes und reversibles redoxgesteuertes "Ein/Ausschalten" der molekularen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung von Ruthenium(ii)-Komplexen mit großer quadratischer nichtlinearer optischer Aktivität. *Angew. Chem*, 111:377–380, 1999.
- [88] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, and A. Persoons. High-frequency demodulation of multi-photon fluorescence in hyper-Rayleigh scattering. *Rev. Sci. Instrum.*, 69:2233–2241, 1989.
- [89] T. Verbiest, K. Clays, A. Persoons, F.Meyers, and J. L. Bredas. Determination of the hyperpolarizability of an octopolar molecular ion by hyper-Rayleigh scattering. *Opt. Lett.*, 18:525, 1993.

- [90] Y. Rao, X.-M. Guo, Y.-S. Tao, and H.-F. Wang. Observation of the Direct $S_2 \rightarrow S_0$ Two-Photon Fluorescence between 370 and 480 nm and the Hyperpolarizability of Crystal Violet (CV) from Spectrally Resolved Hyper-Rayleigh Scattering Measurement. J. Phys. Chem. A, 108:7977–7982, 2004.
- [91] A. Voronov, A. Kohut, W. Peukert, S. Voronov, O. Gevus, and V. Tokarev. Invertible Architectures from Amphiphilic Polyesters. *Langmuir*, 22:1946–1948, 2006.
- [92] A. Voronov, A. Kohut, and W. Peukert. Synthesis of Amphiphilic Silver Nanoparticles in Nanoreactors from Invertible Polyester. *Langmuir*, 23:360–363, 2007.
- [93] P. C. Ray and P.K. Das. First-Order Hyperpolarizabilities of Sulfophthalein Dyes. J. Phys. Chem., 99:14414–14417, 1995.
- [94] C. Dehu, F. Meyers, E. Hendriekx, K. Clays, A. Persoons, S. R. Marder, and J. L. Brédas. Solvent Effects on the Second-Order Nonlinear Optical Response of mconjugated Molecules: A Combined Evaluation through Self-consistent Reaction Field Calculations and Hyper-Rayleigh Scattering Measurements. J. Am. Chem. Soc., 117:10127 – 10128, 1995.
- [95] Y. Zhang, M. Ma, X. Wang, D. Fu, H. Zhang, N. Gu, J. Liu, Z. Lu, L. Xu, and K. Chen. Hyper-Rayleigh scattering of nanoscale CdS colloid and its formation process. *Inorg. Chem. Comm.*, 6:427430, 2003.
- [96] H. Xie, L. Liu, W. Wang, and L. Xu. Solubilization-Induced Surface Structural Changes of Sol Particles Observed by Hyper Rayleigh Scattering. *Chem. Phys. Lett.*, 403:175–179, 2005.
- [97] A. Datta and S. K.J. Pati. Dipole orientation effects on nonlinear optical properties of organic molecular aggregates. J. Chem. Phys., 118:8420–8427, 2003.
- [98] P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault, R. Antoine, and M. Broyer. Enhancement of the Second Harmonic Response by Adsorbates on Gold Colloids: The Effect of Aggregation. J. Phys. Chem. B, 103:8706–8710, 1999.
- [99] M. D. McMahon, R. Lopez, R. F. Haglund, E. A. Ray, and P. H. Bunton. Second-Harmonic Generation from arrays of Symmetric Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 73:04140–1–04140–4, 2006.
- [100] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *J. Phys. Chem. B*, 110(32):15700–15707, Aug 2006.
- [101] Y. Zhang, M. Ma, X. Wang, D. Fu, H. Zhang, N. Gu, J. Liu, Z. Lu, L. Xu, and K. Chen. Hyper-Rayleigh scattering og nanoscale CdS colloid and its formation process. *Inorganic Chemistry Communications*, 6:427, 2003.

- [102] Y. Zhang, X. Wang, M. Ma, D. Fu, N. Gu, J. Liu, Z. Lu, J. Xu, L. Xu, and K. Chen. Size dependence of second-order optical nonlinearity of CdS nanoparticles studied by hyper-Rayleigh scattering. J. Coll. Interf. Sci., 266:377, 2003.
- [103] M. Jacobsohn and U. Banin. Size Dependence of Second Harmonic Generation in CdSe Nanocrystal Quantum Dots. J. Phys. Chem. B, 13(1):1–5, 2000.
- [104] Y. Zhang, M. Ma, X. Wang, D. Fu, N. Gu, J. Liu, Z. Lu, Y. Ma, L. Xu, and K. Chen. First-oder hyperpolarizability of ZnS nanocrystal quantum dots studied by hyper-Rayleigh scattering. *J. Phys. Chem. Sol.*, 63:2115, 2002.
- [105] M. R. V. Sahyun. Hyper-Rayleigh scattering (HRS) spectroscopy applied to nanoparticulate TiO₂. Spectrochimica Acta Part A, 58:3149, 2002.
- [106] L. Spanhel and M. A. Anderson. Semiconductor clusters in the sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. J. Am. Chem. Soc., 113(8):2826, 1991.
- [107] E. A. Meulenkamp. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. J. Phys. Chem. B, 102(29):5566, 1998.
- [108] J. E. Rodriguez-Paez, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Duran, and J. F. Fernandez. Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21(7):925, 2001.
- [109] R. Hong, T. Pan, J. Qian, and H. Li. ZnO: From basics towards applications. Sol. Sta. Phys., 244(9):3027, 2007.
- [110] S. Music. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies. J. Alloy. Comp., 429(1-2):242–249, 2007.
- [111] P.-Y. Wu, J. Pike, F. Zhang, and S.-W. Chan. Low-Temperature Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3(4):272, 2006.
- [112] L. Spanhel. Colloidal ZnO nanostructures and functionl coatings: A survey. J. Sol-Gel Sci. Techn., 39:7, 2006.
- [113] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, and D. D. Sarma. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. *J. Mater. Chem.*, 14:661, 2004.
- [114] O.A. Aktsipetrov, P.V. Elyutin, A.A. Nikulin, and E.A. Ostrovskaya. Size Effects in Optical Second-Harmonic Generation by Metallic Nanocrystals and Semiconductor Quantom Dots: The Role of Quantum Chaotic Dynamics. *Phys. Rev. B*, 51(24):17591–17599, 1995.
- [115] K. Beers. *Numerical Methods for Chemical Engineering: Applications in MAT-LAB*. Cambridge University Press, 2006.

Nomenklatur

Abkürzungen

BG	Brilliantgrün
CMC	Critical Micelle Concentration
CV	Kristallviolett
DFG	Difference Frequency Generation
DFM	Durchflussmesszelle
DLS	Dynamische Lichtstreuung
E-Feld	Elektromagnetisches Feld
GCB	Gouy-Chapman Berechnung
HRS	Hyper-Rayleigh Streuung
MG	Malachitgrün
MG-Ox	Malachitgrünoxalat
MG·HCl	Malachitgrünhydrochlorid
PB	Poisson-Boltzmann
PBG	Poisson-Boltzmann Gleichung
PSK	Polystyrolkugeln
PSP	Polystyrolpartikeln
PZC	Point of Zero Charge
SFG	Sum Frequency Generation
SHG	Second Harmonic Generation
Ti:Sa	Titan-Saphir
TPF	Two-Photon Fluorescence

Lateinische Symbole

A	Kalibrierkonstante	${ m V}~{ m m}^{-1}$
A^*	Kalibrierkonstante	${\rm C}~{\rm m}^{-2}$
A^{**}	Kalibrierkonstante	$V m^{-1}$
а	Konstante	esu
В	Kalibrierkonstante	m^{-1}
B^*	Kalibrierkonstante	$C V^{-1} m^{-2}$
B^{**}	Kalibrierkonstante	m^{-1}
B°	Keimbildungsrate	$\# {\rm s}^{-1}$
С	Partikelanzahlkonzentration	$\# m^{-3}$
C^{\ominus}	Auf die Oberfläche bezogene Adsorptiv-	$mol m^{-2}$
C	anzahl	morm
C_{FS}	Farbstoffanzahlkonzentration	$\# m^{-3}$
C_{FS}^0	Farbstoffausgangskonzentration	$\# m^{-3}$
Copt	Optimale Partikelanzahlkonzentration	$\# m^{-3}$
C_{OS}	Anzahlkonzentration an Probemolekülen	$\# m^{-3}$
C_{OS}^0	Ausgangskonzentration an Probemolekülen	$\# m^{-3}$
c_{ZnO}	Molekulare Konzentration an ZnO	$mol m^{-3}$
c_0	$M_{ZnO}/(rac{\pi}{6} ho_{ZnO}N_A)$	m ³
C_B	Keimbildungskonstante	$m^2 W^{-1}$
c_G	Wachstumskonstante	$m^{33/13} W^{5/13}$
C_L	Anzahl an Lösemittelmolekülen	mol
C_M	Anzahl an Adsorptivmolekülen	mol
c_R	Reifungskonstante	$(W^2 m)^{1/5}$
Δf	Frequenzbandbreite	s^{-1}
ΔG^0	Freie Adsorptionsenthalpie	$J \text{ mol}^{-1}$
Δk	Differenz der Wellenvektoren	m^{-1}
Ε	Elektrische Feldstärke	$V m^{-1}$
<i>E</i> _c	Elektrische Feldstärke	$V m^{-1}$
L_0	an der Partikeloberfläche	V III
E_{ω}	Feldstärke der Anregenden	${ m V}~{ m m}^{-1}$
$E_{2\omega}$	Feldstärke der Harmonischen	${ m V}~{ m m}^{-1}$
$E_{2\omega}^0$	Feldstärke an der Oberfläche bei $v = 0$	${\rm V}~{\rm m}^{-1}$
F_i	Formfaktor i	-
f	Fokuslänge	m
G_f	Gerätefaktor	$\mathrm{m}^{5} \mathrm{A}^{-2}$
G°	Wachstumsrate	${\rm m~s^{-1}}$

g^2	Proportionalitätsfaktor	$\mathrm{A}~\mathrm{m}^{-1}$
I_0	Intensität des Laserlichts im Fokus	${ m W}~{ m m}^{-2}$
I_{ω}	Intensität des anregenden Lichtes	${ m W}~{ m m}^{-2}$
$I_{2\omega}$	Intensität der Harmonischen	${ m W}~{ m m}^{-2}$
$I_{2\omega}^{appr}$	Genäherte Intensität des SHG-Signals	${ m W}~{ m m}^{-2}$
$I_{2\omega}^{0}$	SHG-Intensität von reinem EtOH	${ m W}~{ m m}^{-2}$
$I_{2\omega}^{L}$	SHG-Intensität des Lösemittels	${ m W}~{ m m}^{-2}$
$I_{2\omega}^{P}$	SHG-Intensität einer Partikel	${ m W}~{ m m}^{-2}$
$I_{2\omega}^{\overline{S}}$	SHG-Intensität der Polymermoleküle	${ m W}~{ m m}^{-2}$
I_{det}^{P}	Detektierte Intensität des SHG-Lichtes	${ m W}~{ m m}^{-2}$
Igem	Gemessene SHG-Intensität	${ m W}~{ m m}^{-2}$
Ikorr	Berichtigte SHG-Intensität	${ m W}~{ m m}^{-2}$
Κ	Adsorptionsgleichgewichtskonstante	-
K _B	Zeit-Bandbreiteprodukt	-
<i>V</i>	Adsorptionsgleichgewichtskonstante	
NFS	des Farbstoffs	-
V	Adsorptionsgleichgewichtskonstante	
NOS	des oberflächenaktiven Soffs	-
<i>k</i> _a	Adsorptionsgeschwindigkeit	s^{-1}
<i>k</i> _d	Desorptionsgeschwindigkeit	s^{-1}
k_s	Wellenzahl des gestreuten Lichts	m^{-1}
$k_{2\omega}$	Wellenzahl des SHG-Lichtes	m^{-1}
l	Küvettenlänge	m
M_L	Molare Masse des Lösungsmittels	$\mathrm{kg}~\mathrm{mol}^{-1}$
M_S	Molare Masse des Moleküls	$\mathrm{kg}~\mathrm{mol}^{-1}$
M_W	Molare Masse von Polyethylenglukol	$kg mol^{-1}$
m_P	Polymergesamtmasse	kg
N	Anzahl an Grenzflächenmolekülen	$mol m^{-3}$
λı⊖	Auf die Oberfläche bezogene Molekül-	$mol m^{-2}$
1	anzahl	
N_{EtOH}	Anzahldichte an EtOH	$\# m^{-3}$
λ	Maximale Anzahl adsorbierter Farbstoff-	$mol m^{-3}$
IVFS,max	moleküle	
N_L	Anzahlkonzentration der Lösemittel-	$\# m^{-3}$
	moleküle	# 111
$N_{m/p}$	Anzahl an Molekülen pro Partikel	-
N _{max}	Maximale Bedeckung	$\# m^{-3}$

N_{max}^{\ominus}	Auf die Oberfläche bezogene Maximal-	$mol m^{-2}$
	bedeckung	
Nog	Maximale Anzahl adsorbierter Polymer-	$mol m^{-3}$
INOS,max	moleküle	
N	Anzahlkonzentration des Referenz-	$\# m^{-3}$
1 <i>Ref</i>	moleküls	# 111
N_S	Anzahlkonzentration der Probenmoleküle	$\# m^{-3}$
N_P	Partikelanzahlkonzentration	$\# m^{-3}$
n	Brechungsindex	-
O_P	Partikeloberfläche	m^2
$P^{(0)}$	Statische Polarisation	$\mathrm{C}~\mathrm{m}^{-2}$
$P^{(1)}$	Lineare Polarisation	$\mathrm{C}~\mathrm{m}^{-2}$
$P^{(2)}$	Nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung	$\mathrm{C}~\mathrm{m}^{-2}$
$P^{(3)}$	Nichtlineare Polarisation dritter Ordnung	$\mathrm{C}~\mathrm{m}^{-2}$
$P_{2\omega}$	Polarisation des SHG-Lichtes	$\mathrm{C}~\mathrm{m}^{-2}$
<i>Q</i>	Ladung	С
$\frac{1}{q}$	Quadratischer Koeffizient	$m^2 W^{-1}$
R	Krümmungsradius des Laserstrahls	rad
R_0	Partikelradius	m
R°	Reifungsrate	${ m m~s^{-1}}$
r	Position im Raum	m
Т	Temperatur	Κ
T_{iik}^{lmn}	Euler-Rotationsmatrix	-
t	Zeit	S
t_k	Korrekturfaktor des Extinktionskoeffizienten	-
V	Probenvolumen	m ³
W	Arbeit	J
W	Strahlradius des Lasers	m
W ₀	Radius des Laserstrahls im Fokus	m
x	Partikeldurchmesser	m
<i>x</i> ₅₀	Mittlerer Partikeldurchmesser	m
<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	Raumkoordinaten des kartesischen Ko-	m
	ordinatensystems	111
Ζ	Ordnungszahl	-
<i>z</i> ₀	z-Position des Küvetteneingangs	m
<i>z</i> ₁	z-Position des Küvettenausgangs	m
Z_R	Rayleigh-Länge des Laserstrahls	m

Griechische Symbole

α	Korrekturfaktor	s^{-1}
$\alpha_{2\omega}$	Extinktionskoeffizent für Licht der Frequenz 2 ω	m^2
$lpha_{\omega}$	Extinktionskoeffizent für Licht der Frequenz ω	m^2
β	Molekulare Hyperpolarisierbarkeit	esu
eta^*	$\frac{\pi}{4}I_0\cdotoldsymbol{eta}^{\mathrm{o}}$	W esu m^{-1}
eta^{**}	$eta^{*2} \cdot w_0^4$	$W m^2$
eta_0	Partikuläre Hyperpolarisierbarkeit der ZnO-Keime	esu
β_{CV}	Molekulare Hyperpolarisierbarkeit von CV	esu
β_{EtOH}	Molekulare Hyperpolarisierbarkeit von Ethanol	esu
β_{lmn}	Tensorelement lmn von β	esu
ßı	Molekulare Hyperpolarisierbarkeit des	6511
PL	Lösemittels	csu
β_{MeOH}	Molekulare Hyperpolarisierbarkeit von Methanol	esu
β_P	partikuläre Hyperpolarisierbarkeit	esu
B	Molekulare Hyperpolarisierbarkeit eines	A611
PRef	Referenzmoleküls	esu
β_S	Hyperpolarisierbarkeit der Probenmoleküle	esu
β°	Effektive Suszeptibilität zweiter Ordnung	${ m m}~{ m W}^{-1/2}$
Γ	$\left(G_{f}I_{\omega}^{2}M_{ZnO}^{2}c_{ZnO}a^{2}\right)/\left(\left(\frac{\pi}{6}\right)^{2}\rho_{ZnO}^{2}N_{A}\right)$	$m^4 V^2 esu$
γ	Konzentrationsverhältnis	-
γ_1	$(M_S ho_L)/(M_L ho_i) \cdot eta_L^2$	esu ²
γ2	$eta_L/M_L\cdoteta_L^2$	$esu^2 m^{-3}$
δ	Divergenzwinkel	rad
$\Delta\lambda$	Spektrale Breite des Lichts	m
ε	Elektrische Permitivität	$C m^2$
\mathcal{E}_{r}	Permitivitätszahl	-
Θ	Bedeckung	-
Θ_{FS}	Bedeckung mit Farbstoff	-
Θ_{OS}	Bedeckung mit oberflächenaktivem Stoff	-
θ	Streuwinkel	rad
κ	$(2\nu Z^2 e^3)/(\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T)$	m^{-1}
λ	Lichtwellenlänge	m
λ_c	Kohärenzlänge	m
ν	Ionenkonzentration	$mol \ l^{-1}$
ρ	Raumladunsgdichte	$\mathrm{C}~\mathrm{m}^{-3}$
$ ho_L$	Lösungsmitteldichte	${\rm Kg}~{\rm m}^{-3}$

		2
$ ho_P$	Polymerdichte	$\mathrm{Kg}\mathrm{m}^{-3}$
$ ho_{Ref}$	Dichte des Referenzmoleküls	${ m Kg}~{ m m}^{-3}$
$ ho_S$	Moleküldichte	${ m Kg}~{ m m}^{-3}$
σ_0	Oberflächenladungsdichte	$\mathrm{C}~\mathrm{m}^{-2}$
σ_0^*	Fiktive Oberflächenladungsdichte	$C m^2$
τ	Pulsdauer des Lasers	S
Φ	Potential	V
${oldsymbol{\Phi}}^*$	Fiktives Gesamtpotential	V
$arPhi_0$	Oberflächenpotential	V
$arPsi_0^*$	Fiktives Oberflächenpotential	V
${oldsymbol{\Phi}_{0}^{a}}$	Potential für die Affiniät von Ionen	V
ϕ	Polarisationswinkel	rad
χ^i	Nichtlineare Suszeptibilität i-ter Ordnung	$(m V^{-1})^{i-1}$
χ^3_{eff}	Effektive Suszeptibilität 3-ter Ordnung	$m^2 V^{-3}$
Xijk	Tensorelement ijk von $\chi^{(2)}$	${ m m~V^{-1}}$
ψ_1	Einfallwinkel	rad
ψ_2	Ausfallwinkel	rad
ω	Kreisfrequenz des Lichts	s^{-1}

Konstanten

С	Lichtgeschwindigkeit	$2,997925 \cdot 10^8 \mathrm{m \ s^{-1}}$
е	Elektronenladung	$1,6022 \cdot 10^{-19} \mathrm{C}$
ε_0	Dielektrizitätskonstante	$8,8542 \cdot 10^{-12} m^2$
k _B	Boltzmannkonstante	$1,3801\cdot 10{-}23\mathrm{J}\mathrm{K}^{-1}$
MZnO	Molare Masse an ZnO	$81,39 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
NA	Avogadrosche Konstante	$6,02205 \cdot 10^{23} \mathrm{mol}^{-1}$
R_G	Allgemeine Gaskonstante	$8,31144 \cdot 10^3 \mathrm{J}\mathrm{K}^{-1}\mathrm{kmol}^{-1}$
ρ_{ZnO}	Dichte von ZnO	$5,61 \cdot 10^3 \mathrm{Kg} \mathrm{m}^{-3}$

Anhang

A.1 Schaltplan einer Photonenzähleinheit

In Abbildung A.1 ist der Schaltplan der aufgebauten Elektronik zur Einzelphotonenzählung dargestellt. Der vom Photomultiplier ankommende Stromimpuls wird in ein Spannungssignal umgewandelt, verstärkt und in ein 5 V TTL-Signal überführt. Am "discrimination level" kann die Schwelle eingestellt werden, ab der ein Stromimpuls einem Photon zugeordnet wird.



Abbildung A.1: Schaltplan der aufgebauten Einzelphotonenzählelektronik.

A.2 Malachitgrün

Malachitgrün (MG) wurde in dieser Arbeit als Modellfarbstoff für die Adsorptionsuntersuchungen (Kapitel 6) verwendet, sowie in vielen Grundlagenversuchen, wie bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des SHG-Signals (Kapitel 5.2) oder des nichtlinearen Streulichtverhaltens (Kapitel 5.3) auf die Partikeloberflächen adsorbiert, um eine deutliche Verstärkung des SHG-Signals im Vergleich zu den reinen Partikelsuspensionen zu erhalten.

Es handelt sich dabei um einen gut wasserlöslichen Triphenylmethanfarbstoff mit Adsorptionsmaxima bei 425 und 617 nm. Dadurch erklärt sich die gute Verwendbarkeit als Modellfarbstoff für SHG-Experimente, da MG aufgrund der Zwei-Photonenresonanz bei 425 nm eine hohe Hyperpolarisierbarkeit für die Anregung mit 850 nm besitzt und das frequenzverdoppelte Signal zudem nicht oder kaum von Fluoreszenzsignalen überlagert wird (siehe Abbildung 8.9). Zudem gehört die Anregungswellenlänge von 850 nm zu dem verwendbaren Wellenlängenbereich des eingestzten Ti:Sa-Lasers. Neben dem



Abbildung A.2: Die Strukturformel von MG (links). Die Absorbanzspektren einer 5 mikromolaren MG-Ox-Lösung für verschiedene pH-Werte. Es ist zu erkennen, das MG im hohen Basischen farblos wird (rechts).

Einsatz als Farbstoff für SHG-Experimente, wird MG als Indikator verwendet, da seine bläulich grüne Farbe im stark Sauren (pH<2) ins rötlich gelbe umschlägt, sowie im hohen Basischen ins farblose. Abbildung A.2 (rechts) verdeutlicht das pH-abhängige Verhalten, welches zeigt, dass die Absorptionsmaxima bei hohen pH-Werten allmählich verschwinden. In der Arbeit wurden drei verschiedene Arten des Farbstoffs verwendet. Der Unterschied zwischen Malachitgrünoxalat $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ (927,02 g/mol), Malachitgrünhydrochlorid $C_{23}H_{26}N_2OHCl$ (382,94 g/mol) und Brilliantgrün $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ (482,64 g/mol) besteht dabei in der Art des Gegenions. Abbildung A.2 (links) zeigt die Strukturformel von Malachitgrünoxalat, wobei ein Oxalat-Molekül zwei MG-Kationen enthält.

A.3 Kristallklassen und Inversionssymmetrie

Tabelle A.3: Elf der 32 Punktgruppen der unterschiedlichen Krsitallsysteme weisen Inversionssymmetrie auf.

Kristallsystem	Kristallklasse	Schönflies- Symbol	Hermann- Maugin- Symbol	Inversions- symmetrie					
Triklin	triklin-pedial	C1	1	nein					
	triklin-pinakoidal	C_i	1	ja					
	monoklin-sphenoidisch	C ₂	2	nein					
Monoklin	monoklin-domatisch	C_s	m	nein					
	monoklin-prismatisch	C_{2h}	2/m	ja					
	rhombisch-disphenoidisch	D ₂	222	nein					
Orthorhombisch	rhombisch-pyramidal	C_{2v}	m m 2	nein					
	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}	m m m	ja					
	tetragonal-pyramidal	C_4	4	nein					
	tetragonal-disphenoidisch	S_4	4	nein					
	tetragonal-dipyramidal	C_{4h}	4/m	ja					
Tetragonal	tetragonal-trapezoedrisch	D_4	422	nein					
	ditetragonal-pyramidal	C_{4v}	4 m m	nein					
	tetragonal-skalenoedrisch	D_{2d}	4 2 m	nein					
	ditetragonal-dipyramidal	D_{4h}	4/m m m	ja					
	trigonal-pyramidal	C ₃	3	nein					
	rhomboedrisch	C_{3i}	3	ja					
Trigonal	trigonal-trapezoedrisch	D_3	32	nein					
	ditrigonal-pyramidal	C_{3v}	<u>3</u> m	nein					
	ditrigonal-skalenoedrisch	D_{3d}	$\overline{3}$ m	ja					
	hexagonal-pyramidal	C ₆	6	nein					
	trigonal-dipyramidal	C_{3h}	6	nein					
	hexagonal-dipyramidal	C _{6<i>h</i>}	6/m	ja					
Hexagonal	hexagonal-trapezoedrisch	D_6	622	nein					
	dihexagonal-pyramidal	C_{6v}	6 m m	nein					
	ditrigonal-dipyramidal	D_{3h}	<u>6</u> m 2	nein					
	dihexagonal-dipyramidal	D _{6h}	6/m m m	ja					
	tetraedrischpentagon-	т	23	nein					
	dodekaedrisch	1	23	nem					
Kubisch	disdodekaedrisch	T_h	m 3	ja					
	pentagonikositetraedrisch	0	432	nein					
	hexakistetraedrisch	T_d	4 3 m	nein					
	hexakisoktaedrisch	O_h	$m \overline{3} m$	ja					
Abbildung	[uu] <i>p</i>	C [#/m]]	μd	Farbstoff	N_{max}^{\ominus} [#/ μ m ²]	K[-]	∆G [kJ/mol]	Probenzelle	Bemerkungen
----------------------	------------------------	-------------------	-----	-----------	--	---------------------	-------------	-------------	-------------
7 7	1,093	$5,0\cdot 10^8$	6,3	MG-Oxalat	$3,8\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$7, 1 \cdot 10^{8}$	-49,8	Küvette	
0.4	1,093	$1, 8 \cdot 10^8$	6,3	MG-Oxalat	$3,8\pm0,2\cdot10^5$	$2,1\cdot 10^8$	-46,9	UV-Vis	
6.5	0,771	$8,0\cdot 10^8$	4	MG-Oxalat	$1,5\pm0,4\cdot10^5$	$1, 6 \cdot 10^8$	-46,2	DFM alt	
6.7 (rechts)	0,771	$2, 1 \cdot 10^8$	6,3	MG·HCI	$7,3\pm 0,5\cdot 10^{5}$	$7, 8 \cdot 10^8$	-48,6	DFM	
6.8	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	4,2	MG·HCl	$5,5\pm0,5\cdot10^5$	$1, 1 \cdot 10^{8}$	-45,3	DFM	
07	1,093	$5,0\cdot 10^8$	6,3	MG-Oxalat	$3,7\pm 0,8\cdot 10^{5}$	$5,9 \cdot 10^{8}$	-49.4	Küvette	
0.9	1,093	$5,0\cdot 10^8$	6,3	MG-Oxalat	$2,9\pm0,2\cdot10^5$	$3,7\cdot 10^8$	-48,2	DFM	
	0,771	$1, 1 \cdot 10^8$	4,1	MG·HCI	$4,5\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$3,0\cdot 10^8$	-47,7	DFM	
6.10 (links)	0,771	$2, 1 \cdot 10^8$	4,1	MG·HCI	$4, 8 \pm 0, 3 \cdot 10^5$	$2,3\cdot 10^8$	-47,1	DFM	
pun	0,771	$4,2\cdot 10^8$	4,1	MG·HCI	$4,2\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$1,6\cdot 10^8$	-46,2	DFM	
6.11 (links)	0,771	$6,3\cdot 10^8$	4,1	MG·HCI	$4,5\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$1,4\cdot 10^8$	-45,8	DFM	
	0,771	$1, 1 \cdot 10^9$	4,1	MG·HCI	$4,4\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$0, 8 \cdot 10^8$	-44,6	DFM	
£ 10 (modeta)	1,093	$7,2\cdot 10^7$	3,9	MG-Oxalat	$1,3\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$3, 7 \cdot 10^{8}$	-48,2	DFM	
0.10 (reciils)	1,093	$1,4\cdot 10^8$	3,9	MG-Oxalat	$1,4\pm 0,2\cdot 10^{5}$	$3,0\cdot 10^8$	-47,7	DFM	
unu د 11 (مممالین	1,093	$2,2\cdot 10^8$	3,9	MG-Oxalat	$1,5\pm0,2\cdot10^5$	$2,6\cdot 10^8$	-47,4	DFM	
0.11 (IECIIIS)	1,093	$2,9\cdot 10^8$	3,9	MG-Oxalat	$1,4\pm 0,2\cdot 10^{5}$	$2,1\cdot 10^8$	-46,9	DFM	
	1,093	$1,8\cdot 10^8$	6,3	MG-Oxalat	$6,4\pm 0,5\cdot 10^{5}$	$6, 1 \cdot 10^8$	-50,2	DFM	
6.13	1,093	$1,8\cdot 10^8$	6,3	MG·HCI	$7,1\pm0,2\cdot10^5$	$4,9\cdot 10^8$	-48,9	DFM	
	1,093	$1,8\cdot 10^8$	6,3	BG	$9,1\pm0,2\cdot10^5$	$2,8\cdot 10^8$	-47,6	DFM	
	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	6,3	MG·HCI	$8,0\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$2,9\cdot 10^8$	-47,6	DFM	0 mol/l
	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	6,3	MG·HCI	$5,9\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$1, 1 \cdot 10^8$	-45,2	DFM	0,001 mol/l
(11 (linbe)	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	6,3	MG·HCI	$5,0\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$6,3\cdot 10^7$	-43,9	DFM	0,005 mol/l
0.14 (MIN)	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	6,3	MG·HCI	$4,5\pm0,3\cdot10^5$	$4,3\cdot 10^7$	-43,0	DFM	0,010 mol/l
	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	6,3	MG·HCI	$1,1\pm0,4\cdot10^5$	$2,2\cdot 10^7$	-41,4	DFM	0,050 mol/l
	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	6,3	MG·HCI	$0,5\pm0,4\cdot10^5$	$1,5\cdot 10^7$	-40,4	DFM	0,1 mol/1
6 16 (linba)	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	6,3	MG·HCI	$8,1\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$2,9\cdot 10^7$	-47,6	DFM	
0.10 (IIIIKS)	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	4,2	MG·HCI	$5,5\pm 0,5\cdot 10^{5}$	$1, 1 \cdot 10^8$	-45,3	DFM	

Adsorptionsmessungen
der
Ergebnisse
4

V-1-1-12	0,535	$3,1\cdot 10^9$	Э	MG·HCI	$4,8\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$7,5\cdot 10^7$	-44,4	DFM	
0.10 (IIIIKS)	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	1,9	MG·HCI	$4,0\pm 0,5\cdot 10^{5}$	$3, 6 \cdot 10^7$	-42,5	DFM	
	0,535	$3, 1 \cdot 10^{9}$	4,1	MG·HCI	$4,8\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$1,2\cdot 10^8$	-45,5	DFM	$22,6^{\circ}$
6.18 (links)	0,535	$3,1\cdot 10^9$	4,1	MG·HCI	$5,1\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$9,2\cdot 10^7$	-44,8	DFM	$31,9^{\circ}$
	0,535	$3, 1 \cdot 10^9$	4,1	MG·HCI	$4,9\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$7, 1 \cdot 10^7$	-44,2	DFM	$41,5^{\circ}$
	0,356	$6, 3 \cdot 10^9$	4,1	MG·HCI	$5,0\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$5,5\cdot 10^8$	-49,2	DFM	
	0,535	$3,1\cdot 10^9$	4,1	MG·HCl	$5,2\pm 0,3\cdot 10^{5}$	$7,2\cdot 10^7$	-44,3	DFM	
	0,771	$1,0\cdot 10^9$	4,1	MG·HCl	$5,0\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$7,9\cdot 10^7$	-44,5	DFM	
0.2.0	1,093	$3,6\cdot 10^8$	4,1	MG·HCl	$4,9\pm 0,2\cdot 10^{5}$	$7,2\cdot 10^7$	-44,3	DFM	
	1,82	$3,2\cdot 10^7$	4,1	MG·HCl	$5,1\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$2,9\cdot 10^8$	-47,6	DFM	
	2,97	$7, 2 \cdot 10^{6}$	4,1	MG·HCI	$4,8\pm 0,5\cdot 10^{5}$	$2, 1 \cdot 10^8$	-46,8	DFM	
	0,046	$4, 6 \cdot 10^{1}2$	4,1	MG·HCI	$2,3\pm 0,6\cdot 10^{5}$	$5, 6 \cdot 10^{6}$	-38,0	DFM	
	0,096	$3,1\cdot 10^11$	4,1	MG·HCI	$2,5\pm 0,5\cdot 10^{5}$	$2,9\cdot 10^7$	-42,0	DFM	
6.21	0,203	$3,2\cdot 10^10$	4,1	MG·HCI	$2,4\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$4,7\cdot 10^7$	-43,2	DFM	
	0,384	$4,8\cdot 10^9$	4,1	MG·HCI	$2,4\pm 0,4\cdot 10^{5}$	$3,9\cdot 10^8$	-48,4	DFM	
	0,591	$2,2\cdot 10^9$	4,1	MG·HCI	$2,6\pm 0,2\cdot 10^{5}$	$3, 7 \cdot 10^8$	-48,2	DFM	

A.5 Gleichung der Farbstoffbedeckung bei Verdrängungsadsorptionen

$$\begin{split} \partial_{FS} &= \frac{1}{2 \cdot \mathcal{C}_{OS}^{0} \cdot (K_{OS} \cdot N_{OS,max} - K_{FS} \cdot N_{FS,max})} \cdot [-\mathcal{C}_{OS}^{0} \cdot \mathcal{C}_{L} - K_{OS} \cdot \mathcal{C}_{OS} + K_{OS} \cdot N_{OS,max} \cdot \mathcal{C}_{OS}^{0} - K_{FS} \cdot \mathcal{C}_{FS}^{0} \cdot \mathcal{C}_{OS}^{0} + K_{FS} \cdot \mathcal{C}_{FS}^{0} \cdot \mathcal{C}_{OS}^{0} + K_{FS} \cdot \mathcal{C}_{OS}^{0} + K_{FS}^{0} \cdot \mathcal{C}_{FS}^{0} + \mathcal{C}_{OS}^{0} \cdot \mathcal{C}_{S}^{0} \cdot \mathcal{C}_{S}^{0} \cdot \mathcal{C}_{S}^{0} \cdot \mathcal{C}_{S}^{0} \cdot \mathcal{C}_{OS}^{0} \cdot \mathcal{C}_{S}^{0} \cdot$$

169

A.6 Numerische Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung

Zur Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Potentialmessungen ist eine mathematische Beschreibung des Potentialverlaufs in der Doppelschicht notwendig. Diese ist zwar durch das Gouy-Chapman Modell und das Debye-Hückel Modell gegeben, dennoch ist eine numerische Berechnung der Poisson-Boltzmann Gleichung zur Bewertung der analytischen Näherungslösungen hilfreich. Zudem gelten beide Modelle nur für den Fall eines symmetrischen Elektrolyten, eine numerische Lösung kann dagegen für beliebige Elektrolyte berechnet werden. Im Folgenden soll die Vorgehensweise bei der numerischen Berechnung dargestellt werden

Zunächst werden die dimensionlosen Größen ζ und ψ unter Verwendung des Partikelradius R_0 eingeführt.

$$\zeta = r/R_0, \qquad \qquad \psi = \frac{z_1 e \Phi}{kT} \tag{A.1}$$

Die Poisson-Boltzmann Gleichung 7.5 kann damit wie folgt dargestellt werden.

$$\frac{d}{d\zeta} \left[\zeta^2 \frac{d\psi}{d\zeta} \right] - F_{pb} = 0, \tag{A.2}$$

wobei die dimensionslose Funktion $F_{pb}(\psi)$ im allgemeinen Fall eines unsymetrischen Elektrolyten durch

$$F_{pb}(\psi) = \frac{R_0^2 \zeta^2}{2} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} \exp(-\psi) + \frac{1}{\lambda_2^2} \exp(-\frac{z_2}{z_1} \psi) \right),$$
(A.3)

mit dem Längenparameter λ_i .

$$\lambda_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{2n_i z_1 z_i e^2}},\tag{A.4}$$

gegeben ist. Im Falle eines symmetrischen Elektrolyten ($z_1 = -z_2 = z$) wird λ gleich der Debye-Länge λ_D und die dimensionslose Funktion $F_{pb}(\psi)$ vereinfacht sich zu:

$$F_{pb}(\psi) = \left(\frac{R_0}{\lambda_D}\right)^2 \zeta^2 \sinh(\psi) = 0.$$
 (A.5)

Die Randbedingungen werden für den Fall eines konstanten Oberflächenpotentials (Φ_0) in dimensionsloser Form zu:

*RB*1:
$$\psi(\zeta = 0) = \frac{z_1 e \Phi_0}{kT}$$
, *RB*2: $\psi(\zeta = \infty) = 0$ (A.6)

und für den Fall einer konstanten Oberflächenladung ($d\Phi/dz(R_0) = -\sigma/\epsilon_0\epsilon_r$) zu:

$$RB1: \frac{d\psi}{d\zeta}(\zeta=0) = -\frac{\sigma R_0 z_1 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}, \qquad RB2: \ \psi(\zeta=\infty) = 0. \tag{A.7}$$

Die numerischen Lösung von Gleichung A.2 erfolgt über die Finite-Differenzen-Methode. Dazu wird ein Gitter $0 < \zeta_1 < \zeta_2 < \cdots < \zeta_N$ derart definiert, dass Gleichung A.2 lokal für jedes ζ_j erfüllt ist [115]. Die erste und zweite Ableitung werden mittels einer diskretisierten Annäherung beschrieben:

$$\frac{d\psi}{d\zeta}\Big|_{\zeta_{j+1/2}} \approx \frac{\psi_{j+1} - \psi_j}{\zeta_{j+1} - \zeta_j}, \qquad \frac{d\psi}{d\zeta}\Big|_{\zeta_{j-1/2}} \approx \frac{\psi_j - \psi_{j-1}}{\zeta_j - \zeta_{j-1}}, \tag{A.8}$$

$$\frac{d}{d\zeta} \left[\zeta^2 \frac{d\psi}{d\zeta} \right] \Big|_{\zeta_j} \approx \frac{\zeta_{j+1/2}^2 \left(\frac{d\psi}{d\zeta} \Big|_{\zeta_{j+1/2}} \right) - \zeta_{j-1/2}^2 \left(\frac{d\psi}{d\zeta} \Big|_{\zeta_{j-1/2}} \right)}{\left(\zeta_{j+1/2} - \zeta_{j-1/2} \right)}, \tag{A.9}$$

wobei $\zeta_{j+1/2}$ und $\zeta_{j-1/2}$ die Mittelpunkte zwischen zwei Gitterpunkten repräsentieren:

$$\zeta_{j+1/2} = \frac{1}{2} \left(\zeta_j + \zeta_{j+1} \right), \qquad \zeta_{j-1/2} = \frac{1}{2} \left(\zeta_j + \zeta_{j-1} \right). \tag{A.10}$$

Unter Verwendung der Gleichungen A.8 und A.9 ergibt sich für den linken Teil der Gleichung A.2:

$$\frac{d}{d\zeta} \left[\zeta^2 \frac{d\psi}{d\zeta} \right] \Big|_{\zeta_j} \approx A_{j,j-1} \psi_{j-1} + A_{jj} \psi_j + A_{j,j+1} \psi_{j+1}, \tag{A.11}$$

mit

$$A_{j,j-1} = \gamma_j^{\downarrow} \qquad A_{j,j} = -\left[\gamma_j^{\downarrow} + \gamma_j^{\uparrow}\right] \qquad A_{j,j+1} = \gamma_j^{\uparrow} \qquad (A.12)$$

$$\gamma_{j}^{\downarrow} = \frac{\zeta_{j-1/2}^{2}}{(\zeta_{j} - \zeta_{j-1})(\zeta_{j+1/2} - \zeta_{j-1/2})} \qquad \gamma_{j}^{\uparrow} = \frac{\zeta_{j+1/2}^{2}}{(\zeta_{j+1} - \zeta_{j})(\zeta_{j+1/2} - \zeta_{j-1/2})} \quad (A.13)$$

für alle Gitterpunkte von j = 2, 3, ..., N - 1, die nicht neben einem Randgitterpunkt liegen. Innerhalb dieses Intervalls lautet dann die vollständige nichtlineare Gleichung, die sich aus Gleichung A.2 durch finite Differenzen ergibt:

$$f_j = A_{j,j-1} \psi_{j-1} + A_{jj} \psi_j + A_{j,j+1} \psi_{j+1} - F_{pb}(\psi_j) = 0.$$
 (A.14)

Für den Fall eines konstanten Oberflächenpotentials sind die Randbedigungen vom Dirichlet Typ und die Umsetzung zur Herleitung der dimensionslosen Poisson-Boltzmann Gleichung an den Gitterrändern erfolgt durch die Definition zweier hypothetischer, nicht vorhandener Gitterpunkte bei $\zeta_0 = 1$ bzw. $\zeta_{N+1} = 10 \cdot \lambda_d / R_0$, für die die Randbedingungen A.6 erfüllt sind ($\psi(\zeta_0) = \psi_0$ und $\psi(\zeta_{N+1}) = 0$). Damit lautet die Gleichung an den Randpunkten:

$$f_1 = A_{1,0} \frac{z_1 e \Phi_0}{kT} + A_{1,1} \psi_1 + A_{1,2} \psi_2 - F_{PB}(\psi_1) = 0$$
(A.15)

$$f_N = A_{N,N-1} \psi_{N-1} + A_{N,N} \psi_N - F_{PB}(\psi_N) = 0.$$
 (A.16)

Im Fall einer konstanten Oberflächenladung ist die Randbedingung an der Partikeloberfläche vom Neumann Typ, d. h. die erste Ableitung von $d\psi/d\zeta$ ist gegeben (siehe Gleichung A.7). Um diese Bedingung umzusetzen, wird zunächst die Funktion ψ durch eine Lagrange Approximation beschrieben.

$$\psi(\zeta) = \psi_0 L_0(\zeta) + \psi_1 L_1(\zeta) + \psi_2 L_2(\zeta), \qquad L_j(\zeta) = \prod_{k=0, k \neq j}^2 \left[\frac{\zeta - \zeta_k}{\zeta_j - \zeta_k} \right].$$
(A.17)

Für die erste Ableitung an der Oberfläche folgt dann:

$$\left. \frac{d\psi}{d\zeta} \right|_0 = -\frac{\sigma R_0 z_1 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} = \psi_0 L'_0 + \psi_1 L'_1 + \psi_2 L'_2. \tag{A.18}$$

Darin steht der Strich für die erste Ableitung nach ζ . Auflösen von Gleichung A.18 nach ψ_0 ergibt damit den Funktionswert am virtuellen Randpunkt $\zeta_0 = 1$ und die Gleichung am unteren Gitterrand lautet:

$$f_1 = -\frac{A_{1,0}}{L'_0} \frac{\sigma R_0 z_1 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} + \left(A_{1,1} - \frac{L'_1}{L'_0}\right) \psi_1 \left(+A_{1,2} - \frac{L'_2}{L'_0}\right) \psi_2 - F_{PB}(\psi_1) = 0, \quad (A.19)$$

während am oberen Randpunkt auch für diesen Fall Gleichung A.16 gilt.

Zusammen bilden die Gleichungen A.14, A.15 und A.16 für den Fall eines konstanten Oberflächenpotentials und die Gleichungen A.14, A.16 und A.19 für den Fall einer konstanten Oberflächenladung einen Satz an N nichtlinearen algebraischen Gleichungen für N Unbekannte ($\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$). Dieser lässt sich numerisch lösen, was in dieser Arbeit über die Funktion *fsolve* in MatLab umgesetzt wurde. Für ein effizientes Ausführen der Funktion wird dabei die Jacobi-Matrix des Gleichungssystems benötigt, welche sich durch die partiellen Ableitungen der Funktionen f_i aus dem gesamten Gleichungssystem $J_{l,k} = \delta f_l / \delta \zeta_k$ berechnen lässt und der Funktion *fsolve*, neben dem Gleichungssystem übergeben wird.

A.7 Berechnungen des Potential- und des SHG-Verlaufs

Abbildung A.3 (links) zeigt den Verlauf des Oberflächenpotentials für unterschiedliche Partikeloberflächenladungen als Funktion der Salzkonzentration, wie er sich aus der numerischen Berechnung der PBG (siehe Gleichung 7.6) ergibt. Der daraus resultierende



Abbildung A.3: Der Verlauf des Oberflächenpotentials als Funktion der Salzkonzentration für unterschiedliche hohe Oberflächenladungsdichten (links) und der daraus resultierende SHG-Intensitätsverlauf (rechts).

Verlauf für das gemessene SHG-Signal ist in der rechten Abbildung dargestellt. Dabei erfolgte die Berechnung des Signals über Gleichung 7.19. Alle für die Berechnung verwendeten Werte von σ_0^* , sowie B^{**}/A^{**} entsprechen den Resultaten der Approximationsrechnungen in der Potentialsmessung von 200 nm großen SiO₂-Partikel aus Abschnitt 7.5.2, die in Tabelle 7.1 zusammengefasst sind. Wird der SHG-Signalverlauf auf



Abbildung A.4: Der auf den Anfangswert normierte Verlauf aus Abbildung A.3.

den Anfangswert (bei der Salzkonzentration 0) normiert ergibt sich der Verlauf in Abbildung A.4, welcher dem in der Messung beobachteten Verlauf entspricht.

A.8 HRS-Messwerte der Goldstäbchen

Im Folgenden sind die Intensitätsabhängigkeit und der Verlauf des quadratischen Koeffizienten G_f ür die HRS-Messungen aus dem Abschnitt 8.3.1.4 dargestellt:



Probe a in Abschnitt 8.3.1.4, Stäbchenanteil = 85 %

Probe b in Abschnitt 8.3.1.4, Stäbchenanteil = 69 %





Probe c in Abschnitt 8.3.1.4, Stäbchenanteil = 64 %







Probe e in Abschnitt 8.3.1.4, Stäbchenanteil = 0 %