

Von Einzelmolekülen zu nanostrukturierten
Materialien:
Darstellung von Nanopartikelarrays für die
Kristallisation von Biosilica und Biotitania
unter Verwendung von immobilisiertem
Silicatein

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines Diplomchemikers
im
Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Michael Stürzebecher
geboren in Wernigerode

Mainz, im Juni 2010

Erklärung

Die Diplomarbeit wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung im Arbeitskreis Butt und Tremel in der Zeit von Oktober 2009 bis Juni 2010 unter der wissenschaftlichen Anleitung von Dr. Rüdiger Berger in Kooperation mit dem Arbeitskreis Tremel unter der Anleitung von Dr. Nawaz Tahir angefertigt.

Beginn der Diplomarbeit: 12. Oktober 2009

Diplomarbeit beim Prüfungsausschuss eingereicht: 12. Juli 2010

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Mainz, 30. Juni 2010

Michael Stürzebecher

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung.....	1
1.2 Block Copolymer Micelle Nanolithography.....	4
1.3 Anwendungen von Goldnanomustern.....	6
1.3.1 Allgemeine Anwendungen	6
1.3.2 Immobilisierung von Biomolekülen.....	6
1.3.3 Nanodrähte	10
1.4 Biosilica	12
1.5 Halbleiter-Nanodrähte an funktionalisierten Bismutoberflächen.....	15
1.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	18
1.7 Lichtstreuung	20
1.7.1 Statische Lichtstreuung	21
1.7.2 Die Ornstein-Zernike-Theorie	24
1.7.3 Dynamische Lichtstreuung	25
1.7.4 Experimenteller Aufbau und Winkelabhängigkeit	28
2. Experimenteller Teil	30
2.1 Goldnanomuster.....	30
2.1.1 Reinigung der Siliziumwafer	30
2.1.2 Darstellung der Goldnanomuster.....	30
2.1.3 AFM-Messungen	31
2.2 Kristallisation von Biosilica und Biotitania	32
2.3 Darstellung gemusterter Bismutoberflächen.....	34
2.3.1 Bismutnanopartikel mit BCML.....	34
2.3.2 AuBi-Core/Shell-Nanopartikel	34
2.4 Lichtstreuung	35
3. Ergebnisse und Diskussion	37
3.1 AFM-Aufnahmen der Goldnanomuster	37
3.2 Kristallisationen von Biosilica und Biotitania auf gemusterten Goldoberflächen	43

3.3 Gemusterte Bismutoberflächen.....	51
3.3.1 Bismutnanopartikel mit BCML.....	51
3.3.2 AuBi-Core/Shell-Nanopartikel.....	53
3.4 Lichtstreuung	55
3.4.1 Untersuchung der Mizellengröße mit dynamischer Lichtstreuung.....	55
3.4.2 Untersuchung der Mizellenform mit statischer Lichtstreuung.....	61
4. Zusammenfassung.....	64
Abbildungsverzeichnis.....	66
Danksagung.....	70
Literaturverzeichnis	71

Abkürzungsverzeichnis

2VP	2-Vinylpyridin
AFM	Atomic Force Microscopy
AOT	Natriumdioctylsulfosuccinat
Arg	Arginin
Asn	Asparagin
Asp	Aspartat
AuBi	Gold-Bismut
BCML	Block Copolymer Micelle Nanolithography
BiEt ₃	Triethylbismut
c	Konzentration
d	Durchmesser
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
ECM	extrazelluläre Matrix
Gew.	Gewicht
Gly	Glycin
His	Histidin
HMDS	Hexamethyldisilazan
Lsg.	Lösung
M	molare Masse
MOPS	3-(N-Morpholino)-Propansulfonsäure
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
n-BuLi	n-Butyllithium
NTA	Nitrilotriessigsäure
P2VP	Poly-2-vinylpyridin
PHD-co-PVP	Poly-hexadecenyl-co-polyvinylpyrrolidon
PS	Polystyrol
PS-b-P2VP	Polystyrol-Poly-2-vinylpyridin (Blockcopolymer)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
R _H	hydrodynamischer Radius
SEM	Scanning Electron Microscope

Ser	Serin
SLS	Solution-Liquid-Solid
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEOS	Tetraethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
TOP	Trioctylphosphin
verd.	verdünnt
λ	Wellenlänge

1. Einleitung

1.1 Zielsetzung

Biogenes Siliziumdioxid (Biosilica) bietet eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Optik, Biosensorik und elektronischen Anwendungen (s. Kap.1.4). Es wird von einigen marinen Organismen wie Kieselalgen und Kieselhornschwämmen gebildet und zeigt dort aufgrund einer speziellen organischen Matrix, in der die Kristallisation stattfindet, hochkomplexe und regelmäßige Muster.

Ein interessanter Aspekt wäre es daher, diese Formen nachstellen zu können. Berichtet wurden bereits Biosilica-Kristallisationen auf self assembled monolayers (SAMs), also funktionalisierten, kontinuierlichen Goldoberflächen^[1].

Ziel der Diplomarbeit war es, diese Biosilica auch auf hexagonalen Mustern von Goldnanopartikeln auszubilden (Abb.1.1), da diese mit Hilfe der Block Copolymer Micelle Nanolithography (BCML, s. Kap. 1.2) leicht erzeugt werden können.

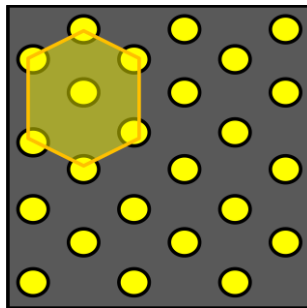


Abb.1.1 Quasihexagonales Goldnanomuster.

Über das regelmäßige Goldmuster könnten auch regelmäßige SiO_2 -Strukturen erhalten werden. Hierzu muss das für die Bildung verantwortliche Enzym Silicatein spezifisch auf die Goldpartikel aufgebracht werden (s. Kap. 1.3). Ist jeweils nur ein Protein an einen Goldpartikel gebunden, könnte Exposition des Substrates gegenüber einer Silikatlösung (hier TEOS, Tetraethylorthosilikat) die Silicateinmuster zur Bildung von Siliziumdioxid anregen um so jene Biosilica-Muster zu bekommen (Abb.1.2).

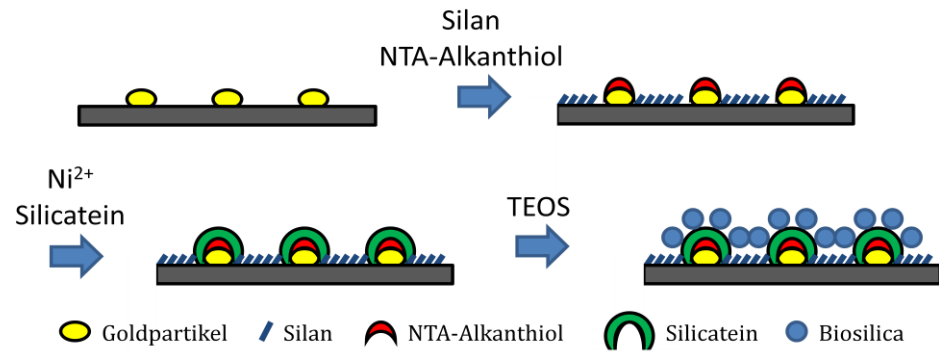


Abb.1.2 Schema der Goldpartikelfunktionalisierung und Biosilicaabscheidung.

Silicatein ist allerdings auch in der Lage Biotitania (Titandioxid) auszubilden, auch wenn es kein natürliches Produkt ist. Von daher wurde ebenfalls versucht mit den dargestellten Mustern eine solche Kristallisation vorzunehmen.

Zur Abbildung und Analyse der Muster wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM, s. Kap. 1.6) verwendet, die Strukturen im nm-Maßstab hochauflösend darstellen kann.

Aufgrund der großen Bedeutung von halbleitenden Nanodrähten für Optik, Elektronik und Materialwissenschaften wurde zusätzlich nach einer Möglichkeit gesucht, die das Wachstum katalysierenden Bismut-Nanopartikel ebenfalls in quasihexagonaler Anordnung auf Siliziumwafer zu übertragen um so Nanodrähte in definierten Abständen zu erhalten. Eine Alternative hierzu ist die Beschichtung vorhandener Goldmuster mit Bismut, da sie sich katalytisch identisch verhalten. Hierfür ist allerdings die Synthese eines Precursors (hier $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$) erforderlich, der unter thermischem Zerfall in Gegenwart des Polymers Poly-hexadecenyl-copolyvinylpyrrolidon (PHD-co-PVP) Bismut-Nanopartikel ausbildet (Abb.1.3). Durch Plasmareinigung, die zur Entfernung des Polymers führt, könnte so elementares Bismut als Hülle (shell) auf gemusterten Goldpartikeln (core) erhalten werden (AuBi-Core/Shell-Nanopartikel).

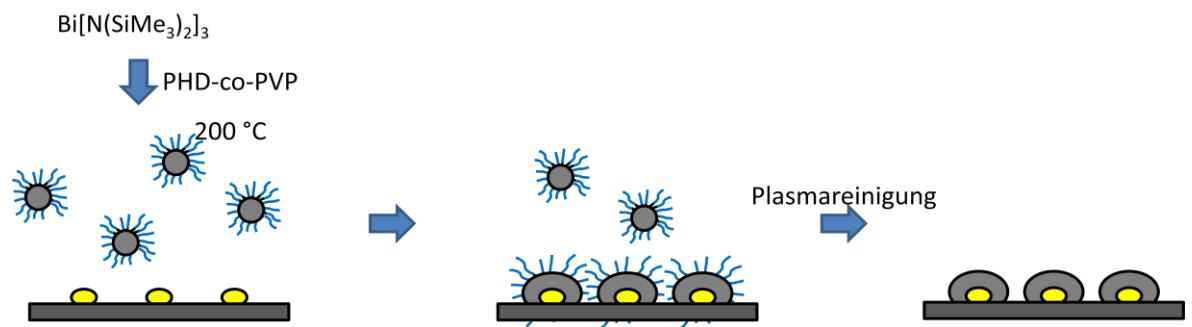


Abb.1.3 Schema des Wachstums der aus dem Bismut-Precursor entstandenen Bismut-Nanopartikel (grau) auf Goldnanomustern. Entscheidend für die Stabilisierung der Bismut-Nanopartikel ist die Anwesenheit des Copolymers PHD-co-PVP.

Schließlich wurde über die Methode der dynamischen Lichtstreuung versucht, die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Betrag der zugeführten Goldlösung zu ermitteln und zusätzlich mittels einer winkelabhängigen Messung die Form der Mizellen zu überprüfen um so festzustellen, ob die dargestellten Mizellen auch Kugelform besitzen.

1.2 Block Copolymer Micelle Nanolithography (BCML)

Das Verfahren der Block Copolymer Micelle Nanolithography zur Darstellung von Gold- und anderen Metallnanostrukturen wurde 2000 von der Gruppe um J.P. Spatz vorgestellt^[2,3]. Resultat sind quasihexagonale Muster dieser Partikel mit definiertem Abstand und geringer Größenverteilung, die mit hochauflösenden Abbildungsverfahren wie der Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) abgebildet werden können (Abb.1.4).

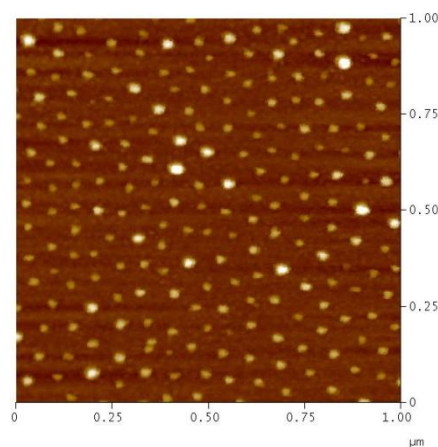


Abb.1.4 AFM-Aufnahme eines quasihexagonalen Goldnanomusters.

Hierzu wurden Diblockcopolymerere aus Polystyrol und Poly-2-vinylpyridin verwendet. Diese haben die Eigenschaft in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol Mizellen auszubilden, wobei die Poly-2-vinylpyridin-Einheiten aufgrund der leicht erhöhten Polarität sich nach innen lagern. Der Kern der Mizellen kann nun durch Zugabe von Metallsalzlösungen mit metallischem Precursor gefüllt werden^[3]. Die Mizellen wirken somit als Phasentransferkatalysator, die die Aggregation der Kolloide verhindert, welche üblicherweise in unpolaren Medien wie Toluol stattfindet. Zur Deposition auf diversen Substraten wie Glas- und Siliziumoberflächen werden diese über den Prozess des Dip-Coating beschichtet^[4]. Größe und Abstand der Metallcluster ist von diversen Parametern ab. So spielt die Menge an zugeführter Metallsalzlösung ebenso eine Rolle wie die Polymerkonzentration, die einen Einfluss auf die Anzahl und Größe der Mizellen besitzt. Da hochmolekulare Blockcopolymerere größere Abstände zwischen den Mizellen hervorrufen, ist der Parameter des Molekulargewichtes die entscheidende Größe für den Partikelabstand. Hierzu werden

mit der entsprechenden Apparatur die Träger langsam aus der Lösung herausgezogen um eine homogene Monolage von Metall-Mizellen-Komplexen darzustellen. Besonders weit verbreitet ist die Synthese von Goldnanopartikeln über BCML, wobei Tetrachlorgoldsäure HAuCl_4 als Precursor verwendet wird (Abb.1.5).

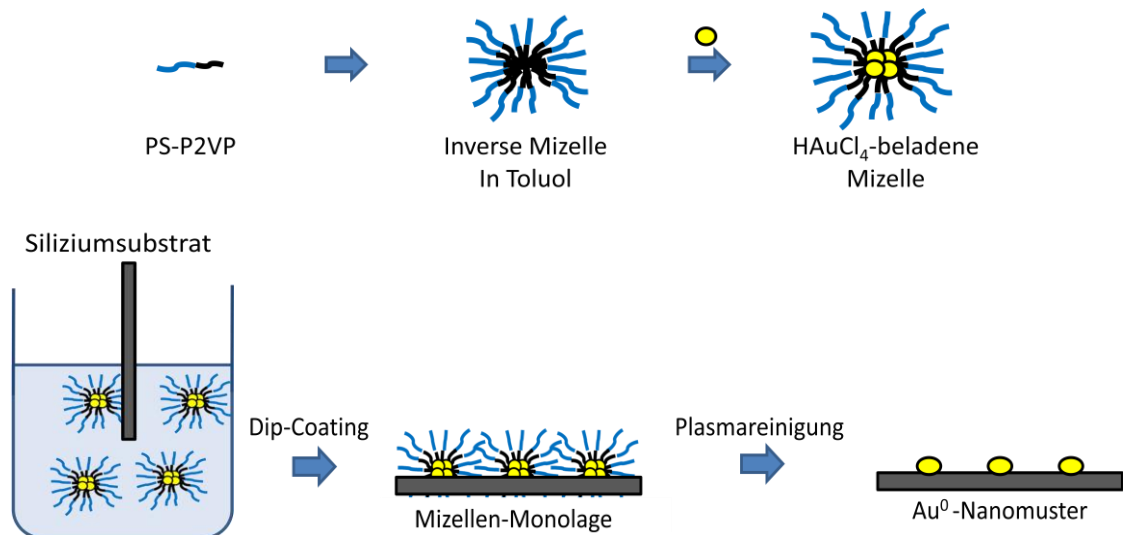


Abb.1.5 Schema der Block Copolymer Micelle Nanolithography. PS-P2VP-Blockcopolymer bilden inverse Mizellen in Toluol. Beladung mit HAuCl_4 und Übertrag der beladenen Mizellen auf Siliziumwafer führt zur Bildung einer Monolage. Plasmareinigung entfernt Polymer und bewirkt Reduktion zu Au^0 .

Das Verfahren hat sich nicht nur zur Darstellung von quasihexagonalen Goldmustern bewährt. Auch für Palladium^[4], Platin^[4], Silber^[5] und Kupfer^[6] konnten mittels BCML Nanopartikel gebildet werden. Der Einsatz von FeCl_3 als Metall-Precursor hat sich als sinnvoll zur Darstellung von Eisenoxidnanopartikeln erwiesen, die wiederum zur Bildung von Kohlenstoffnanoröhren mit befestigten Goldnanopartikeln herangezogen wurden^[7]. Silica-Nanopartikel konnten nach Quarternisierung der Mizellen mit Methyljodid in Methylethylketon (MEK) dargestellt werden, wobei hier die Korona aus Poly-2-vinylpyridin und der Kern aus Polystyrol bestand. Resultat nach Entfernung des Polymers ist eine mesoporöse Schicht aus SiO_2 -Partikeln, die regelmäßig angeordnete kugelförmige Hohlräume aufweisen^[8].

1.3 Anwendungen von Goldnanomustern

1.3.1 Allgemeine Anwendungen

Funktionalisierte quasihexagonale Goldnanomuster konnten bereits für viele Anwendungen benutzt werden. So lassen sich z.B. über Thiollinker diverse Substrate aufgrund der stabilen Gold-Schwefel-Bindung an die Partikel binden. Besondere Bedeutung trägt dabei die Immobilisierung von Biomolekülen (s. Kap. 1.3.1) und redoxaktiven Substanzen^[9] in definierten Abständen, allerdings konnten auch Nanodrähte über die Vapor-Liquid-Solid-(VLS)-Methode kristallisiert werden (s. Kap. 1.3.2). Analytik kann aufgrund der einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften an Goldnanopartikeln ebenfalls vorgenommen werden. So lassen sich Adsorbatbindungen mithilfe der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPRS) bzw. über die oberflächenvergrößerte Raman-Streuung (SERS) leicht detektieren^[9]. Ursache ist die starke Plasmonenabsorption, die auf der geringen Größe der Partikel beruht.

1.3.2 Immobilisierung von Biomolekülen

Eine Möglichkeit, um Goldnanomuster spezifisch an Proteine und andere Biomoleküle zu binden, besteht in der Verwendung des Ni²⁺-NTA-Komplexes^[10,11], der auch in dieser Arbeit zur Funktionalisierung verwendet wurde. Voraussetzung ist das Vorhandensein eines His-Tags im Protein, einer Folge von 5-6 Histidinresten, die üblicherweise synthetisch angefügt werden.

Die Oberfläche zwischen den einzelnen Goldpartikeln muss dazu zunächst passiviert werden. Üblicherweise verwendet man hierzu Polyethylenglykol (PEG) oder Silan.

Zur Bindung an den Goldcluster ist eine Thiolgruppe notwendig. Man verknüpft daher meist das für die Proteinbindung wichtige NTA mit einem Alkanthiolschwanz^[10]. NTA (Nitrilotriessigsäure, Abb.1.6) ist ein Agens, das Chelatkomplexe mit diversen Metallionen wie Ca²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ oder Ni²⁺ bildet.

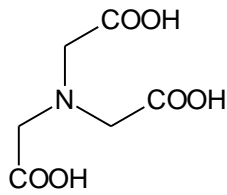


Abb.1.6 Struktur des NTA.

Ni^{2+} bildet aufgrund seiner Elektronenkonfiguration leicht oktaedrische Komplexe mit der Koordinationszahl 6. NTA als vierzähliger Ligand kann über seine drei Carboxylgruppen sowie über das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms vierfach an Ni^{2+} koordinieren, so dass die Bindung stark ist, aber noch zwei freie Koordinationsstellen verbleiben. Diese können mit zwei Histidinresten eines His-Tags gesättigt werden (Abb.1.7). Da die Wechselwirkung mit den Imidazolringen des Histidins ionisch ist, kann sehr leicht durch Protonierung die Bindung des Proteins an den NTA-Cluster aufgehoben werden. Daher wird der Ni^{2+} -NTA-Komplex bei der Ni^{2+} -Affinitätschromatographie auch zur Aufreinigung von Proteinen verwendet.

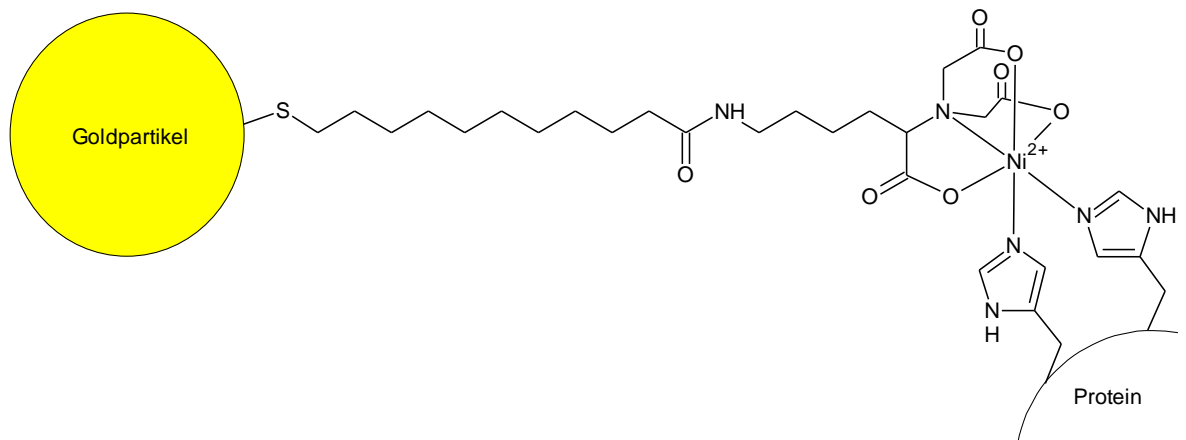


Abb.1.7 Struktur eines Ni^{2+} -NTA-Komplexes, der über eine Thiolmodifikation an den Goldpartikel bindet und über Ni^{2+} an den His-Tag eines Biomoleküls.

Durch die spezifische Bindung von einem Biomolekül an einen Goldnanopartikel können gemusterte Einzelmolekülararrays erstellt werden, die in Zellkulturstudien zum Einsatz kommen.

Diese Form der Proteinimmobilisierung wurde bereits in vielfältiger Weise angewendet. Wolfram et al. benutzten ca. 6 nm im Durchmesser große

Goldstrukturen für die Musterung von rekombinanten Transmembranproteinen (z.B. N-Cadherin) mit definiertem Abstand (Abb.1.8)^[11].

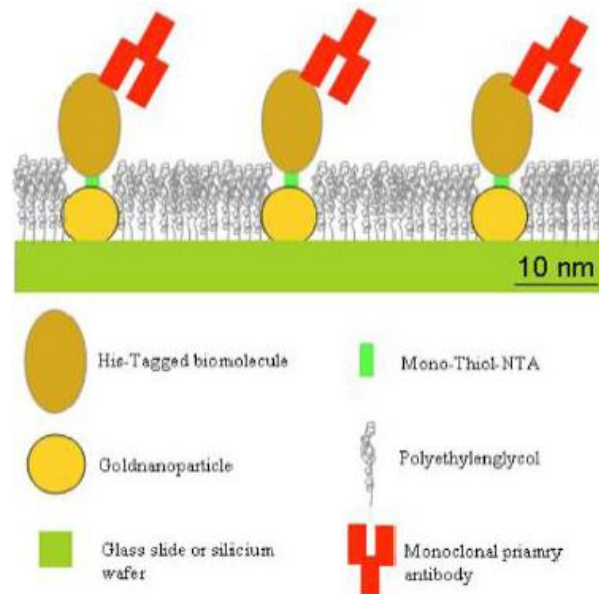


Abb.1.8 Schema der Biomolekülpräsentation an der Goldpartikeloberfläche^[11].

Die erzielte Belegungsrate ist ungewöhnlich hoch. Im dargestellten Experiment konnten sogar bis zu 75% der Goldpartikel mit nur einem Molekül N-Cadherin bedeckt werden. Von daher ist mit diesem Verfahren eine Möglichkeit gegeben, Oberflächenproteinkonzentrationen sehr genau zu definieren.

Neben dem Ni^{2+} -NTA-System können auch andere Molekülkomplexe zur Immobilisierung von Proteinen herangezogen werden. Thiolverknüpfte Peptide, die über eine RGD-Sequenz (Arg-Gly-Asp) verfügen, können zudem an Integrine binden. Dabei handelt es sich um Transmembranproteine, die an sogenannten Fokalkontakten für die mechanische Verankerung und die Signalübertragung zwischen Zelle und extrazellulärer Matrix (ECM) zuständig sind. Bestimmte Proteine der ECM (z.B. Fibronectin und Vitronectin) besitzen eine RGD-Sequenz. Die Bindung der Integrine, die jeweils aus einer α - und β -Untereinheit bestehen, an die Sequenz sorgt für den Zusammenhalt des Zellverbandes und kann intrazelluläre Aktionen wie den zellproliferierenden MAP-Kinase-Weg auslösen. Untersuchungen mit kultivierten Fibroblasten ergaben, dass Migrationsverhalten und Überleben der Zelle vom

Abstand der Integrinmoleküle abhängen, der wiederum durch die Goldpartikelabstände vorgegeben ist (Abb.1.9)^[12].

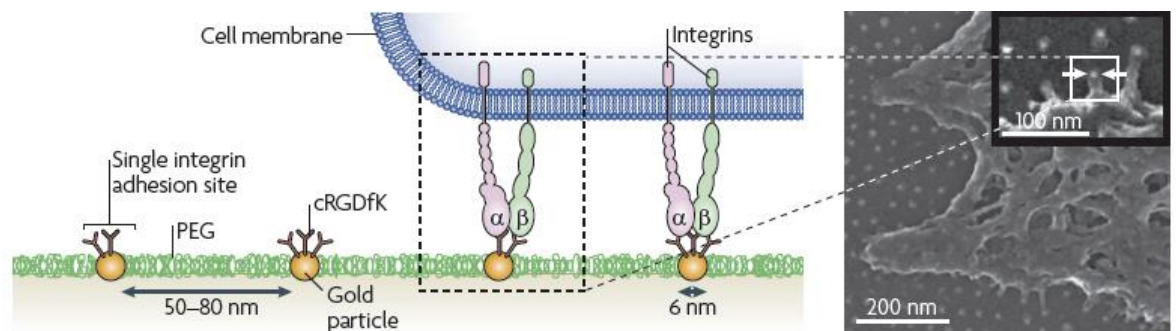


Abb.1.9 Schema eines biofunktionalisierten Goldpartikelsubstrates in Kontakt mit einer Zellmembran (links) und eine SEM-Aufnahme einer Zelle, die an dem Goldsubstrat haftet (rechts)^[12].

Bei Abständen kleiner als 58 nm breiteten sich die Zellen aus, vermehrten sich und zeigten ein verhaltenes Migrationsverhalten, wohingegen bei Abständen größer als 73 nm die Ausbreitung deutlich zurückging, die Migration schnell und sprunghaft vonstatten ging und schließlich Apoptose eintrat. Offensichtlich gibt es einen maximalen Abstand (50-70 nm) zwischen den Bindungsstellen der einzelnen Integrinmoleküle, bei dessen Überschreitung die normale Integrinsignalübertragung und -adhäsion nicht möglich ist, was für die Bedeutung eines „Integrin-Nanoclustering“ für die integrinvermittelte Signaltransduktion spricht.

Die Oberflächenenergien der hochspezifischen Biotin-Streptavidin-Bindungen konnten durch Variation der Goldpartikelabstände eingestellt werden (Abb.1.10)^[15]. Streptavidin wurde mit seinem Aminoterminus kovalent über Mercaptoundecansäure als Linker an das Goldmuster gebunden. Ein Agarose-Kügelchen mit fluoreszenzmarkiertem Biotin diente als Bindungspartner.

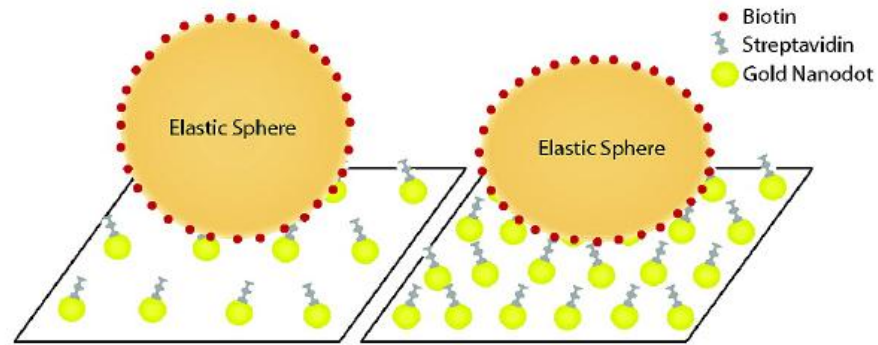


Abb.1.10 Elastische Agarosekugeln mit gebundenen Biotin-Molekülen auf Streptavidin-funktionalisierten Goldnanopartikeloberflächen^[13].

Herausgefunden wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Ligandendichte, die über Elastizität der Agarosekugel und Goldpartikelabstand eingestellt werden kann, und Oberflächenenergie.

1.3.3 Nanodrähte

Eine andere wichtige Möglichkeit besteht in der Darstellung von Nanodrähte. Dabei handelt es sich um eindimensionale Strukturen, die interessante Möglichkeiten im Bereich Verbundwerkstoffsynthese, Nanoelektronik und Nanooptik bieten. Bislang gibt es keine weiteren 1D-Strukturen, die Elektronentransport und optische Anregung in dem Ausmaß gewährleisten können. Da sie über eine sehr große Länge molekulartigen Charakter besitzen, können sogar Spin- und Ladungstrennung von Elektronen ermöglicht werden^[14]. Goldnanomuster lassen sich für die Synthese solcher Nanodrähte gut einsetzen. Das Wachstum erfolgt hierbei über die Vapor-Liquid-Solid-(VLS)-Methode.

Silizium-Nanowires lassen sich durch Behandlung der gemusterten Goldsubstrate bei 550°C mit Disilan in H₂ als Precursor darstellen (Abb.1.11)^[15].

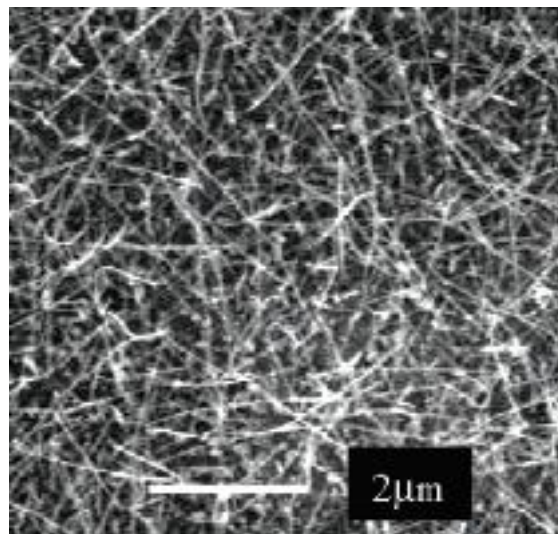


Abb.1.11 SEM-Aufnahme von Si-Nanodrähten^[15].

Mbenkum et al. konnten sogar bei 330°C Nanodrähte und Nanoröhren erzeugen, wobei die katalytische Aktivität der Goldnanopartikel durch Verwendung eines H₂-Plasmas anstelle eines O₂-Plasmas verstärkt werden konnte (Abb.1.12)^[16].

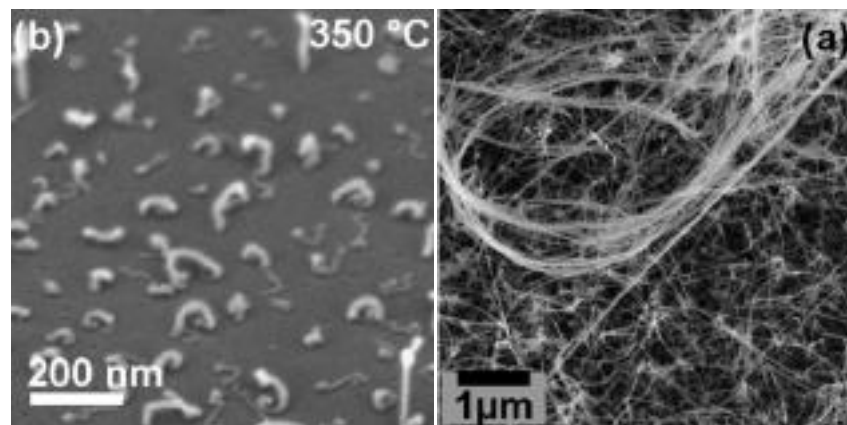


Abb.1.12 SEM-Aufnahme von Si-Nanodrähten auf Borsilicatglas bei 350°C nach 5 min (b) und nach 15 min (a) Wachstum^[16].

1.4 Biosilica

Siliziumdioxid ist nach Calciumcarbonat das zweithäufigste Biomineral auf der Welt und wird u.a. von speziellen marinen Kleinstlebewesen mineralisiert^[17]. Hierzu zählen die Radiolarien (Strahlentierchen), Diatomeen (Kieselalgen) und die Hexactinelliden (Glasschwämme). Allerdings scheiden auch sehr viele Landpflanzen wie Reis und andere Getreidearten oder auch die Gurke Siliziumdioxid zur Gewebefestigung oder als systemische Antwort auf pathogene Reize ab. In Wirbeltieren ist es zudem an der Entwicklung des Knochen- und Knorpelgewebes beteiligt. Entscheidend für die Abscheidung von SiO_2 ist die Fixierung in einer organischen Matrix, die überwiegend aus spezifischen Proteinen besteht. So ist für die Ausprägung der Schalen von Kieselalgen (Abb.1.13) die Familie der Silaffine ausschlaggebend^[17,18].

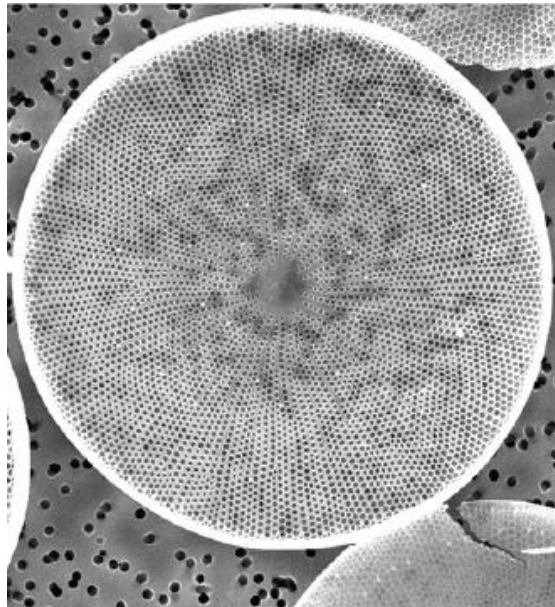


Abb.1.13 SEM-Aufnahme der Kieselalge *Coscinodiscus walesii*^[18].

Hier erfolgt die Anreicherung von Monokieselsäure als natürlicher Siliziumquelle in Gewässern in silica deposition vesicles (SDVs)^[19]. Die Ausbildung der petrischalenförmigen Zellhülle (Frustel) erfolgt dann durch Polymerisation an den Silanolgruppen zu Polykieselsäuren. Da Silaffine einen hohen Anteil an Aminosäuren mit einer Hydroxygruppe besitzen, können durch posttranslationelle Sequenzierungen (v.a. Phosphorylierungen) zusätzliche negative Ladungen erzeugt werden, während Polyaminmodifikationen an Lysinresten für einen lokalen

Überschuss an positiver Ladung sorgen. Diese einzigartige Zwitterionenstruktur sorgt für eine sehr starke intermolekulare elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Silaffinen^[20].

Die Ausprägung von Stacheln bei Hornkieselchwämmen (Demospongiae, Abb.1.14) und Glasschwämmen (Hexactinellida) erfolgt dagegen enzymatisch über Silicatein^[21]. Die Biosilica bei Schwämmen besitzen einen Wasseranteil von 6-13 %, der vergleichsweise hoch ist. Das Zentrum der Stacheln bildet ein axiales Filament aus organischem Material, um das herum die SiO₂-Abscheidung in konzentrischen Schichten stattfindet, wobei die Dicke dieser Schichten 0,3 bis 1 µm beträgt.

Silicatein besitzt eine starke Sequenzhomologie zu der lysosomalen Cystein-Protease Cathepsin L^[24], die eine wichtige Rolle bei der Immunantwort und Angiogenese spielt und an der Differenzierung von Keratinozyten und Melanozyten beteiligt ist.^[22]

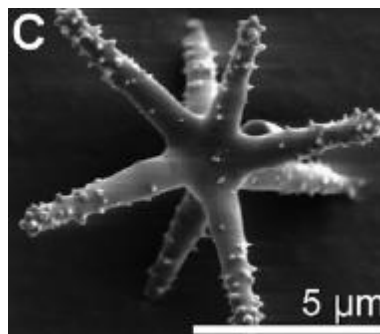


Abb.1.14 Spheraster des Hornkieselchwammes *Geodia cydonium*^[21].

Zwei Isoformen des Silicateins sind bekannt, silicatein- α und silicatein- β ^[23]. Die α -Form besitzt ein katalytisches Zentrum, das aus einer Triade der Aminosäuren Ser aa138, His aa277 und Asn aa297 besteht und einen Cluster mit zahlreichen hydroxylierten Aminosäuren (v.a. Serin) an der Oberfläche des Enzyms^[21].

Die Bildung von Biosilica findet in zwei Teilschritten statt. Der Mechanismus wurde an Tetraethoxysilan (TEOS) nachgewiesen, wobei das Alkoxid kein natürliches Substrat des Silicateins ist. Die natürlichen Substrate sind noch unbekannt, wahrscheinlich aber Kieselsäure-Zucker-Komplexe, da diese sehr stabil sind und man in unmittelbarer Nähe zu Silicatein zuckerbindende Lectine nachweisen konnte. Der erste Teilschritt, die Hydrolyse, erfolgt durch nukleophilen Angriff der Hydroxygruppe des Serins am Siliziumatom unter Abspaltung eines Ethanolmoleküls

(Abb.1.15). Es ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Die Nukleophilie des Sauerstoffatoms wird dabei durch Wasserstoffbrücken zum Histidinrest entscheidend erhöht^[21].

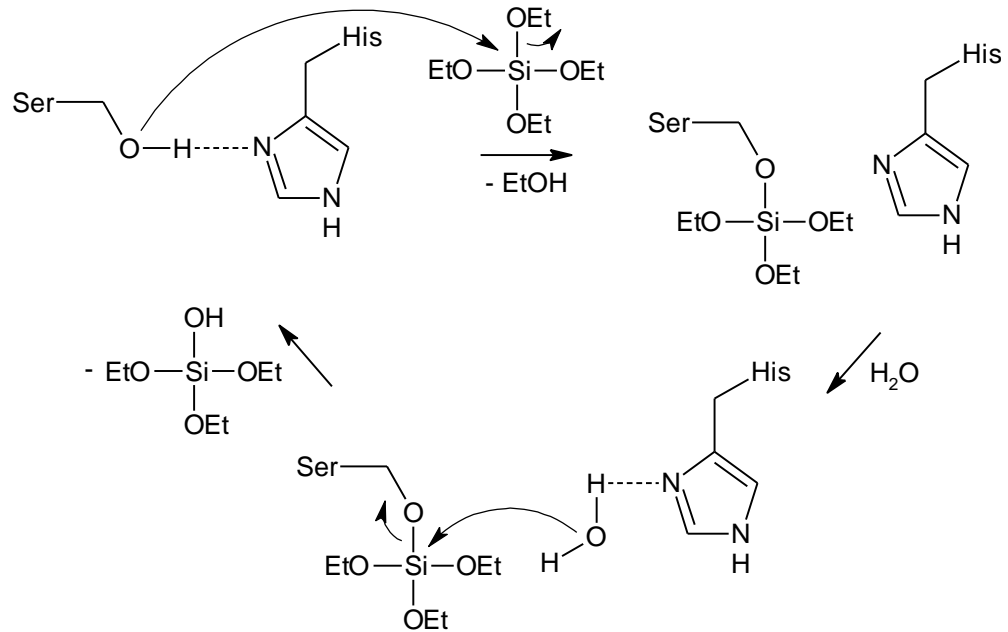


Abb.1.15 Prinzip der Hydrolysereaktion des Silicateins mit TEOS als Substrat.

Der zweite Schritt beinhaltet die Kondensation zu Polykieselsäuren über die Bildung von Siloxanbindungen. Der genaue Mechanismus ist unbekannt. Allerdings vermutet man Silizium-Katechol- oder Silizium-Zucker-Komplexe als Matrix zur Kondensation, da diese in wässriger Lösung bei pH 7 Si(OH)₄ freisetzen^[23].

Die Bildung von Silicateinfilamenten erfolgt vorrangig durch assoziierte Proteine. Galectin-2 (Galactose bindendes Lectin) aggregiert unter Vorhandensein von Ca²⁺. Die Aggregate können an Silicatein- α binden und vermitteln dadurch die organisierte Zusammenlagerung zu Silicateinfilamenten. Dabei stabilisieren intermolekulare Disulfidbrücken die oligomeren Formen. Es besteht dabei ein enger Kontakt zur anorganischen Silicaschicht, die aus Hohlzylindern besteht und die durch 0,2 - 0,4 μ m dicke Galectinschichten begrenzt wird. Das Netzwerk der Galectin-Silicatein-Komplexe wiederum wird organisiert durch eine Kollagenmatrix und führt zur Bildung von konzentrischen Ringen um das axiale Kernfilament^[23].

Mögliche Anwendungen von gemusterten Biosilica-Oberflächen befinden sich im Bereich der Biosensorik. So lassen sich Enzyme wie die Meerrettich-Peroxidase

innerhalb von Silica-Nanopartikeln festhalten^[24]. Die Aktivität des Enzyms bleibt dabei vollständig erhalten, allerdings besteht ein erhöhter Schutz vor Dehydrierung, Erhitzen und Lagerung bei Raumtemperatur^[25]. Der Ausbau dieser Technik auf die Fixierung von Enzymkaskaden eröffnet neue Möglichkeiten in Biomedizin und Biotechnologie. Auch magnetische Nanopartikel lassen sich unter Verwendung von R5, einem Baustein des Silaffin-Polypeptids sil1a, in Silica- bzw. Titanmustern inkorporieren^[28]. Der Vorteil besteht darin, dass bereits das Anlegen eines Magnetfeldes ausreichend ist um die Partikel vom Großteil der Lösung zu entfernen. Multifunktionalisierung einer Silica-Matrix mit Enzym und magnetischen Nanopartikeln liefert die Möglichkeit, z.B. die Wasserversorgung von Schadstoffen zu befreien. Das Enzym kann so den Schadstoff neutralisieren und durch Anlegen eines Magnetfeldes wieder aus der wässrigen Phase entfernt werden. Ein weiterer Anwendungszweck liegt im Gebiet der nano-optischen Sensorik^[18].

1.5 Halbleiter-Nanodrähte an funktionalisierten Bismutoberflächen

Für viele zukunftssträchtige elektronische und photonische Anwendungen sind halbleitende Nanodrähte essentiell. So sind sie Bestandteil von Feldeffektortransistoren, lichtemittierenden Dioden, Lasern, Solarzellen und Wellenleitern^[26]. Für das SLS (solution-liquid-solid)-Wachstum spielen besonders Bismut-Nanopartikel als Katalysatoren eine wichtige Rolle, da gerade die Größen- und Durchmesser-Verteilung der entstehenden Nanodrähte besonders gering ist^[26,27]. Die Darstellungsmöglichkeiten sind äußerst unterschiedlich. Ein Weg besteht in der Reduktion von Bismut-Precursoren in inversen Mizellen. Es wurde berichtet, dass AOT (Natriumdioctylsulfosuccinat) gelöst in Isooctan mit wässriger BiOClO_4 -Lösung inverse Mizellen bildet, wobei sich das Bismut-Salz in die Mizellen einlagert^[28]. Nach Zugabe einer zweiten Mizellenlösung bestehend aus AOT in Isooctan und wässriger NaBH_4 -Lösung erfolgt die Reduktion zu elementarem Bismut. Das Verhältnis $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{AOT}]$ wurde dabei gleich gehalten. Durch Zugabe von Methanol kann schließlich die AOT-Hülle von den Bismut-Nanopartikeln entfernt werden.

Ein anderer Weg besteht in der Zugabe einer BiCl_3 -Lösung zu einer Polyvinylpyrrolidon(PVP)-Lösung in DMF^[29]. Die starke Interaktion der Bi^{3+} -Ionen

mit der Ketogruppe der VP-Einheiten bewirkt die mizellare Stabilisierung der Bismutpartikel und verhindert ungewollte Aggregation ähnlich der freien Elektronenpaare des Stickstoffs in den PS-P2VP-Mizellen. Auch hier hängt die Nanopartikelgröße vom Ladeparameter, also vom Konzentrationsverhältnis von PVP und BiCl_3 , ab.

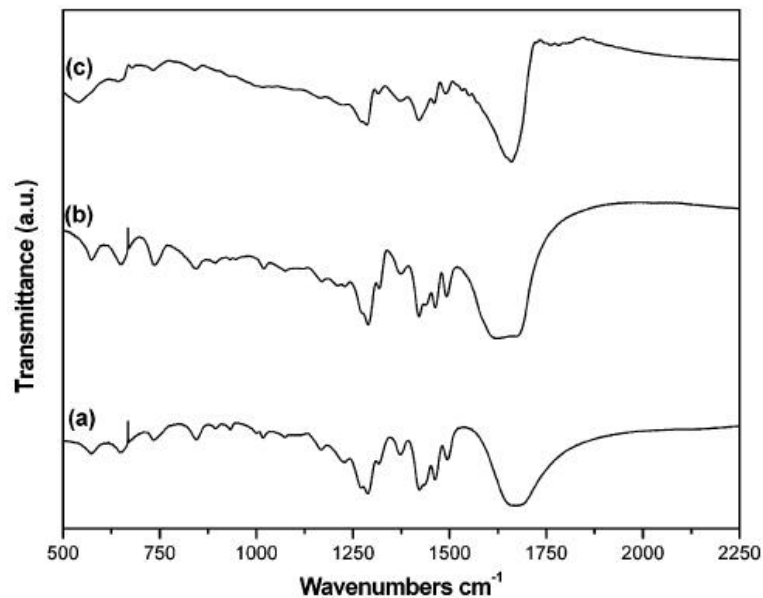


Abb.1.16 UV/Vis-Spektrum einer reinen PVP-Lösung in DMF (a), dem BiCl_3^{3+} -PVP-Komplex mit einem Ladeparameter ($n(\text{BiCl}_3) : n(\text{PVP})$) von 0,2 (b) und der nach Reduktion resultierenden Bismutnanopartikel (c)^[29].

In Abb.1.16 ist zu erkennen, dass sich durch Zugabe des Bismut-Precursors die Bande der C=O-Streckschwingung bei 1675 cm^{-1} verkleinert. Ursache ist die Reduktion an freien Carbonylgruppen durch Bismutkoordination. Gleichzeitig taucht eine neue Bande bei ca. 1588 cm^{-1} auf, die wahrscheinlich durch eben jene Wechselwirkung der Bi^{3+} -Ionen mit dem Carbonylsauerstoff zustande kommt. Nach Reduktion mit NaBH_4 verschwindet auch diese Bande und eine neue bei 1659 cm^{-1} erscheint, die auf schwache Wechselwirkungen des reduzierten Bismuts mit der C=O-Bindung zurückzuführen ist.

Schließlich besteht ebenso die Möglichkeit über die Thermolyse des aus BiCl_3 dargestellten Bismut-Precursors $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ in Gegenwart des Stabilisatorpolymers Poly-hexadecenyl-co-polyvinylpyrrolidon (PHD-co-PVP)^[30].

Wie bereits erwähnt weisen Goldnanopartikel, die mit einer Bismutschicht überzogen sind, dieselben katalytischen Eigenschaften auf, wie reine Bismut-Nanopartikel,

bieten aber den Vorteil, dass der Vorgang der Bildung quasihexagonaler Muster über BCML leichter zu erreichen ist. In Lösung wurde die Bildung von Nanodrähten über die Beschichtung von Goldnanopartikeln im wässrigen Milieu durch Zugabe von BiEt_3 , Diphenylether und TOP als Phasentransferagens bereits erreicht^[31]. Die resultierenden „Core/Shell-Nanopartikel“ sind in der Lage das Wachstum von CdSe-Nanodrähten zu katalysieren.

Mit Hilfe der so synthetisierten Bismut-Nanopartikel lassen sich über die Solution-Liquid-Solid (SLS)-Wachstumsmethode halbleitende Nanodrähte darstellen (Abb.1.17)

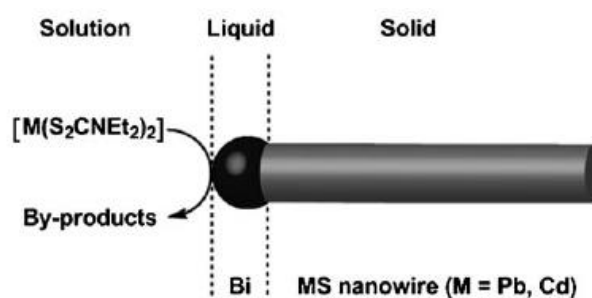


Abb.1.17 Schema des SLS-Wachstums an Bismut-Nanopartikeln^[26].

Hierzu werden eine Lösung von Bismut-Nanopartikeln und metallischem Precursor unter Surfactant-Stabilisierung miteinander vereint. Das Wachstum der Nanodrähte erfolgt durch thermischen Zerfall des Precursors am geschmolzenen Nanopartikel^[32]. Neben Bismut sind auch Indium und Zinn als niedrigschmelzende Metalle, die mit der entstehenden Nanodraht-Oberfläche nicht reagieren, für die Katalyse des Wachstums geeignet. Die entstehenden Nanodrähte zeigen eine geringe Durchmesser-Verteilung (10-20% Standardabweichung, Abb.1.18).

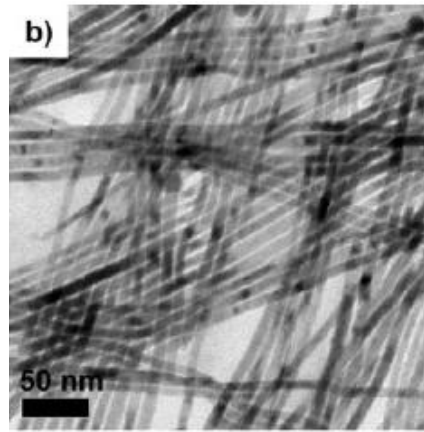


Abb.1.18 Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)-Aufnahme von CdS-Nanodrähten mit einem Durchmesser von 7.8 nm ($\pm 1,2$ nm)^[29].

Nach der SLS-Methode sind schon unzählige Nanodrähte kristallisiert worden, u.a. aus CdS, PbS, CdSe, Ge, GaP, InP oder ZnSe, die oben genannte Aufgaben erfüllen^[7].

1.6 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) wurde 1986 erfunden und zählt zu den Rastersondenmikroskopen (Scanning Probe Microscope, SPM)^[33]. Es basiert auf der mechanischen Abtastung (Rasterung) einer Probe mit einer spitzen Sonde in sehr geringem Abstand und der daraus resultierenden Wechselwirkung. Die äußerst feine Spitze (Tip) aus Silizium oder Siliziumnitrid mit Radien zwischen 2 und 100 nm sitzt am Ende eines Federbalkens (Cantilever). Dieser wird durch Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze ausgelenkt^[34]. Die Wechselwirkungskräfte liegen dabei im Bereich von 0,01 - 100 nN. Durch das Ausmaß der Reflexion eines Laserstrahls vom Cantilever auf eine Photodiode wird die Verbiegung detektiert (Abb.1.19). Mit Hilfe des Piezo-Scanners ist es nun möglich, die Spitze am Cantilever über die Probe zu führen, die Bewegung erfolgt dabei zeilenweise in xy-Richtung. Die Piezo-Elemente reagieren auf die mechanische Verformung unter Ausbildung eines Dipolmomentes, welches durch intramolekulare Ladungsverschiebungen verursacht wird. Die Bewegung in z-Richtung wird über eine Feedbackschleife reguliert. Diese Nachregelung des Piezos von einem Ist-Wert (Signal der Photodiode) auf einen Soll-Wert wird durch den sog. PID (proportional-integral-derivative)-Regler durchgeführt

und durch einen Computer als Höheninformation zur Bilddarstellung verwendet und sorgt gleichzeitig dafür, dass die Probe nicht zerstört wird. Welche Größe durch Ist- und Sollwert definiert wird, hängt vom gewählten Modus ab (Auslenkung beim contact force mode, Amplitude bei tapping mode).

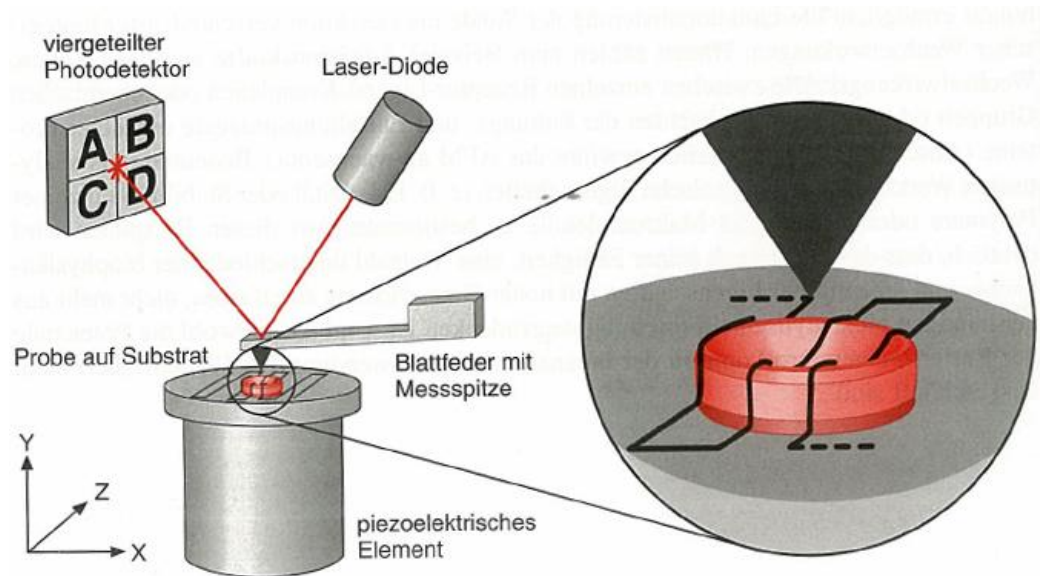


Abb.1.19 Aufbau des Rasterkraftmikroskops^[33].

Die Vielzahl von Betriebsmodi wird allgemein in statische und dynamische Modi unterteilt.

Der Contact Mode (constant force mode) zählt zu den statischen Modi^[33]. Bei diesem Betriebsmodus werden die zwischen Probenoberfläche und der Spitze des Cantilevers auftretenden Kräfte so durch den z-Piezo nachgeregelt, dass Kraftvariationen kompensiert werden. Wird zu Beginn nun die Spitze auf die Probenoberfläche gefahren, wirken bei extremer Annäherung abstoßende Kräfte. Der Cantilever wird also letztendlich beim Auftreffen der Spitze auf die Probe durchgebogen (direkter Kontakt). Ein bestimmter Grad an Auslenkung wird nun durch die optische Laserdetektion als Sollwert definiert. Verändert sich nun die Oberfläche während des Abrasterns der Probe durch Höhenunterschiede, tritt eine Veränderung der Kräfte auf und dementsprechend eine veränderte Verbiegung des Cantilevers^[34]. Um den Sollwert nun zu erreichen, können entweder Piezo-Scanner oder Cantilever in z-Richtung bewegt werden. Diese ausgeführte Bewegung ist die Höheninformation, welche das AFM in diesem Modus liefert. Ein Problem stellen dabei laterale Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze dar, die zur Verformung

der Probe führen können. Dieses Problem umgeht man häufig mit der Einstellung schwacher Kontaktkräfte^[33].

Beim Tapping Mode (intermittent contact mode), dem am häufigsten benutzten Abbildungsverfahren, handelt es sich um einen dynamischen Modus. Der Cantilever wird hier durch einen zusätzlichen Piezo in seiner Eigenfrequenz zum periodischen Schwingen angeregt. Die Spitze berührt also periodisch die Oberfläche bzw. taucht in diese ein. Die vom Detektor registrierte Auslenkung der Spitze ist ein Maß für die Schwingungsamplitude, mit der man die Oberflächentopographie bestimmen kann^[34]. Detektiert wird auch die aus der Dämpfung resultierende Phasenverschiebung zwischen dem anregenden Piezo und dem oszillierenden Cantilever. Sie gibt Aufschluss über Materialeigenschaften. Neben der Adhäsion liefert der Tapping Mode auch Informationen über die Steifigkeit der Probenoberfläche. Die Amplitude wird als Sollwert konstant gehalten. Laterale Kräfte und Kontaktzeiten sind dadurch minimiert, dass die Wechselwirkung mit der Probe nur im unteren Bereich der Schwingung stattfindet^[34]. So ergeben sich im idealen Fall laterale Auflösungen von 1 nm und Höhenauflösungen von 0,1 nm^[44]. Dadurch, dass auch sehr weiche Proben zerstörungsfrei abgetastet werden können, ist der Tapping Mode für die Untersuchung biologischer Proben von großer Bedeutung^[34].

Ein wesentlicher Vorteil der AFM besteht in der zusätzlichen Möglichkeit unter feuchten bzw. wässrigen Bedingungen zu arbeiten, welches ebenfalls gerade bei biologischen Präparaten besonders nützlich ist. Desweiteren ist keine Befestigung bzw. Anfärbung der Proben vonnöten, was den Kosten- und Arbeitsaufwand reduziert^[35].

1.7 Lichtstreuung

1871 entwickelte Lord Rayleigh die Theorie der nach ihm benannten Streuung von Licht an Materie^[34]. Trifft linear polarisiertes Licht auf Moleküle, deren Größe klein ist im Vergleich zur Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, so kommt es zu einer Interaktion der elektrischen Komponente der elektromagnetischen Strahlung mit den Ladungen des Moleküls. Von daher ist die Intensität des gestreuten Lichtes abhängig von der Polarisierbarkeit des Moleküls, d.h. der Fähigkeit, intramolekular Ladungen

zu verschieben^[36]. Mit der Zeit variiert das elektrische Feld um das Streuzentrum, wodurch ein Dipolmoment erzeugt wird. Der oszillierende Dipol emittiert nun erneut Strahlung, wobei der austretende Strahl dieselbe Wellenlänge besitzt wie der eintreffende Strahl. Es handelt sich also um eine elastische Streuung im Gegensatz zur Raman-Streuung. Man unterscheidet zwei unterschiedliche Methoden: die statische Lichtstreuung zur Ermittlung von Form und Masse des Moleküls und die dynamische Lichtstreuung zur Ermittlung des hydrodynamischen Radius.

1.7.1 Statische Lichtstreuung

Bei der statischen Lichtstreuung untersucht man das Molekül auf seine Geometrie und kann gegebenenfalls Rückschlüsse auf die molare Masse ziehen. Das elektrische Dipolmoment $\vec{\mu}_{ind}$ hängt wie bereits erwähnt von der Polarisierbarkeit α des Moleküls ab und ist direkt proportional zum elektrischen Feldvektor \vec{E} ^[34].

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}$$

Bei isotropem Aufbau des Moleküls (Kugel) zeigen $\vec{\mu}_{ind}$ und \vec{E} in dieselbe Richtung^[35].

Die entscheidende Messgröße bei der Lichtstreuung ist das Verhältnis der Intensität des an der Probe gestreuten Lichts I_S zu der des eingestrahlten Lichts I_0 .

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{\alpha^2 \pi^2 \sin^2 \varphi_z}{\varepsilon_0^2 r^2 \lambda^4}$$

α ... Polarisierbarkeit

φ_z ... Streuwinkel

ε_0 ... Dielektrizitätskonstante

r ... Abstand zum Streuzentrum

λ ... Wellenlänge

Die Intensität des gestreuten Lichts hängt also von der Primärintensität I_0 , vom Abstand zum Streuzentrum r und von der Polarisierbarkeit α ab. Außerdem ist sie

proportional zu λ^{-4} , wodurch kurzwelliges (z.B. blaues) Licht stärker gestreut wird als langwelliges (z.B. rotes) Licht. Für linear polarisiertes Licht wie Laserlicht ist I_S proportional zu $\sin^2\varphi_z$. Daher ist die Intensität der Streustrahlung in Schwingungsrichtung des Dipols gleich Null, wohingegen sie maximal wird für Winkel von 90° und 270° ^[35]. Bei unpolarisiertem Licht besteht eine Abhängigkeit zu $(1 + \cos^2(\theta))/2$. Hier ist also auch bei Winkeln von 0° und 180° gestreutes Licht detektierbar. Allgemein fasst man die Parameter bei Gasen für unpolarisiertes Licht im Rayleigh-Verhältnis R_θ zusammen^[34].

$$R_\theta = \frac{I_S(\theta) r^2}{I_0 (1 + \cos^2\varphi_z)} = \frac{\alpha^2 \pi^2 N_A \rho}{2\varepsilon_0^2 \lambda^4 M}$$

N_A ... Avogadro-Konstante

ρ ... Dichte

M ... molare Masse

Die Clausius-Mosotti-Gleichung stellt eine Beziehung zwischen der Polarisierbarkeit α und der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r her.

$$\frac{\alpha N_A \rho}{3 \varepsilon_0 M} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}$$

Unter Zuhilfenahme der Maxwellschen Strahlungstheorie $\varepsilon_r = n_0^2$ ergibt sich für die Polarisierbarkeit die Lorentz-Lorenz-Gleichung:

$$\alpha = \frac{3 \varepsilon_0 M}{N_A \rho} \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$$

Für Gase ist $n_0 \approx 1$, unter der Voraussetzung, dass der Druck nicht zu hoch ist. Damit werden die Terme $n_0^2 - 1 = (n_0 + 1)(n_0 - 1) = 2(n_0 - 1)$ und $n_0^2 + 2 = 3$.

$$\alpha = \frac{2 \varepsilon_0 M}{N_A \rho} (n_0 - 1)$$

Setzt man die Gleichung für die Polarisierbarkeit in das Rayleigh-Verhältnis ein und berücksichtigt, dass für senkrecht polarisiertes Licht $(1 + \cos^2 \varphi_z) = 2$ gibt, so erhält man:

$$R_\theta = \frac{I_S(\theta) r^2}{2 I_0} = \frac{2 \pi^2 M}{\lambda^4 N_A \rho} (n_0 - 1)^2$$

In Flüssigkeiten ist die Streuintensität von zeitlichen und räumlichen Fluktuationen der Polarisierbarkeit abhängig. Es gilt für das Rayleigh-Verhältnis:

$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2 \varphi_z}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 cM$$

Unter Zusammenfassung der konstanten Faktoren ergibt sich:

$$R_\theta = KcM$$

Bei realen Lösungen und Molekülen mit einem Durchmesser größer $\lambda/20$ müssen zusätzlich noch Virialkoeffizienten bzw. der sogenannte Formfaktor $P(\theta)$ berücksichtigt werden^[37]. Man erhält die Zimm-Gleichung.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{P(\theta)M} + 2A_2c + \dots$$

mit

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2 \langle s^2 \rangle n_0^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$\langle s^2 \rangle$ ist der mittlere quadratische Trägheitsradius. Er gibt Auskunft über die räumliche Ausdehnung des Moleküls. n_0^2 ist der Brechungsindex der Probe.

Zur Bestimmung von molarer Masse und $\langle s^2 \rangle$ trägt man $\frac{Kc}{R_\theta}$ gegen $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ für verschiedene Konzentrationen auf und extrapoliert gegen $c = 0$. Man erhält die Steigung $\langle s^2 \rangle$ und den Achsenabschnitt $\frac{1}{M}$. Trägt man $\frac{Kc}{R_\theta}$ gegen c für verschiedene

Winkel θ auf und extrapoliert gegen $\theta = 0$, so erhält man als Steigung den zweiten Virialkoeffizienten $2 A_2$.

1.7.2 Die Ornstein-Zernike-Theorie

Im Jahr 1914 entwickelten L. Ornstein und F. Zernike ein Modell, das die Korrelation zwischen zwei Molekülen in homogenen Flüssigkeiten beschreibt. Es beruht auf der klassischen Dichtefunktionaltheorie, die besagt, dass aufgrund von Translationsinvarianz die Dichte der Moleküle in einer homogenen Lösung konstant ist ($\rho_0 = \frac{N}{V}$). Zur Bestimmung des Strukturfaktors wird eine Korrelationsfunktion $c_2(r)$ (direkter Beitrag) eingefügt, die eben jene Korrelation zweier Moleküle miteinander beschreibt. Besonders wesentlich wird dieser Faktor im kritischen Bereich von Flüssigkeiten. Der restliche Term ergibt sich aus dem Einfluss des ersten Moleküls auf ein drittes Molekül, das wiederum das zweite Molekül beeinflusst und im wesentlichen abhängig von der Dichte der Lösung ist (indirekter Beitrag).

$$h(r) = g(r) - 1 = c_2(r) + \rho_0 \int dr' (g(r') - 1) c_2(|r - r'|)$$

Die genaue Ornstein-Zernike-Korrelationsfunktion ergibt:

$$R_{iso} = R_{iso}(q = 0) \frac{1}{1 + a^2 q^2}$$

Eine Auftragung von $1/R_{iso}$ gegen q^2 würde eine Gerade mit dem Anstieg $a^2/(R(q = 0))$ liefern. Daraus lässt sich die Korrelationslänge a ermitteln. Im Gegensatz zum hydrodynamischen Radius R_H ist die Korrelationslänge nicht mit der Annahme einer bestimmten Form (Kugel) verbunden, sondern bietet eine allgemeine Beschreibung der Ausdehnung kritischer Fluktuationen in Lösung.

Gerade für niedrige Werte von q bietet das Ornstein-Zernike-Modell einen Vorteil gegenüber dem Debye-Modell, da hier der Untergrund, der durch die isothermische Kompressibilität β_T gegeben ist, wegfällt. Ursache ist, dass die Kompressibilität bei

diesen Werten im Vergleich zur überschüssigen Intensität sehr klein ist und so kaum ins Gewicht fällt^[45].

1.7.3 Dynamische Lichtstreuung

Das Verfahren der dynamischen Lichtstreuung dient u.a. der Untersuchung der hydrodynamischen Eigenschaften von Molekülen in Lösung^[34]. Im Vergleich zur statischen Lichtstreuung, bei der durch die lange Detektierzeit nur Mittelwerte über die Teilchenkonformationen gebildet werden, besitzt die DLS den Vorteil, dass sie Diffusionsbewegungen erfassen kann. Das Streuvolumen wird dabei sehr klein gehalten, damit lokale Dichtefluktuationen sichtbar gemacht werden können. Ursache dieser Fluktuationen ist die Brownsche Molekularbewegung, die eine thermisch bedingte Wanderung von Teilchen in Lösung darstellt. Qualitativ entscheidet die Größe des Streuvektors q über die Aussagekraft der Messung^[34]. Ist q sehr klein, werden nur Translationsmoden detektiert, bei größeren q auch zusätzlich Rotationsmoden und intramolekulare Bewegungen. Mit Hilfe der Photonenkorrelationstechnik werden die gestreuten Photonen in einem bestimmten Zeitintervall über einen Photomultiplier detektiert.

Die van-Hove-Autokorrelationsfunktion $G_s(\vec{r}, \tau)$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Streupartikel bei einer Zeit $t+\tau$ und Position r wiederzufinden, der vorher sich bei einer Zeit t und Position 0 befand. Sie ist definiert durch:

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \langle n(\vec{0}, t)n(\vec{r}, t + \tau) \rangle_{V,T}$$

$n(\vec{r}, \tau)$ ist dabei die räumliche Dichte der Anzahl der streuenden Partikel innerhalb eines kleinen Subvolumens des gesamten Streuvolumens mit dem Zentrum \vec{r} . Zur Bestimmung von G_s wird dabei sowohl über das gesamte Streuvolumen als auch über die totale Messdauer gemittelt.

Die Fouriertransformation von $G_s(\vec{r}, \tau)$ ist der dynamische Formfaktor $F_s(\vec{q}, \tau)$. Dieser definiert die Bewegung des Streupartikels und ist gegeben durch:

$$F_s(\vec{q}, \tau) = \int G_s(n(\vec{r}, \tau) \exp(i\vec{q}\vec{r})) d\vec{r}$$

Für einen „random walk“, also eine isotrope Bewegung des Partikels, die der Brownschen Molekularbewegung entspricht, ist $G_s(\vec{r}, \tau)$ nur abhängig vom Abstand $r = |\vec{r}|$.

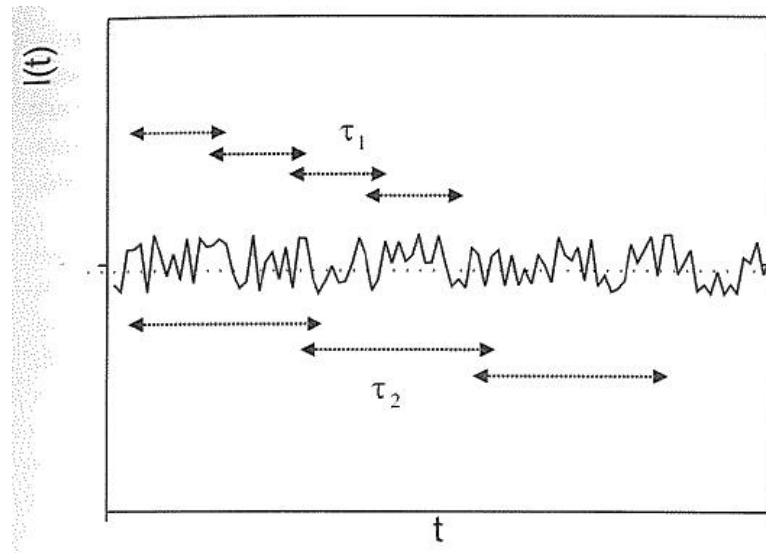


Abb.1.20 Intensitätsfluktuationen mit der Zeit bei einem DLS-Experiment^[36].

Die Intensitäten von Start- und Endpunkt werden miteinander multipliziert und dieser Vorgang sehr oft mit demselben Zeitintervall τ (im Bereich von 100 ns bis s) wiederholt. Die Produkte werden aufsummiert und durch die Anzahl der Multiplikationsvorgänge geteilt. Resultat ist die Autokorrelationsfunktion $C(\tau)$ (Abb.1.21)^[34].

$$C(\tau) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_s(t) I_s(t + \tau)$$

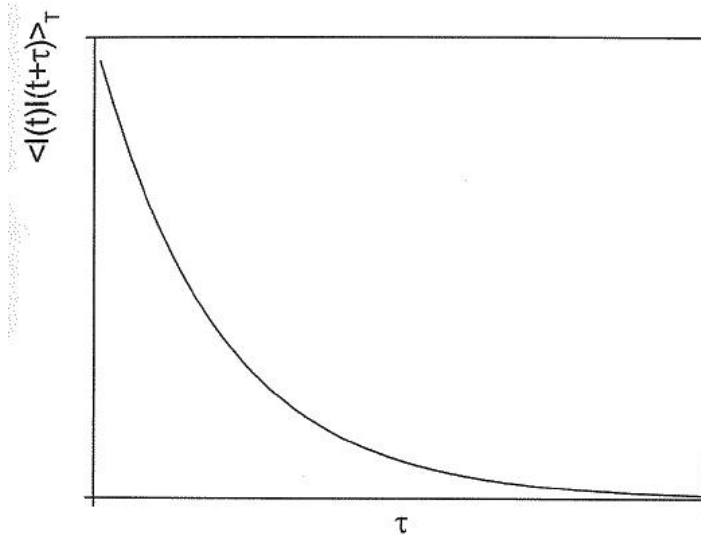


Abb.1.21 Exponentieller Abfall der zeitlich gemittelten korrelierten Streuintensitäten mit zunehmendem Zeitintervall τ bei monodispersen Proben^[36].

Die Normierung von $C(\tau)$ liefert $g_s(q, \tau)$.

$$g_s(q, \tau) = \frac{\langle I_S(t)I_S(t + \tau) \rangle}{\langle I_S(t)^2 \rangle}$$

Über die Korrelationsfunktion lässt sich der Diffusionskoeffizient D_S ermitteln, der mit dem hydrodynamischen Radius R_H des Partikels über die Stokes-Einstein-Beziehung verbunden ist.

$$D_S = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$$

k Boltzmann-Konstante

T Temperatur

f Reibungskoeffizient

η Viskosität

Der hydrodynamische Radius entspricht dem Radius einer imaginären Kugel, die das Teilchen darstellen soll und gibt somit Auskunft über die Größe des Streupartikels.

1.7.4 Experimenteller Aufbau und Winkelabhängigkeit

Der allgemeine Aufbau eines Streuexperimentes ist in Abb.1.22 skizziert.

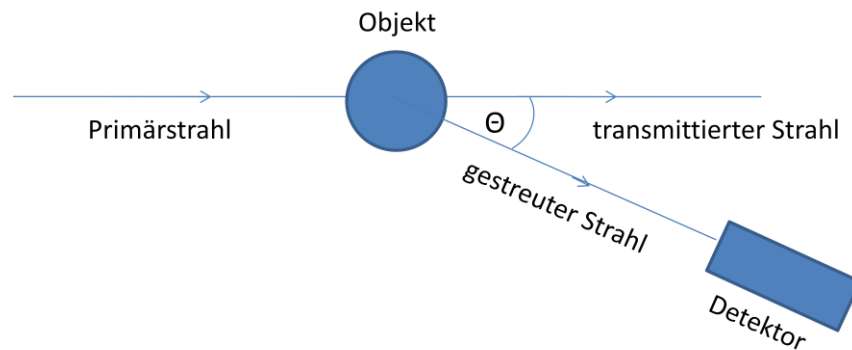


Abb.1.22 Schema des Lichtstreuexperimentes. An der Probe gestreutes Licht wird im Winkel Θ vom Detektor erfasst. Die Intensität gibt Aufschluss über Form und Größe des Objekts.

Zur Überprüfung der Form der Probe und der Abhängigkeit vom Streuvektor q werden unter verschiedenen Winkeln die Streuintensitäten gemessen. Zur Ermittlung des hydrodynamischen Radius misst man in der dynamischen Lichtstreuung üblicherweise bei einem konstanten Winkel von 90° , da hier der Strahlengang durch die Küvette beugungsfrei verläuft und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis optimal wird^[38]. Moleküle, deren Durchmesser kleiner als ein Zwanzigstel der Wellenlänge sind, bewegen sich im Bereich der Rayleigh-Streuung und können als punktförmige Streuer erfasst werden. Die Intensität der Strahlung ist demzufolge winkelunabhängig. Moleküle mit einem Durchmesser größer $\lambda/20$ können nicht mehr als Punktstreuer aufgefasst werden, da sie mehrere Streuzentren aufweisen, deren emittierte Strahlung sichtbar interferiert^[39]. Die Streuung bewegt sich dann im Rayleigh-Gans-Debye-Bereich für Partikel, die einen Durchmesser von $\lambda/2$ nicht überschreiten und kann mittels eines mathematischen Modells näher beschrieben werden^[33]. Ein Vergleich beider Streuarten ist in Abb.1.23 skizziert.

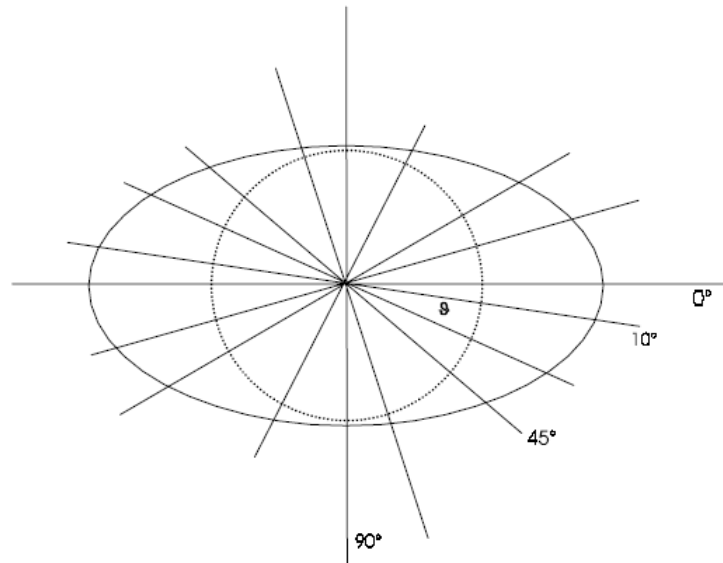


Abb.1.23 Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung für einen Punktstreuer mit $d < \lambda/20$ (gestrichelte Linie) und einen sphärischen Partikel der Größe $\lambda/20 < d < \lambda/2$ (durchgezogene Linie)^[39].

Bei 0° kann in der Regel nicht gemessen werden, da hier die Intensität des transmittierten Primärstrahls das Signal überlagert. Von daher müssen die Intensitäten der winkelabhängigen Messung auf den Winkel 0° extrapoliert werden. Bei 90° und 270° weist die Intensität ein Minimum auf. Die Stärke des Abfalls der Kurve ist ein Maß für die Größe bzw. molare Masse des Moleküls, da die Interferenz der Streuzentren zur Auslöschung führt und somit die Intensität des gestreuten Lichts mindert^[39]. Für große Moleküle ist die Winkelabhängigkeit nicht linear, so dass ein Fit durchgeführt werden muss um die Intensität bei 0° zu erhalten, mit der man die molare Masse des Moleküls bestimmen kann.

2. Experimentelles

2.1 Goldnanomuster

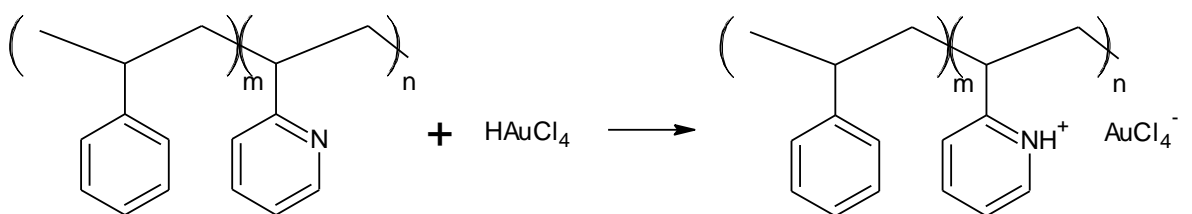
2.1.1 Reinigung der Siliziumwafer

Die für den Vorgang benötigten Siliziumwafer (2x2 cm) wurden für ca. 30 min in Petrischalen mit saurer bzw. basischer Piranhalösung gereinigt. Für die saure Piranhalösung wurden H₂O₂ (30% wässr. Lsg.) und konz. H₂SO₄ im Verhältnis 1:2 vorsichtig zusammengegeben. Zur Darstellung der basischen Piranhalösung wurden MilliQ-Wasser, NH₃ (25% wässr. Lsg.) und H₂O₂ (30% wässr. Lsg.) im Verhältnis 5:1:1 miteinander vereint.

Nach dem Reinigungsvorgang wurden die Wafer in eine Petrischale mit MilliQ-Wasser überführt, mehrmals gründlich mit selbigem gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

2.1.2 Darstellung der Goldnanomuster

Reaktionsgleichung:



Durchführung:

PS-P2VP-Blockcopolymer wurden über anionische Polymerisation dargestellt. Ca. 500 mg des Blockcopolymer wurden in einen 100-ml-Rundkolben gegeben und mit 100 ml Toluol aufgefüllt (c = 5 mg/ml). Nach vollständiger Auflösung des Polymers wurde Gold(III)-chloridlösung (30 Gew.-% in verd. HCl, Sigma Aldrich) in den angegebenen Mengen per Eppendorf-Pipette zugespritzt. Nach Rühren über Nacht

wurden 50 ml dieser Lösung entnommen, in einen 100-ml-Messkolben überführt und mit Toluol auf 100 ml aufgefüllt. Bis auf die Einwaage des Polymers wurden alle Vorgänge in der Glove Box durchgeführt.

Die gereinigten Wafer wurden an der Dip-Coating-Maschine (MPI) mit Klammern befestigt und in Teflonbehälter mit der Gold-Mizellenlösung maschinell eingetaucht. Nach einer Startverzögerung von 10 min wurden die Wafer mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s herausgezogen. Die Proben wurden zur Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bei 40°C für 45 min getrocknet. Der letzte Schritt bestand in einem 45-minütigem Cleaning im Argonplasma (Harrick Plasma Cleaner/Sterilizer, Harrick Scientific, Ossing, NY, 200 W) zur Entfernung des Polymers und Reduktion der Au(III)-Cluster. Die Proben wurden anschließend mit AFM vermessen.

Im folgenden ist eine Übersicht der ausgeführten Ansätze an Goldnanopartikeln dargestellt (Tab.2.1):

M (PS-P2VP) in g/mol	m (PS-P2VP) in mg	V (HAuCl₄) in µl	Ladeparameter n(AuCl₃):n(2VP)	Erfolgreiche Musterbildung
88.800:55.300	492	555,8	0,50	Nein
	247	114,5	0,68	teilweise
131.000:31.970	481	143	0,26	Nein
	682	154	0,20	Nein
164.000:46.700	491	157	0,25	Ja
	600	215	0,28	Nein
	454	150	0,25	Nein
	482	147	0,23	Nein
169.000:60.000	581	190	0,21	Ja
	450	185	0,27	Nein
	258	99,3	0,25	Ja
	246	99,3	0,25	Ja
204.000:52.200	257	153,8	0,50	teilweise
	327	179,5	0,46	Ja
	344	247	0,60	Ja

Tab.2.1 Übersicht über die dargestellten Ansätze an Goldnanomustern.

Zur Bestimmung des Ladeparameters LP , der entscheidend für die Größe der späteren Goldcluster ist, wurden folgende Gleichungen verwendet.

$$n(2VP) = \frac{M(P2VP)}{M(PS)} \frac{m(PS-P2VP)}{M(2VP)}$$

$$n(AuCl_3) = \frac{0,3 V(AuCl_3\text{-Lsg.}) \rho(AuCl_3\text{-Lsg.})}{M(AuCl_3)}$$

$$LP = \frac{n(2VP)}{n(AuCl_3)}$$

2.1.3 AFM-Messungen

Die Vermessung der Proben wurde an einem Dimension 3100 (Veeco) durchgeführt. Die zur Arbeit im Tapping Mode verwendeten Cantilever wurden von der Firma Olympus hergestellt und besaßen eine Resonanzfrequenz von ca. 300 kHz. Zur Auswertung wurde die Software NanoScope 7.20 (Veeco) verwendet. Fast alle Aufnahmen wurden im Größenverhältnis von $1 \times 1 \mu\text{m}$ mit einer Scanrate von 1 Hz ausgeführt. Die restlichen Parameter (Amplitude, Z-Limit, Gains) wurden zur Optimierung im Verlauf des Scanvorganges variiert.

2.2 Kristallisationen von Biosilica und Biotitania

Um eine effektive Funktionalisierung der gemusterten Goldoberflächen zu gewährleisten wurden sie zunächst mit einer Lösung Silan (Abb.2.1, 5 mM in Toluol) zur Passivierung der Siliziumoberfläche behandelt.

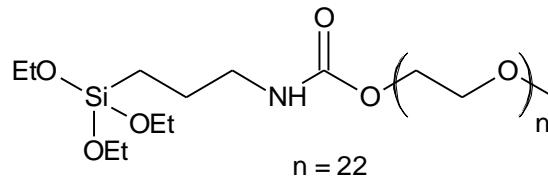


Abb.2.1 Silan

Ein Teil der passivierten Wafer wurde für 15 min im Ultraschallbad gereinigt, bevor sie in eine ethanolische Lösung NTA-Thiol (Abb.2.2, 3 mM) für 12h eingetaucht wurden.

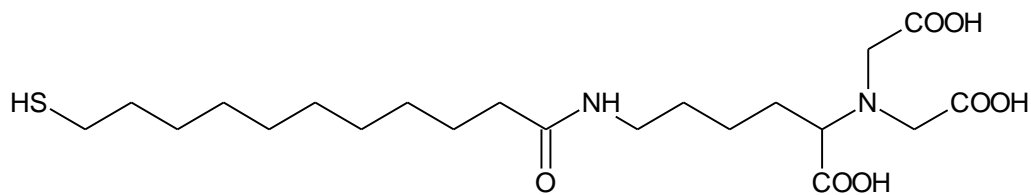


Abb.2.2 Alkanthiol mit NTA-Terminus.

Danach wurden die Proben mit Ethanol gewaschen um ungebundenes NTA-Thiol zu entfernen. Nach einer weiteren Ultraschallbehandlung wurden die Substrate für 10 min mit 1 mM NaOH behandelt, um anschließend in eine 40 mM Lösung NiSO₄ 1h lang eingetaucht zu werden. Die Wafer wurden dann mit einer 150 mM NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Schließlich wurden sie mit einer 30 nM Lösung von Silicatein in MOPS-(3-(N-Morpholino)-Propansulfonsäure)-Puffer für 1h versetzt. Auch hier wurden die Wafer mit MOPS-Puffer-Lösung und Wasser gewaschen um ungebundenes Protein zu entfernen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Um die Kristallisation von Biosilica und Biotitania auf den Oberflächen zu gewährleisten, wurden sie mit einer Lösung der Precursor TEOS (Tetraethoxysilan,

4,5 mM) bzw. Titan-bis-(ammonium-lactato)-dihydroxid (5 mM) versetzt. Die Polymerisation erfolgte dann bei Raumtemperatur und neutralem pH und wurde nach 6h abgebrochen. Schließlich erfolgte noch eine letzte Reinigung mit MOPS und entionisiertem Wasser. Die Proben wurden sowohl nach der Silanisierung und NTA-Zugabe als auch nach Silicatein- und Biosilicabildung mit AFM vermessen.

2.3 Darstellung gemusterter Bismutoberflächen

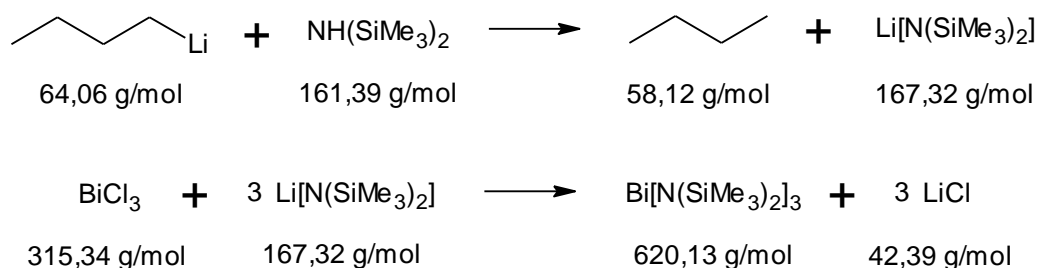
2.3.1 Bismut-Nanopartikel mit BCML

Zunächst wurde in der Anwendung ähnlich verfahren wie bei der Darstellung der Goldnanopartikel. 778 mg BiCl_3 wurden in 100 ml einer PS-P2VP-Lösung in Toluol ($c = 4,76 \text{ mg/ml}$, $M = 164.000:46.700 \text{ g/mol}$) gelöst. Der Ladeparameter betrug daher 0,24. Dip-Coating und Plasmareinigung wurden auf dieselbe Weise betrieben wie bei den Goldclustern.

2.3.2 AuBi-Core/Shell-Nanopartikel

Darstellung des Bismut-Precursors $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$:

Reaktionsgleichung:



Ansatz:

2,12 ml Hexamethyldisilazan (1,622 g; 10,05 mol)

6,28 ml n-BuLi (10,05 mol), 1,6 M Lösung in Hexan

1,079 g BiCl₃ (98%, 3,35 mmol)

40 ml Ether, 5 ml THF, 30 ml Pentan

Durchführung:

Bei der Synthese wurde nach der Vorschrift von Carnalt et al.^[40] verfahren. Das HMDS wurde zunächst in einen mit Argon gefluteten 100-ml-Schlenkkolben gespritzt, der auf 0°C abgekühlt wurde. Anschließend wurde langsam n-BuLi zugespritzt und für 1h bei der Temperatur gerührt. Mittels externem Wasserbad wurde der Kolben dann erwärmt und die flüchtigen Stoffe im Vakuum abgezogen. Der weiße Feststoff wurde dann in 20 ml Ether gelöst und erneut mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Das Bismutchlorid wurde dann in einer Mischung aus 20 ml Ether und 5 ml THF zugegeben. Die Mischung wurde erneut für 1h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel wurden dann im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt, ein öliges gelber Feststoff, wurde in 30 ml Pentan gelöst und durch eine P4-Glasfritte in einen weiteren 100-ml-Schlenkkolben überführt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zurück blieb ein gelber Feststoff, der mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde (s. Kap. 3.3.2).

Ausbeute:

1. Ansatz 1,03 g (1,66 mmol, 50% d.Th.)

2. Ansatz 1,42 g (2,29 mmol, 68% d. Th.)

2.4 Lichtstreuung

Für die Messungen wurde ein Goniometer der Firma ALV GmbH Langen verwendet. Als Lichtquelle diente ein Nd:YAG-Laser vom Typ Verdi V2 (Coherent) mit einer Wellenlänge von 532 nm. Dabei wurden maximal bis zu 100 mW auf die Probe eingestrahlt. Die Leistung wurde über Transmissionsfilter reguliert. Das gestreute Licht wurde über eine Avalanche Photodiode (APD, Perkin Elmer) detektiert. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 298 K (25°C) vorgenommen. Zur Auswertung wurde die Software ALV Correlator V.3.0 verwendet.

Die Dynamik-Messungen wurden im Winkel von 90° durchgeführt, um das Signal des Primärstrahls möglichst gering zu halten. Zur Ermittlung des hydrodynamischen Radius aus der Autokorrelationsfunktion wurde ein CONTIN-Fit durchgeführt^[46,47,48].

Zur Untersuchung der Form der Mizellen wurden im Winkel von 30° bis 150° im Abstand von jeweils 1° die Streuintensitäten gemessen und so die q-Abhängigkeit der Probe ermittelt.

3. Ergebnisse

3.1 AFM-Aufnahmen der Goldnanomuster

Grundlage der späteren Biosilica-Musterung ist die Ausbildung gemusterter Goldoberflächen. Im folgenden sind AFM-Bilder von den Proben dargestellt, die eine erfolgreiche Musterung, d.h. Partikel mit geringer Größen- und Abstandsverteilung und keinerlei Belegung in den Zwischenräumen, aufwiesen und somit für eine weitere Funktionalisierung in Frage kamen.

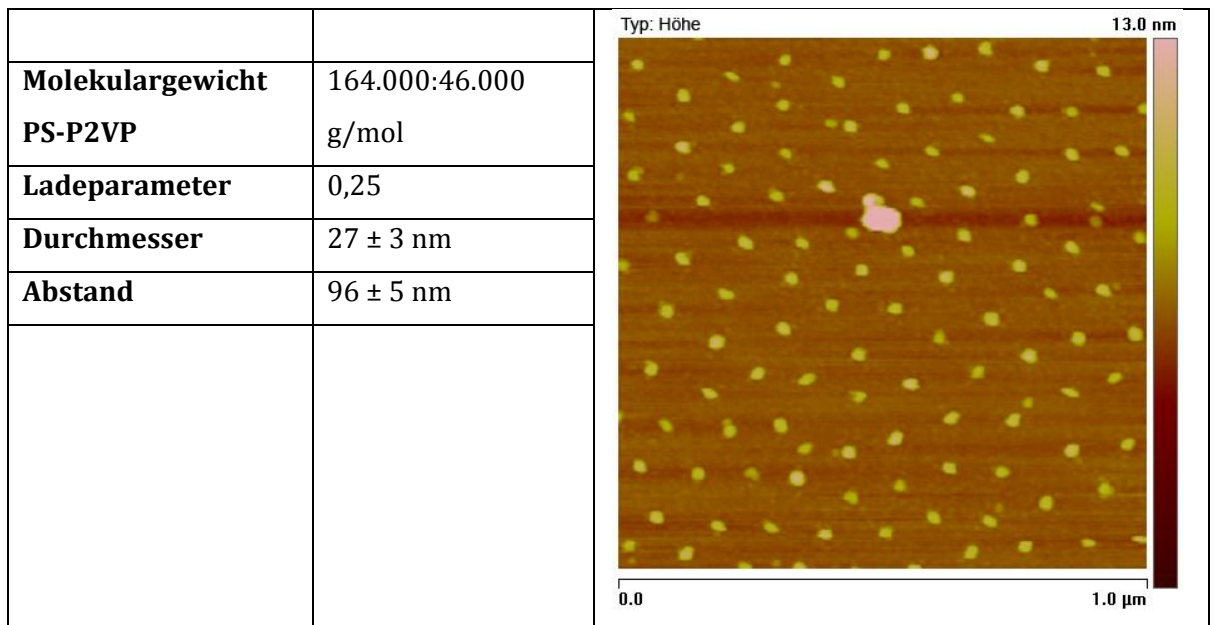


Abb.3.1 Goldnanomuster 1.

Molekulargewicht	164.000:46.000	
PS-P2VP	g/mol	
Ladeparameter	0,25	
Durchmesser	28 ± 3 nm	
Abstand	60 ± 5 nm	

Abb.3.2 Goldnanomuster 2.

Molekulargewicht	169.000:60.000	
PS-P2VP	g/mol	
Ladeparameter	0,25	
Durchmesser	15 ± 2 nm	
Abstand	55 ± 10 nm	

Abb.3.3 Goldnanomuster 3.

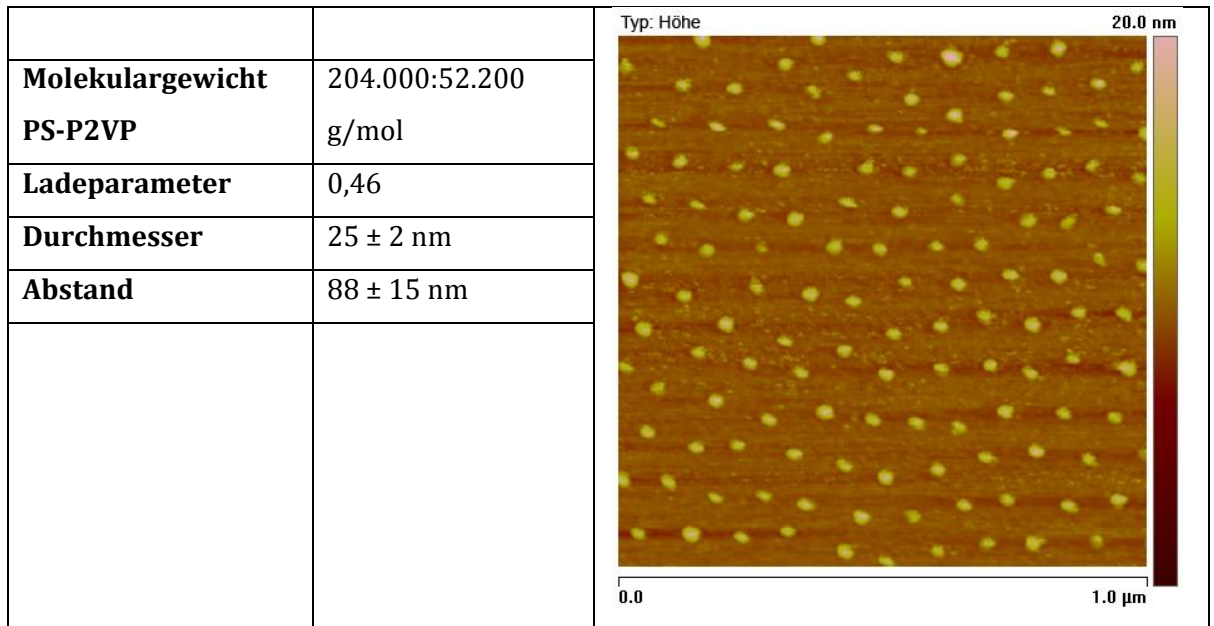


Abb.3.4 Goldnanomuster 4.

Die dargestellten Proben zeigen eine quasihexagonale Anordnung, sind aber aufgrund der Clustergröße für Silicatein-Kristallisationen nur teilweise geeignet. Die Durchmesser (über NanoScope bestimmt) erreichen im Maximum eine Größe von ca. 28 nm. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass der wahre Durchmesser aufgrund der Größe der Spitze, die eine gewisse Unschärfe mit hereinbringt, wesentlich kleiner sein kann (Abb.3.5). Der Partikeldurchmesser für die Biosilica-Kristallisation sollte ungefähr bei 30 nm liegen um eine geeignete Proteinbelegung zu gewährleisten, da die Bildung der Biosilica eine Nukleationskeim benötigt, der eine gewisse Größe benötigt.

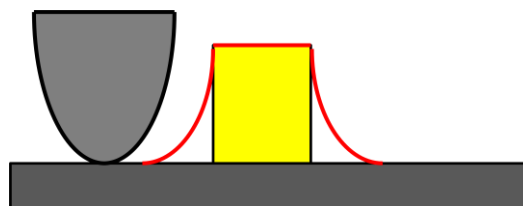


Abb.3.5 Abhängigkeit der Höhentopographie vom Spitzendurchmesser. Da die Spitze aufgrund ihres endlichen Durchmessers spitzen Kanten nicht folgen kann, stellt das erhaltene Bild (rote Linie) eine Überlagerung zwischen Spitze und Probe dar^[33].

Die Muster mit einem mittleren Durchmesser von 27 und 28 nm (Abb.3.1 und Abb.3.2) wurden daher für Silanisierung und NTA-Funktionalisierung verwendet. Für

die Silicateinabscheidung sowie für die Kristallisation der Biosilica und Biotitania wurden ältere Goldmuster verwendet.

Die restlichen Proben bieten gute Möglichkeiten zur Darstellung von Nanowires bzw. zur Beschichtung mit Bismut zur Bildung der AuBi-Core/Shell-Nanopartikel.

Einige Proben zeigten deutliche Abweichungen vom quasihexagonalen Muster. Grundsätzlich spielen für den Erfolg der Nanolithographie Waferqualität, Reinigungsprozedur und die Reinheit des Polymers eine wichtige Rolle. Ein anderer Faktor ist die Goldlösung, die äußerst hygroskopisch und lichtempfindlich ist. Daher muss unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Licht gearbeitet werden. Nachfolgend sind ein paar Beispiele solcher Musterabweichungen angeführt.

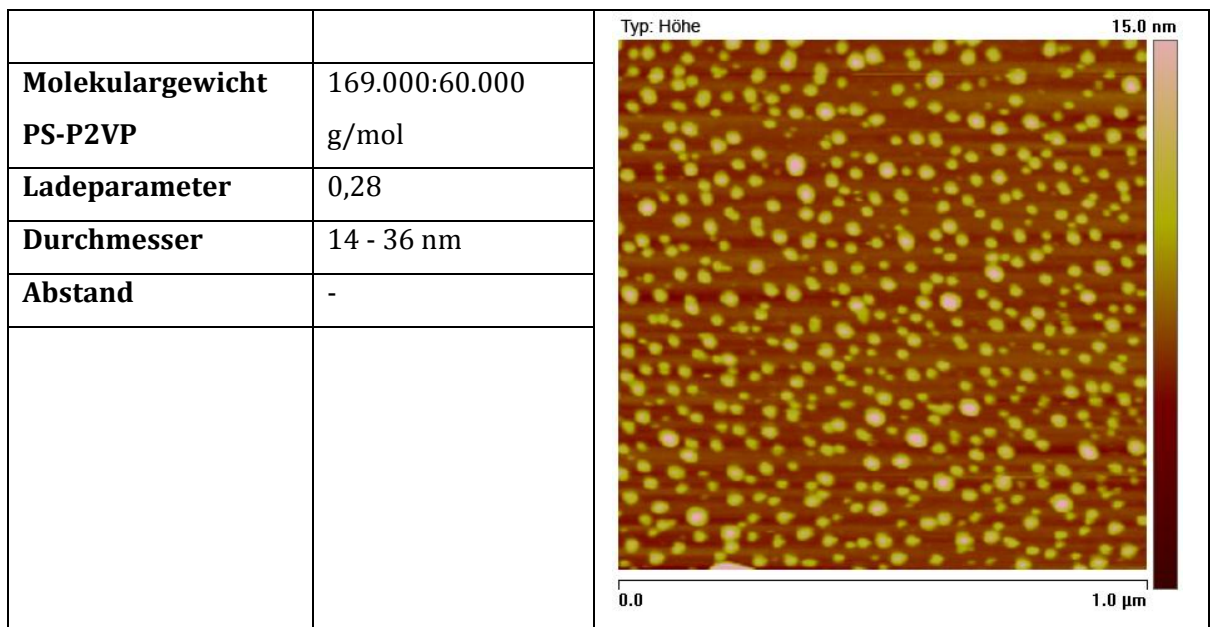


Abb.3.6 Musterabweichung 1.

Abb.3.6 zeigt Goldpartikel von sehr unterschiedlicher Größe und ohne klar erkennbare Musterstruktur. Hier wurde die Polymerkonzentration mit 6 mg/ml sehr hoch gehalten, wodurch möglicherweise keine vollständige Löslichkeit erreicht werden konnte. Folge sind Mizellenaggregate, die eine dichte Packung der Partikel zur Folge haben. Dies erklärt die hohe Polydispersität der Strukturen.

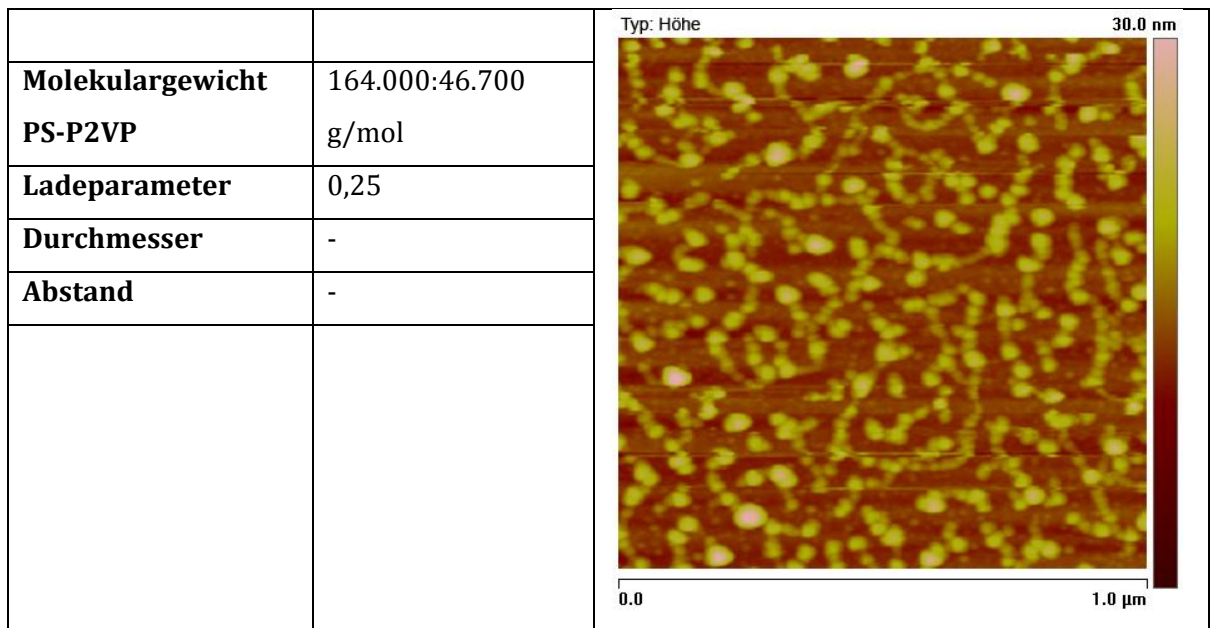


Abb.3.7 Musterabweichung 2.

Hier sind mehrere Partikel in sehr kurzem Abstand miteinander verbunden. Das normale quasihexagonale Muster ist bei näherer Betrachtung zwar zu erkennen, allerdings sind die Zwischenräume im wesentlichen mit einem Netzwerk aus jeweils drei bis vier miteinander aggregierten Partikeln bedeckt.

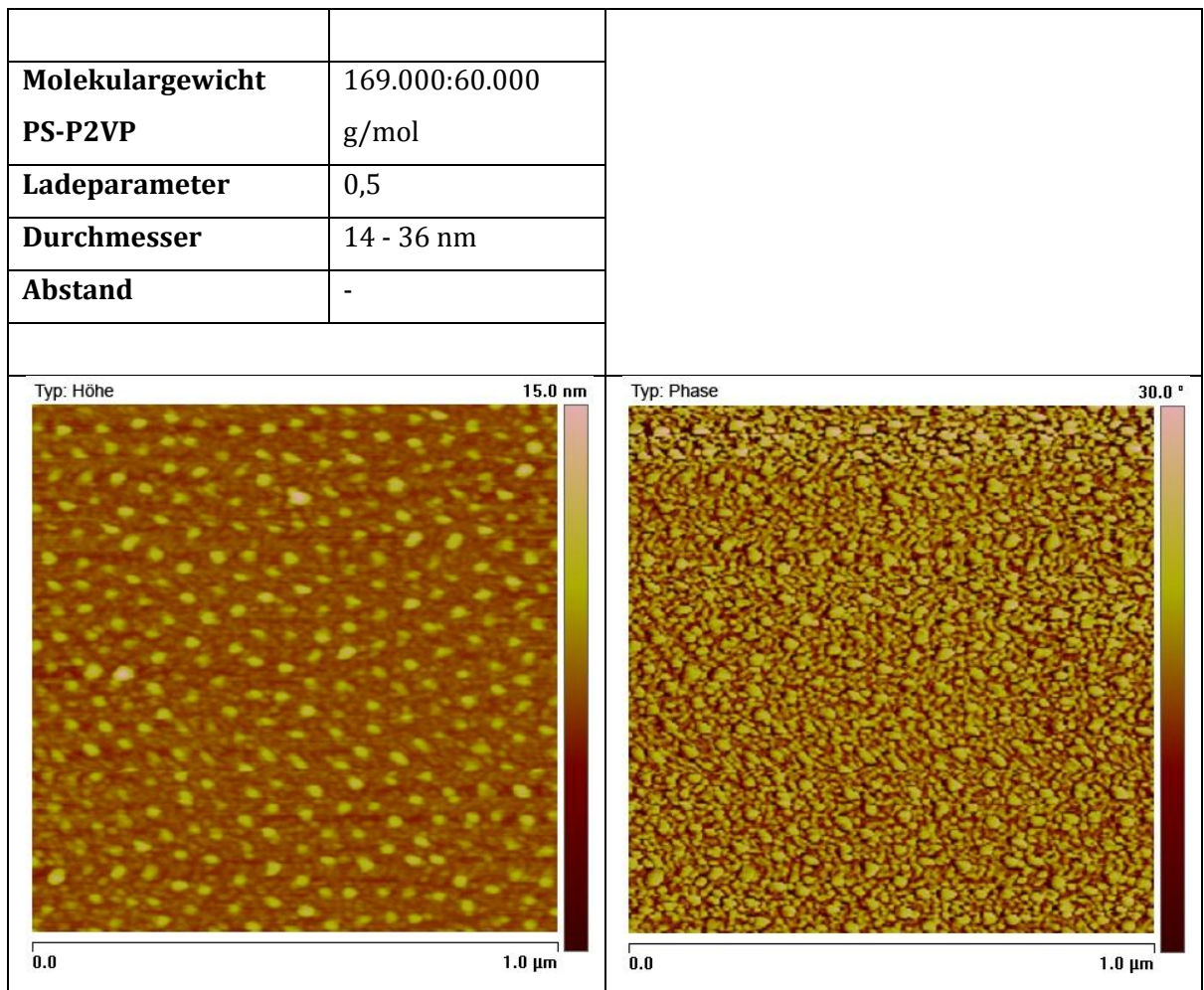


Abb.3.8 Musterabweichung 3 (Höhen- und Phasenbild).

Während das Höhenbild von Abb.3.8 zwar ein ausgeprägtes quasihexagonales Muster erkennen lässt, zeigt das Phasenbild eine vollständige Belegung der Waferoberfläche. Wahrscheinlich liegt die Ursache in einer zu langen Reinigung mit basischer Piranhalösung (12h), wodurch die Oberfläche sehr aufgeraut wurde.

Wie man anhand dieser Beispiele erkennen kann, ist die Prozedur äußerst empfindlich und kann durch Veränderung diverser Parameter verbessert werden.

3.2 Kristallisationen von Biosilica und Biotitania auf gemusterten Goldoberflächen

Die dargestellten Goldnanomuster sollen nun für die Kristallisationen von Biosilica und Biotitania verwendet werden. Der erste Schritt (s. Abb.1.2) ist dabei die Passivierung der Siliziumoberfläche um eine spätere Bindung des Proteins an diese Stellen zu vermeiden. Danach erfolgt eine Behandlung mit NTA, dem Ni²⁺-chelatisierendem Agens. Die folgenden AFM-Bilder zeigen Goldpartikelsubstrate nach Passivierung mit Silan (c = 500 mM) und Zugabe einer NTA-Lösung (Abb.3.9).

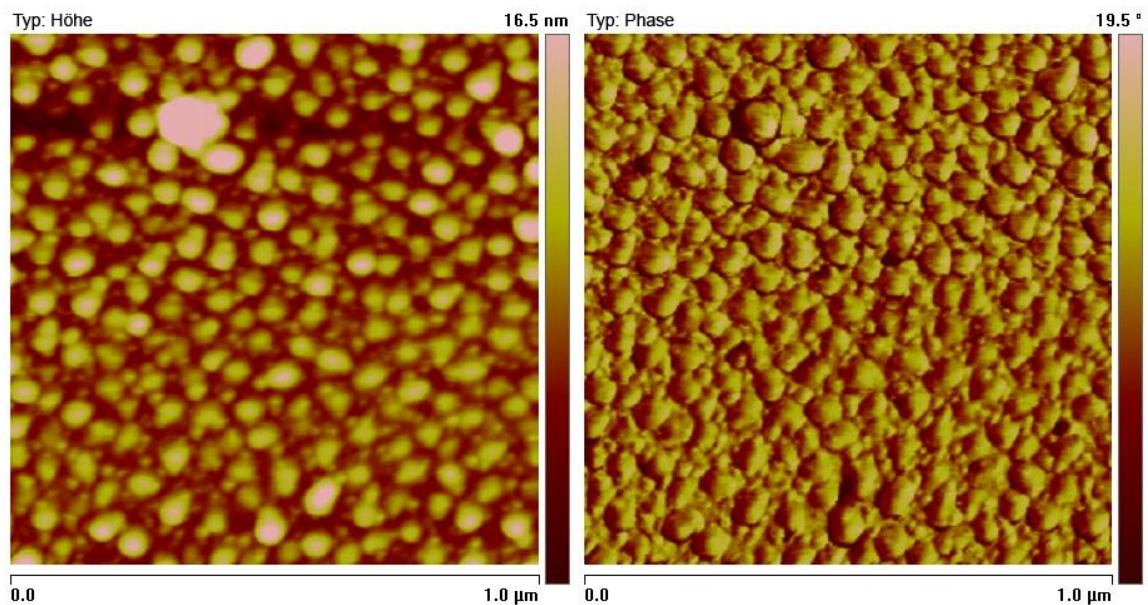


Abb.3.9 Goldnanomuster nach Passivierung mit Silan und NTA-Zugabe.

Man kann an dieser Probe erkennen, dass die Belegung äußerst dicht ist und die Durchmesser der Partikel zwischen 30 und 65 nm liegen, wobei das Phasenbild diesen Eindruck noch verstärkt, da hier überhaupt keine freien Zwischenräume mehr zu erkennen sind. Die Anordnung scheint hexagonal zu sein. Bei den Teilchen in den Zwischenräumen handelt es sich um Silanaggregate, die durch die hohe Konzentration hervorgerufen wurden. Die üblicherweise angewandte Konzentration liegt bei 5 mM. Aufgrund dieser Tatsache wurde mit Ultraschallbehandlung versucht, dieses Problem zu umgehen (Abb.3.10).

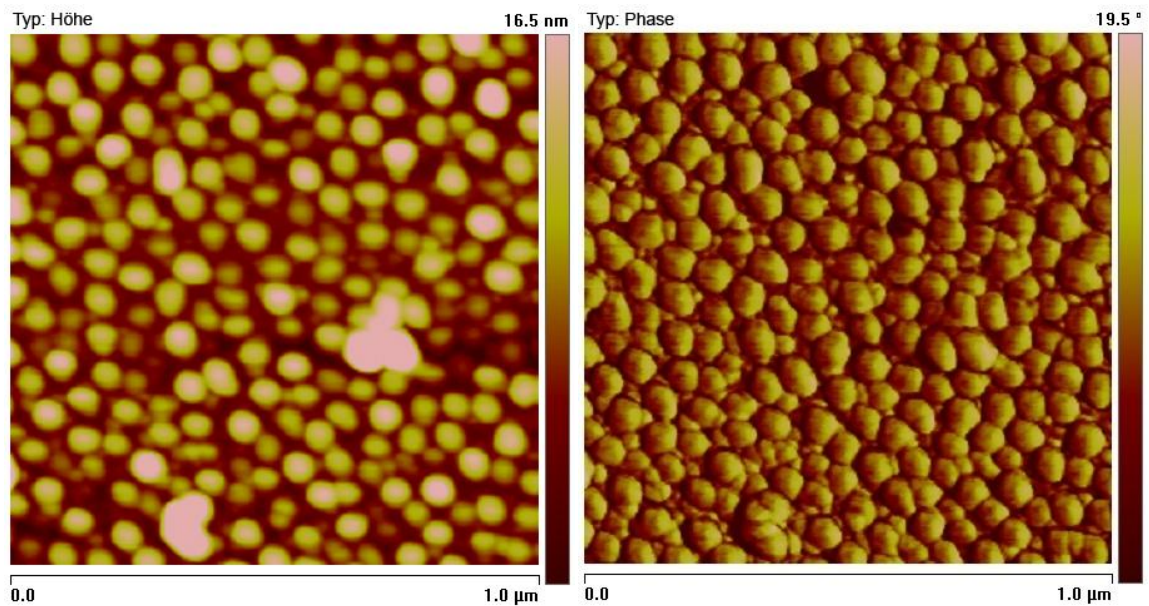


Abb.3.10 Goldnanomuster nach Passivierung, NTA-Zugabe und Ultraschallbehandlung.

Durch Ultraschallbehandlung nach der NTA-Zugabe lassen sich einige Veränderungen in der Topographie feststellen (Abb.3.10). Eine homogene Ansammlung von sphärischen Partikeln ist zu erkennen. Die Zwischenräume sind offensichtlich zu einem gewissen Teil von überschüssigem Silan befreit worden, da die Oberfläche nicht mehr so rau ist. Hexagonal ist die Anordnung weiterhin. Der durchschnittliche Partikelabstand beträgt 70 ± 10 nm, die Partikelgröße dagegen schwankt zwischen 35 und 56 nm. Auch das Vorhandensein von Multilagen ist möglich, da keinerlei Abstände zu sehen sind. Das Phasenbild zeigt eine ähnlich dichte Belegung wie zuvor. Eine weitere Ultraschallbehandlung nach der Passivierung wurde eingeführt um zu überprüfen, ob eine weitere Verringerung der Silanaggregation möglich ist, da die Partikelgröße für eine normale NTA-Funktionalisierung noch zu groß ist.

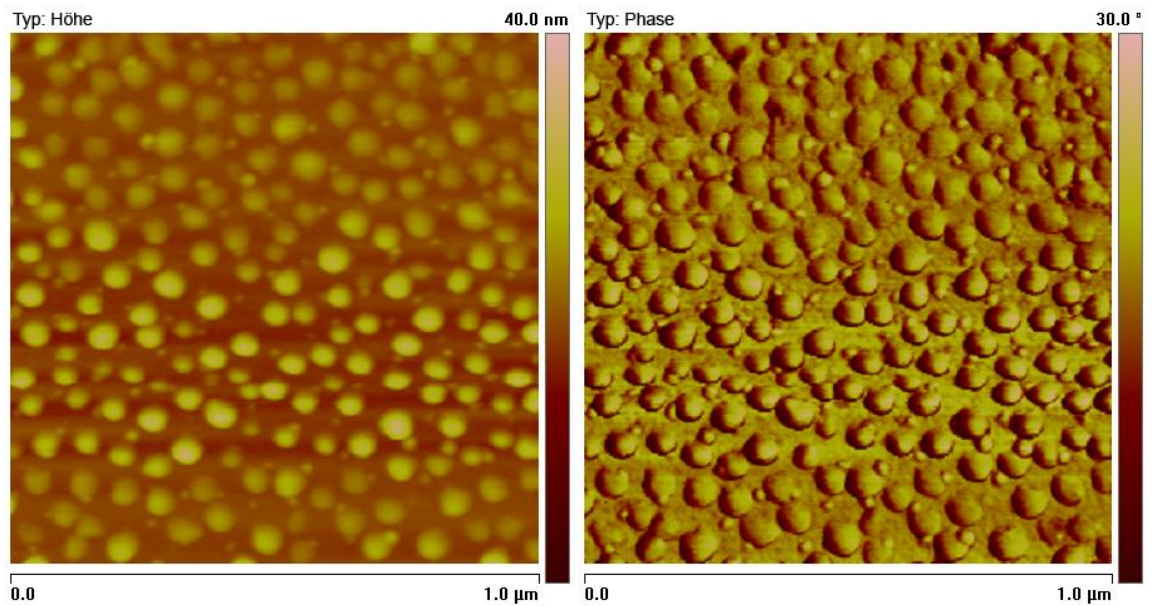


Abb.3.11 Höhen- und Phasenbild einer Probe von Goldnanomustern nach Passivierung mit Silan, Ultraschallbehandlung, NTA-Zugabe und erneuter Ultraschallbehandlung.

Bei zusätzlicher Ultraschallbehandlung nach der Passivierung ist der Großteil der Interpartikelräume von überschüssigem Silan befreit und das hexagonale Muster besser zu erkennen (Abb.3.11). Die Partikeldurchmesser bewegen sich jetzt im Rahmen von 40-60 nm, in den Zwischenräumen sind noch kleinere Silanpartikel zu erkennen mit einem Durchmesser von ca. 30 nm.

Da offenbar die Silankonzentration zu hoch gewählt wurde, könnte eine Verringerung der Konzentration bzw. eine längere Ultraschallbehandlung die Zwischenräume von Aggregaten freihalten.

Ältere Goldsubstrate wurden dann für die Silicateinfunktionalisierung verwendet, wobei hier die Silankonzentration wieder bei 5 mM gehalten wurde. Behandlung der Proben mit einer Ni^{2+} -Lösung und anschließender Zugabe von Silicatein zu den funktionalen Goldmustern liefert die in Abb.3.12 dargestellten AFM-Resultate.

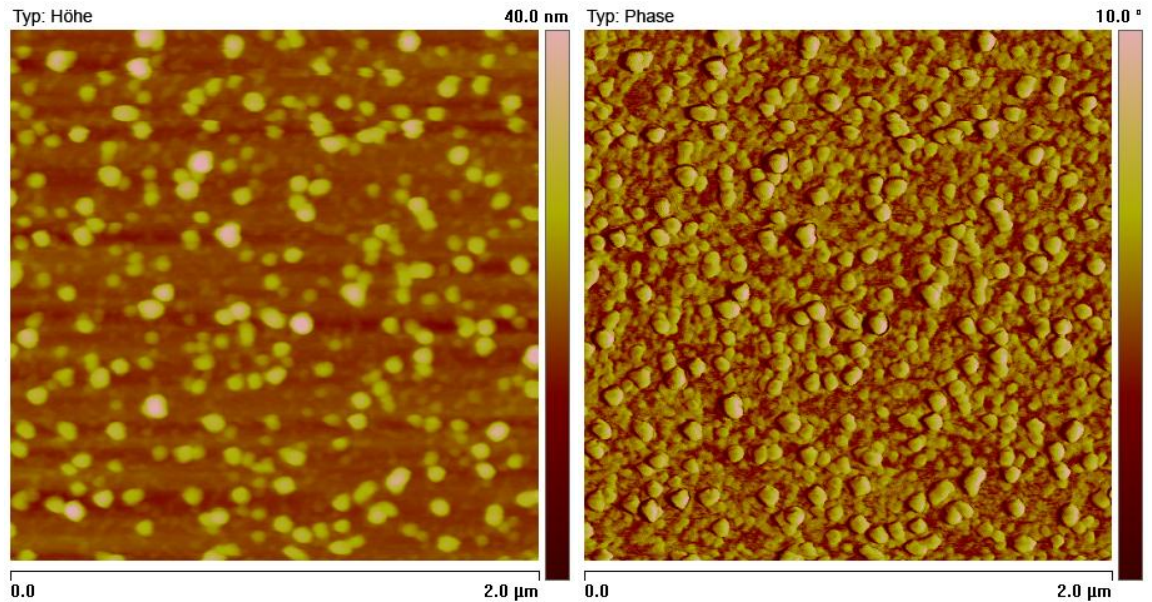


Abb.3.12 Höhen- und Phasenbild einer Silicatein-Kristallisation auf Goldnanomustern.

Es ist zu erkennen, dass das Muster infolge der Kristallisation oder aufgrund des Alters der Goldsubstrate zerstört wurde. Im Höhenbild sind sphärische Partikel in einer Größenordnung von 50 bis 80 nm zu erkennen. Das Phasenbild zeigt eine sehr raue Oberfläche. Scheinbar gelang die Passivierung der Oberfläche nicht, so dass die Räume zwischen den Partikeln ebenso bedeckt sind.

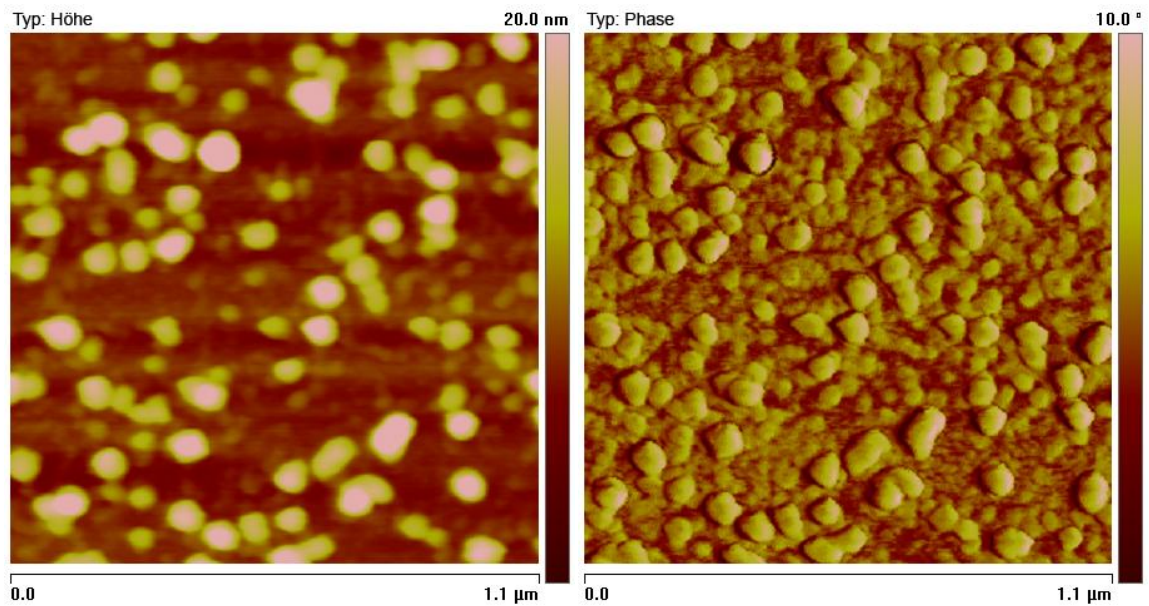


Abb.3.13 Zoom in Höhen- und Phasenbild.

In Abb.3.13 ist zu erkennen, dass noch große Teile des quasihexagonalen Musters zu erkennen sind. Die Beschichtung der Goldpartikel scheint also inhomogen erfolgt gewesen zu sein. Teile der Siliziumoberfläche sind offenbar mit NTA bzw. Protein beschichtet, was die Rauheit der Oberfläche erklärt. Die Goldpartikel haben in Durchmesser und Höhe zugenommen, wobei auch hier die Ungenauigkeit durch die Spitze berücksichtigt werden muss.

In den Räumen zwischen den Partikeln sind kleine Peaks in einer Größenordnung von 1-2 nm zu erkennen. Es könnte sich dabei auch um überschüssige Silicateinmoleküle handeln.

Die verwendeten Substrate hatten zwar einen Partikeldurchmesser von ca. 30 nm, der für die Kristallisation erforderlich ist, waren jedoch vom Alter her nur bedingt geeignet. Die Waschprozeduren scheinen einen Teil des Musters entfernt zu haben.

Um schließlich die Bildung von Biosilica bzw. Biotitania zu induzieren, müssen die silicateinfunktionalisierten Muster mit den jeweiligen Precursoren TEOS für Biosilica bzw. Titan-bis-(ammonium-lactato)-dihydroxid für Biotitania behandelt werden. Bei erfolgreicher Kristallisation sollten sich neue Musterstrukturen ausbilden.

Die Ergebnisse der Biosilica-Kristallisation sind in Abb.3.14 dargestellt.

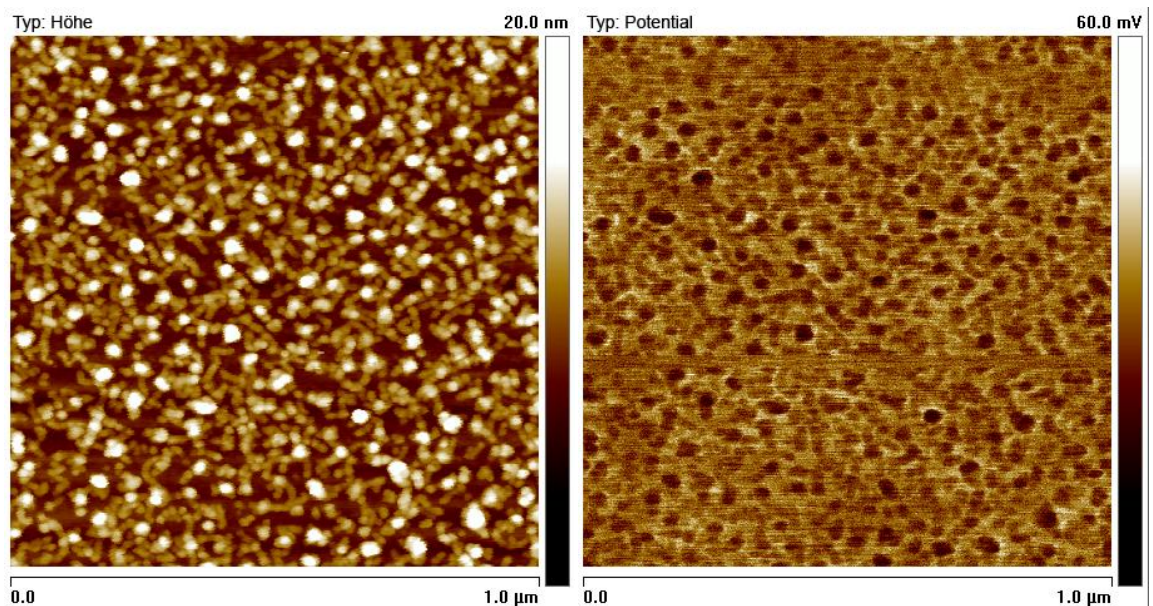


Abb.3.14 AFM-Höhen- und Potentialbild von Biosilica auf Goldnanomustern.

Die Aufnahmen zeigen einen Erhalt des hexagonalen Musters mit einer Partikelgröße von 25-30 nm. In den Zwischenräumen ist eine große Anzahl sphärischer Partikel zu erkennen, bei denen es sich wahrscheinlich um Biosilica handelt. Der Durchmesser dieser Partikel bewegt sich zwischen 14 und 22 nm. Sie bilden quervernetzte Strukturen, allerdings keine regelmäßigen Muster. Einige Biosilica sind nur um einen Goldpartikel herum gewachsen, andere sind mit anderen Partikeln quervernetzt. Jedoch scheinen Hohlräume über den ganzen Ausschnitt gleichmäßig verteilt, so dass eine gewisse regelmäßige Struktur doch zu erkennen ist. Um zu gewährleisten, dass von jedem Goldpartikel aus eine ausreichende Kristallisation stattfinden kann, wäre es demnach von Vorteil größere Goldstrukturen zu verwenden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Variation der Proteinkonzentration um so eine stärkere Belegung zu erzielen.

Es wurde bereits berichtet, dass silicateinfunktionalisierte planare Goldoberflächen (SAMs) ebenfalls ein dichtes Netzwerk von Biosilica-Kugeln zeigen (Abb.3.15)^[1].

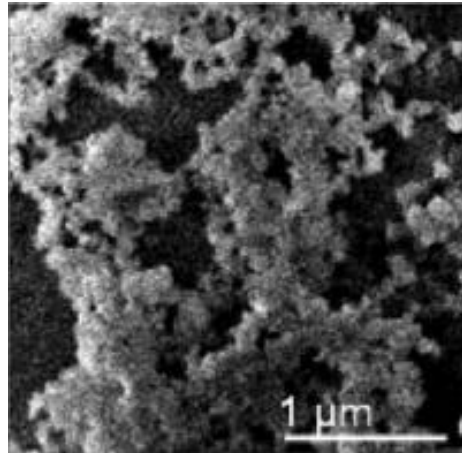


Abb.3.15 SEM-Aufnahme von Biosilica auf einer Goldoberfläche^[1].

Hier ist allerdings aufgrund der fehlenden Musterung der Goldoberfläche auch keine Biosilica-Musterung zu erkennen, wodurch das angewandte Verfahren bereits einen Fortschritt erzielt hat.

Die Ergebnisse der Biotitania-Kristallisation sind in Abb.3.16 dargestellt.

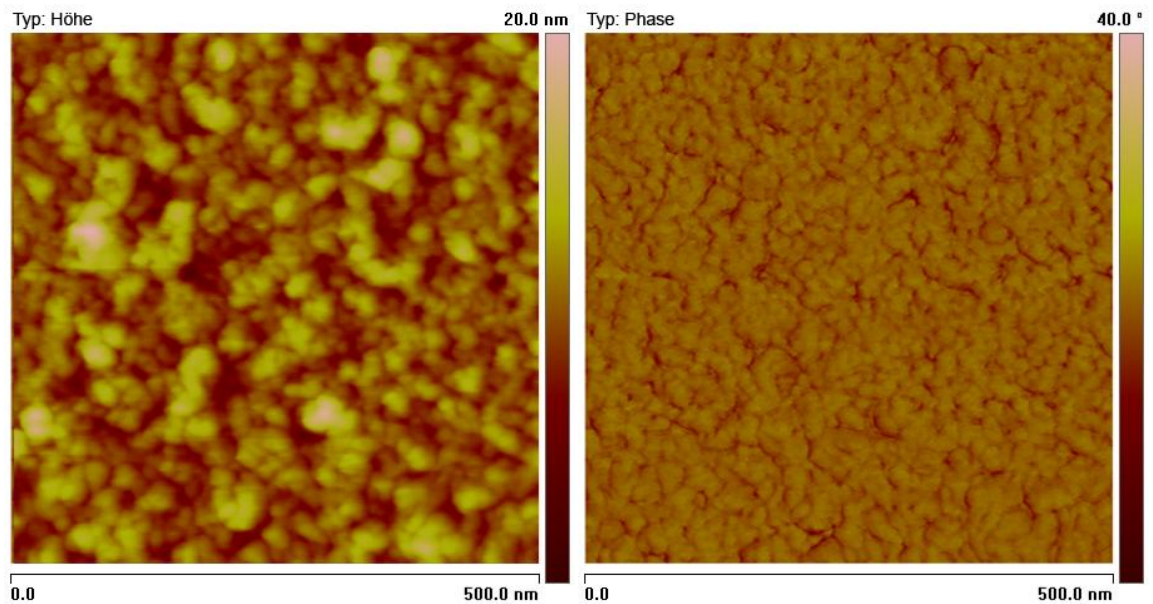


Abb.3.16 AFM-Höhen- und Phasenbild von Biotitania auf Goldnanomustern.

Man kann hier zwar gut die Bildung von Biotitania erkennen, allerdings sind die Strukturen sehr dicht und weisen keinerlei regelmäßiges Muster auf. Die ungefähre Größe der Cluster beträgt 40 nm. Definierte Abstände konnten so zwar nicht erreicht werden. Unter Optimierung der Reaktionsbedingungen (Verwendung anderer Precursor, Darstellung von Goldnanomustern mit einem Partikeldurchmesser größer 30 nm) besteht aber durchaus die Möglichkeit das Ziel zu erreichen.

3.3 Gemusterte Bismutoberflächen

3.3.1 Bi-Nanopartikel mit BCML

In Abb.3.17 sind AFM-Aufnahmen der mit BiCl_3 beladenen PS-P2VP-Mizellen dargestellt:

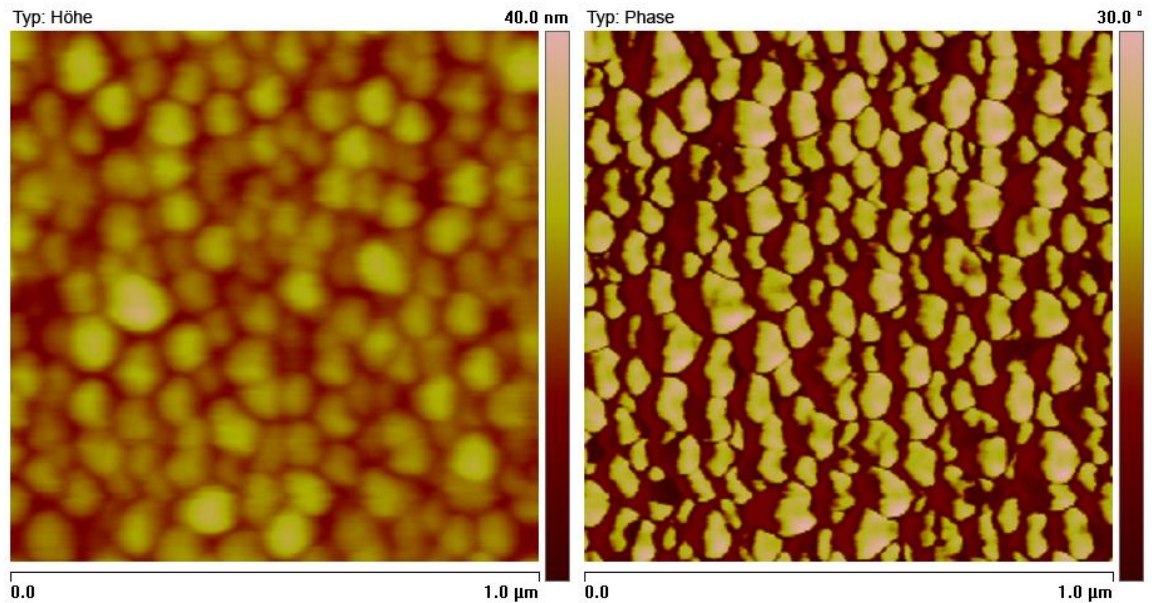


Abb.3.17 Höhen- und Phasenbild von BiCl_3 -beladenen Mizellen.

Die AFM-Bilder zeigen eine dichte Belegung. Laut Phasenbild könnten auch hier Multilaggen vorhanden sein. Eventuell sind diese Aggregatstrukturen auf einen zu hohen Ladeparameter zurückzuführen. Die sphärische Form der Partikel deutet darauf hin, dass sich die BiCl_3 -Moleküle innerhalb der Mizellen befinden, allerdings scheinen diese sehr stark befüllt.

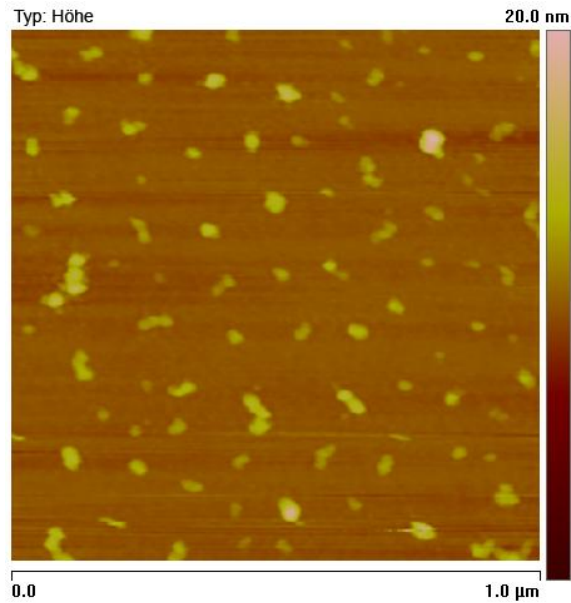


Abb.3.18 Bismut-Nanopartikel nach Plasmareinigung.

Auch nach Plasmareinigung sind quasihexagonale Muster zu erkennen, wobei sich auch einige nichtsphärische Formen herausgebildet haben (Abb.3.18). Der Durchmesser bewegt sich zwischen 25 und 35 nm, die Größenverteilung ist also vergleichsweise gering. Da BiCl_3 als Precursor verwendet wurde und Plasmaleistung für Reduktion und Plasmaentfernung ausreichend sind, sollten lediglich Bismut-Nanopartikel auf der Oberfläche vorhanden sein. Es ist also gelungen, Bismut-Nanomuster auf festen Substraten über die Block Copolymer Micelle Nanolithography herzustellen. Diese könnten zur Darstellung von halbleitenden Nanodrähten herangezogen werden. Allerdings ist nur ein geringer Teil der Waferoberfläche bedeckt und das Muster nicht vollkommen ausgebildet. Von daher müssen die Reaktionsbedingungen optimiert werden. So können z.B. andere Stabilisatorpolymere wie PHD-co-PVP (s. Kap. 1.5) verwendet werden und die Waferreinigungsprozedur überarbeitet werden. Ein anderer Aspekt ist die mangelnde Löslichkeit von BiCl_3 in Toluol, was die dargestellten Aggregate verursacht haben könnte. Die leicht bläuliche Lösung war zwar nach einigen Tagen Rühren homogen, allerdings auch leicht trüb. Der Ladeparameter und damit die Menge an zugeführtem BiCl_3 sollte daher möglicherweise verringert werden. Die Frage, ob sich zwischenzeitlich eine Oxidschicht auf den Bismutpartikeln gebildet hat, bleibt offen.

3.3.2 AuBi-Core/Shell-Nanopartikel

Die Darstellung von mit einer Bismutschicht überzogenen Goldnanopartikeln scheint für die Synthese von halbleitenden Nanodrähten die bessere Alternative zu sein, da die Goldnanomuster leichter herzustellen sind, allerdings erfordert der Beschichtungsvorgang eine besondere Prozedur, bei der unter Inertgasatmosphäre in einer Spezialapparatur gearbeitet werden muss (Abb.1.3). Hier können dann die Wafer mit einer Bismut-Nanopartikellösung versetzt werden. Wie bereits erwähnt, stellt die Darstellung des Precursors den ersten Schritt zur Darstellung dieser Core/Shell-Nanopartikel dar.

Die Synthese erfolgte wie in Kap. 2.3.2 erwähnt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht (Abb.3.19).

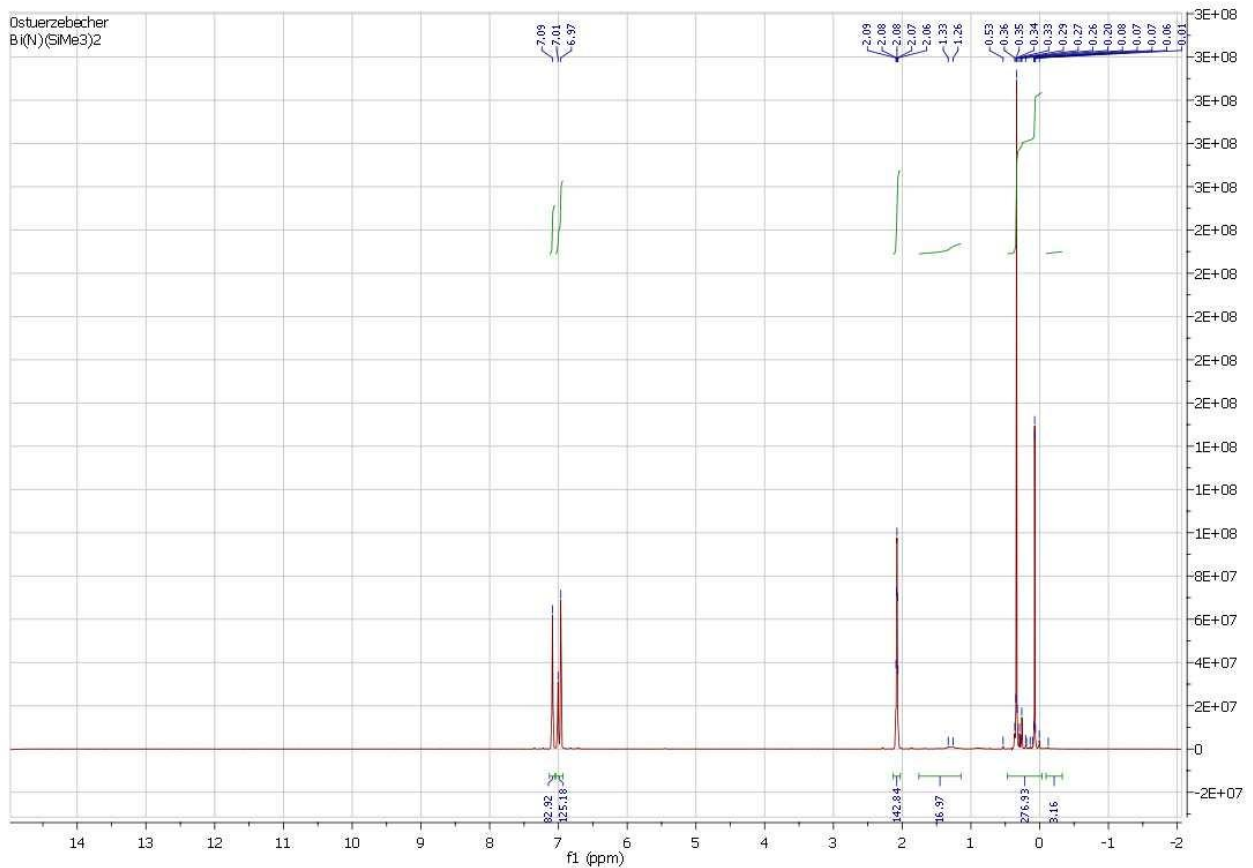


Abb.3.19 ^1H -NMR-Spektrum der gemessenen Substanz in d^8 -Toluol (300 MHz).

Neben den für Toluol charakteristischen Peaks bei 7,00 ppm und 2,08 ppm und einigen Verunreinigungen ist das Hauptsignal bei 0,35 ppm (s) zu finden.

Referenzwerte der Literatur geben Werte von 0,55 ppm^[40] bzw. 0,4 ppm dar. Diese starken Unterschiede zwischen den Literaturangaben sind recht verblüffend. Da der gemessene Wert von 0,35 ppm dem von 0,4 ppm sehr nahe kommt, wurde mit der Substanz weiter verfahren.

Anhand von TEM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass sich keine Bismut-Nanopartikel gebildet haben, was vermutlich an der Reinheit des Bismut-Precursors liegt, wie man im NMR-Spektrum sehen kann. Möglicherweise besteht ein besserer Syntheseweg in der Verwendung von Na[N(SiMe₃)₂], so dass direkt durch Zugabe der BiCl₃-Lösung der Precursor ausfällt. Auf der anderen Seite bestand ein Problem auch in der schlechten Löslichkeit des Bismutchlorids in der Mischung aus Ether und THF. Da BiCl₃ mit der Luftfeuchtigkeit sehr schnell BiOCl bildet, könnten Spuren von Wasser in den Edukten zur Bildung des Oxochlorids geführt haben.

3.4 Lichtstreuung

3.4.1 Untersuchung der Mizellengröße mit dynamischer Lichtstreuung

Allgemein wäre es interessant zu erfahren, wie die Größe der goldbeladenen Mizellen in Zusammenhang steht mit der Menge an zugeführter Goldlösung. Hierzu wurde die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) angewandt um in Lösung den hydrodynamischen Radius der Mizellen zu ermitteln, der direkt mit der Größe korreliert ist unter der Voraussetzung, dass es sich um kugelförmige Mizellen handelt.

Zunächst wurden für ein PS-P2VP-Blockcopolymer der Masse 164.000:46.700 g/mol mit unterschiedlicher HAuCl_4 -Beladung Fits der Korrelationsfunktionen durchgeführt, um so die hydrodynamischen Radien der Probe zu ermitteln (Abb.3.20).

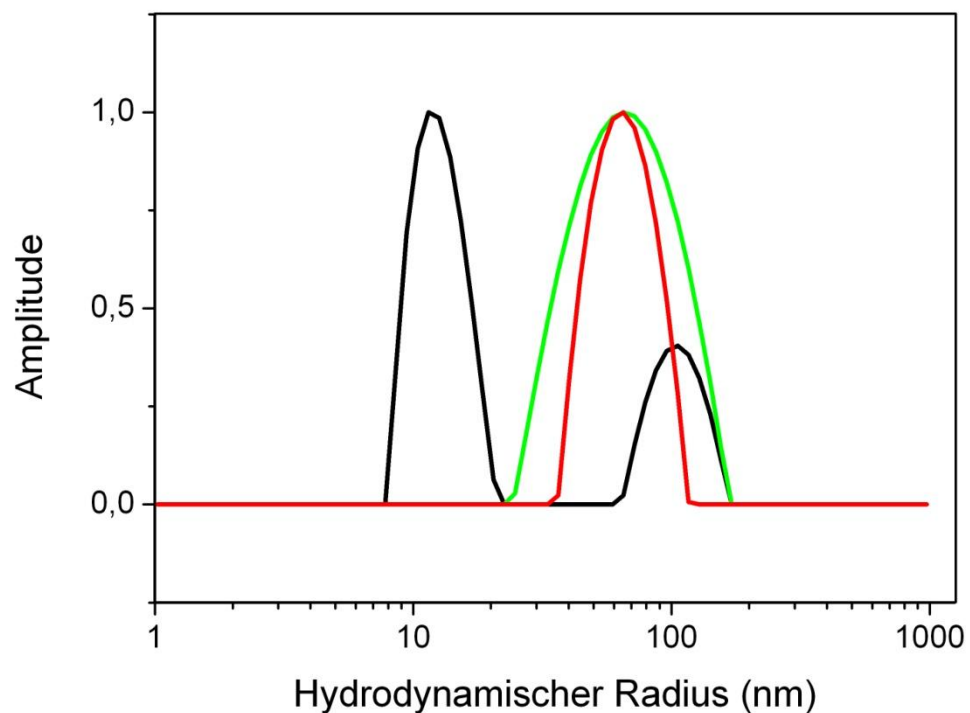


Abb.3.20 CONTIN-Fits der Autokorrelationsfunktionen für PS-P2VP-Mizellen ($M = 164.000:46.700$ g/mol, $c = 5$ mg/ml) mit 0 mg/ml (schwarz), 0,25 mg/ml (grün) und 0,49 mg/ml (rot) Konzentration an AuCl_3 .

Zu ersehen ist, dass ohne Zugabe von HAuCl_4 zwei Peaks (12 nm, 104 nm) auftreten. Der Peak bei 104 nm entspricht der Mizellenform, der Peak bei 12 nm entspricht der Knäuelform. Bei neutralem pH liegen also beide Formen wie erwartet im Gleichgewicht miteinander vor. Man kann erkennen, dass bereits bei Zugabe von 0,25 mg/ml Goldlösung ein vollkommenes Verschwinden des Peaks bei 12 nm auftritt, wohingegen die Mizellenform stabilisiert worden ist. Dies ist auf die Protonierung der Stickstoffatome der 2VP-Einheiten zurückzuführen, die die Phasentrennung von organischem und wässrigem Medium begünstigt und somit die Mizellenform elektrostatisch stabilisiert. Bereits bei Protonierung mit geringen Mengen konz. HCl ($c = 0,059$ mg/ml, hier nicht abgebildet) verschwindet der Peak bei ca. 10 nm vollständig.

Ein anderes Faktum ist die verringerte Polydispersität, zu ersehen aus der Breite des Peaks, bei erhöhter Goldkonzentration, die auch in Abb.3.20 ersichtlich ist. Neben möglichem unvollständigem Lösen der Goldcluster in der Mizellenlösung bei geringen Konzentrationen scheinen v.a. die bereits erwähnte elektrostatische Stabilisierung der Mizellen ausschlaggebend zu sein, die in einem gerichteteren Mizellenwachstum resultiert. Das Mizellenwachstum verläuft aufgrund der geringen Polaritätsunterschiede zwischen den PS- und P2VP-Einheiten ohne Protonierung ungerichtet.

Die Polydispersität, die durch das ungerichtete Wachstum der Cluster in den Mizellenkernen, zu erklären ist, belegen UV/Vis-Spektren, die eine besonders breite Bande bei 664 nm aufweisen (Abb.3.21)^[42].

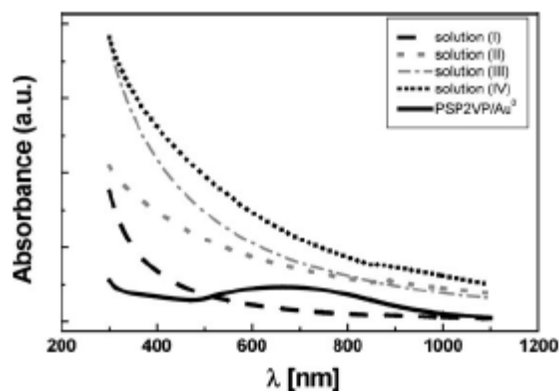


Abb.3.21 UV/Vis-Spektrum von PI-PS/PS-P2VP/Au⁰-Mizellen (I-IV) und PS-P2VP/Au⁰ ^[42].

In einigen Quellen wird behauptet, dass PS-P2VP in Toluol keine Mizellen ausbildet und erst die Zugabe der Goldlösung die Mizellenbildung induziert (Abb.3.22)^[15].

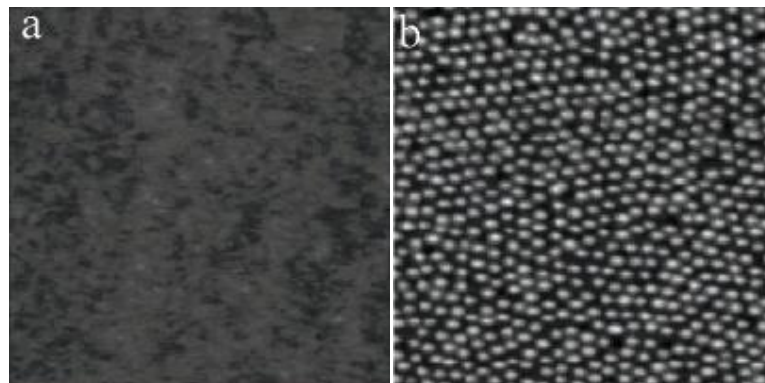


Abb.3.22 AFM-Höhenbild von PS-P2VP-Blockcopolymerfilmen ($M = 49.500:14.800$ g/mol, $c = 0,87$ mg/ml) vor (a) und nach Zugabe von HAuCl_4 (b)^[15]. Der Übertrag erfolgte durch Spin Coating.

Diese These konnte sowohl durch die dargestellten Peaks bei hohen hydrodynamischen Radien der Blockcopolymeren in der dynamischen Lichtstreuung als auch durch Überträge von PS-P2VP-Polymerlösungen in Toluol auf Siliziumsubstrate widerlegt werden (Abb.3.23).

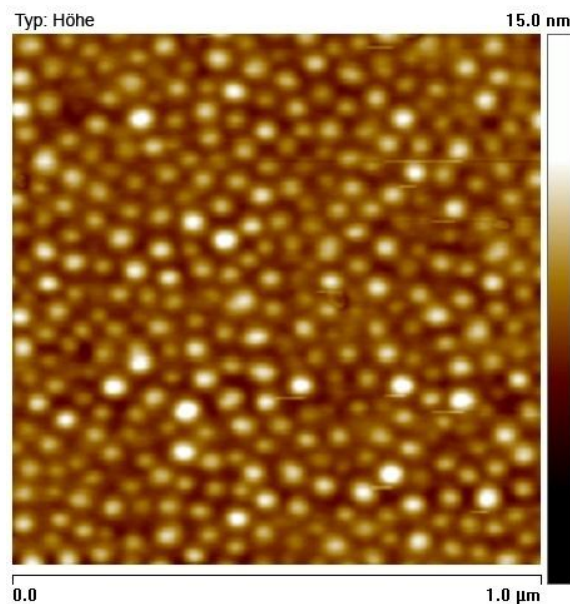


Abb.3.23 AFM-Höhenbild eines Übertrages von PS-P2VP-Mizellen in Toluol ($c = 4,1$ mg/ml).

Die Polymerkonzentration ist zwar höher als die Beispielkonzentration, allerdings liegt diese immer noch deutlich über der von Voulgaris et al. bestimmten kritischen

Mizellenkonzentration von 0,22 µg/ml für ein PS-P2VP der molaren Masse 24.400:21.600 g/mol [43].

Zur näheren Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des hydrodynamischen Radius der Mizellen wurden Verdünnungsreihen für mit Gold(III)-chlorid beladene Mizellen der Blockcopolymeren PS-P2VP 88.000:55.000 g/mol und 204.000:52.200 g/mol angefertigt (Tab.3.1 und Tab.3.2).

c(AuCl₃) (mg/ml)	R_H (nm)
0,000	109,9
0,016	67,6
0,024	61,8
0,048	63,3
0,060	58,5
0,090	58,6
0,190	56,5
0,310	63,6
0,470	69,1
0,940	72,3

Tab.3.1 Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_H von PS-P2VP-Mizellen des Molekulargewichts 88.000:55.000 g/mol von der Gold(III)-chlorid-Konzentration.

c(AuCl₃) (mg/ml)	R_H (nm)
0,006	75
0,010	95
0,040	82
0,100	81
0,600	73
1,000	84

Tab.3.2 Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_H von PS-P2VP-Mizellen des Molekulargewichts 204.000:52.200 g/mol von der Gold(III)-chlorid-Konzentration.

Zum besseren Vergleich des Verhaltens der Mizellen beider Blockcopolymeren wurde c gegen R_H bzw. LP gegen R_H in ein gemeinsames Diagramm aufgetragen (Abb.3.19, Abb.3.20).

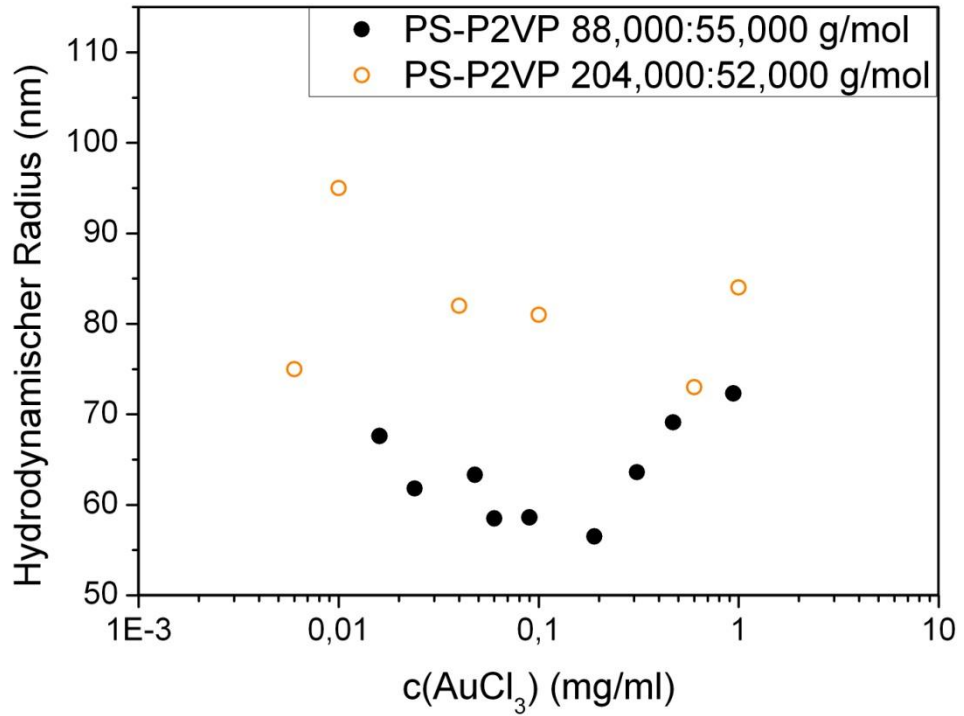


Abb.3.24 Mizellengröße in Abhängigkeit von der Gold(III)-chloridkonzentration (logarithmische Auftragung der Konzentration).

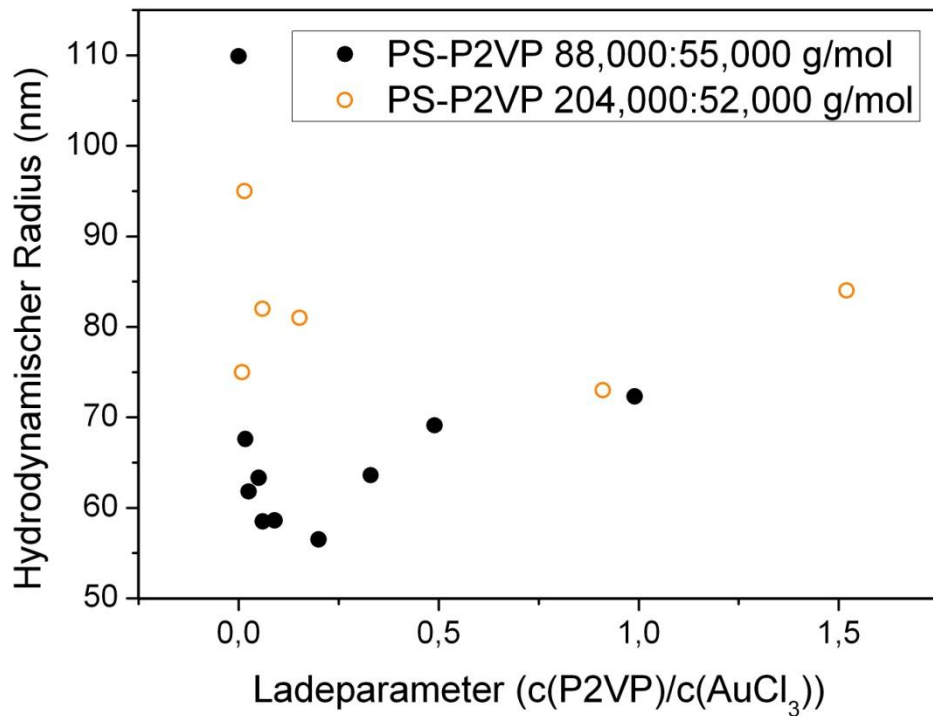


Abb.3.25 Mizellengröße in Abhängigkeit des Ladeparameters ($c(\text{P2VP})/c(\text{AuCl}_3)$).

Anhand des Graphen in Abb.3.25 kann man erkennen, dass der Mizellenradius bei Zugabe der Goldlösung stark abfällt. Durch die Protonierung fallen die Mizellen in sich zusammen, da die Abstoßung der P2VP-Einheiten gegenüber der organischen Phase verstärkt ist. Das Prinzip ist in Abb.3.26 dargestellt. Die Anzahl der Ketten pro Mizelle könnte sich ebenfalls verringert haben. Demzufolge verläuft die Mizellenbildung wie bereits erwähnt geordneter.

Der Abfall des hydrodynamischen Radius erfolgt bis zu einem gewissen Punkt (hier ca. LP von 0,2 für PS-P2VP 88.000:55.000 g/mol). Bei weiterer Erhöhung der Konzentration erfahren die Mizellen erwartungsgemäß eine Ausweitung, da das Wachstum durch die zunehmende Goldbeladung bestimmt wird, die zur Aufweitung führt (s. Abb.3.26). Dies erfolgt solange, bis ein gewisser Sättigungspunkt erreicht ist. Danach kann es wieder zur Aggregation kommen, da die mizellare Stabilisierung nicht mehr gewährleistet ist.

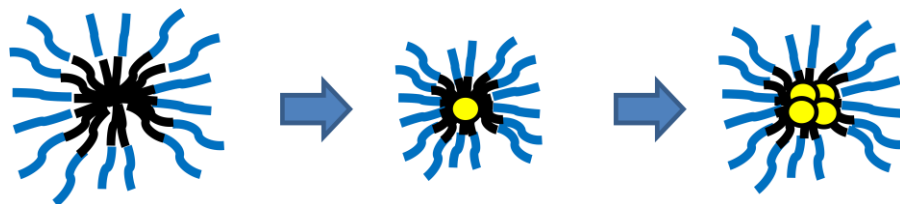


Abb.3.26 Vorstellung des Mizellenverhaltens bei Zugabe der Goldlösung.

Der Unterschied in der Mizellengröße zwischen beiden verwendeten Blockcopolymeren ist auf den höheren Polystyrol-Anteil des 204.000:52.000 g/mol-Polymers zurückzuführen. Der hydrodynamische Radius beträgt hier 15-20 nm, was im Bereich der doppelten Größe der Knäuelform des anderen Polymers steht, die ungefähr 11 nm beträgt.

Auch für die Blockcopolymeren mit den Molekulargewichten 164.000:46.700 g/mol und 169.000:60.000 g/mol wurden Lichtstreuungsmessungen durchgeführt, die das Ergebnis zwar bestätigten, allerdings anhand von lediglich vier Messpunkten nicht näher aufgeführt sind.

3.4.2 Untersuchung der Mizellenform mit statischer Lichtstreuung

Wie bereits erwähnt ist unklar, ob die Mizellen Kugelform besitzen, zumal die hydrodynamischen Radien der Probe sehr groß sind und so das Vorhandensein von Aggregaten auch möglich sein könnte. Von daher wurde zur Bestimmung der Form der Probe noch Statikmessungen durchgeführt, wobei die Messung von 30° bis 150° in 1° -Schritten erfolgte. Dargestellt ist, wie sich das Rayleigh-Verhältnis, also die korrigierte Streuintensität geteilt durch das Streuvolumen, in Abhängigkeit vom Streuvektor q ändert (Abb.3.27). Zusätzlich wurde eine Ornstein-Zernike-Auftragung durchgeführt, um die Korrelationslänge zu bestimmen.

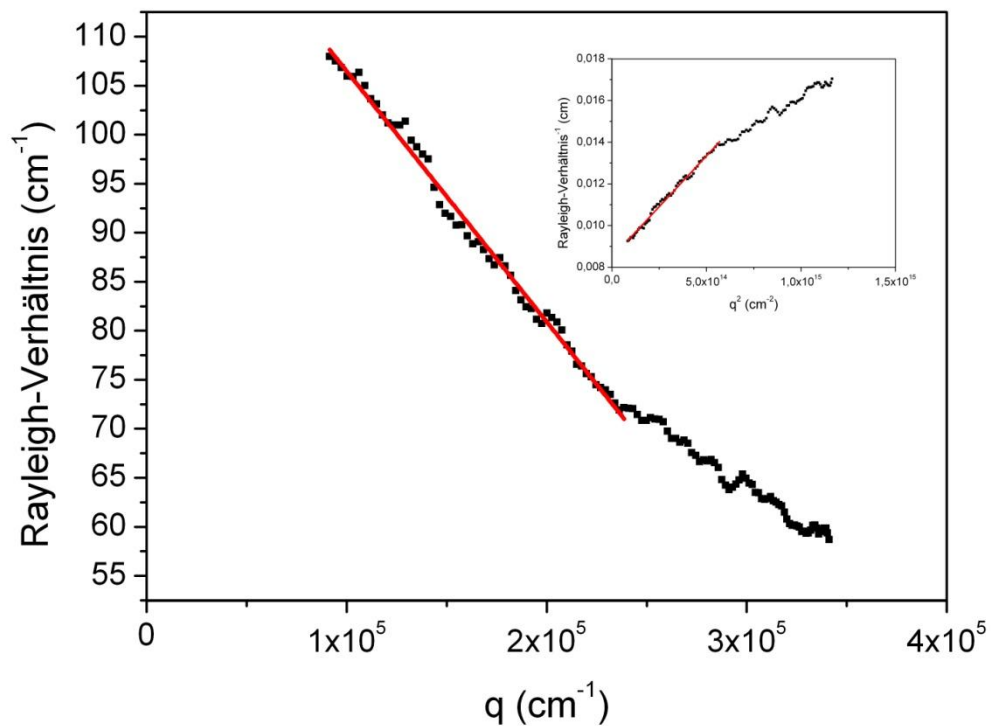


Abb.3.27 q -Abhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses für HAuCl_4 -Cluster ($c = 0,05 \text{ mg/ml}$) in PS-P2VP-Mizellen ($M = 169.000:60.000 \text{ g/mol}$, $c = 2,6 \text{ mg/ml}$) (großes Bild) und Ornstein-Zernike-Auftragung (kleines Bild).

In Abb.3.27 ist die weitgehende Linearität des Abfalls der korrigierten Streuintensität mit ansteigendem Streuvektor q sichtbar. Der lineare Fit ergibt einen Anstieg von $-2,556 (\pm 0,030) \cdot 10^{-6}$ und einen Achsenabschnitt von $132,04 (\pm 0,52) \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0,97$). Die Probe zeigt also eine deutliche Winkelabhängigkeit. Moleküle größer als $\lambda / 20$ wirken nicht mehr als Punktstreuer, sondern weisen mehrere Streuzentren

auf, deren Streustrahlung destruktiv interferiert (s. Kap. 1.7.4). Die mit HAuCl_4 beladenen Mizellen weisen nach den Dynamik-Messungen einen hydrodynamischen Radius auf, der deutlich über dem durch die Wellenlänge von 532 nm ($\lambda / 20 = 27$ nm) vorgegebenen Wert für die Rayleigh-Streuung liegt. Die dargestellte Winkelabhängigkeit ist also zu erwarten gewesen.

Die Ornstein-Zernike-Auftragung ergibt im Bereich bis ca. $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ eine Gerade mit dem Anstieg $9,754 (\pm 0,111) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3$ und dem Achsenabschnitt $0,008 (\pm 3,73 \cdot 10^{-5}) \text{ cm}$. Folge nach der in Kap. 1.7.2 erwähnten Ornstein-Zernike-Gleichung ist eine Korrelationslänge von 34,9 nm, die im Bereich des halben gemessenen hydrodynamischen Radius ($R_H = 85 \text{ nm}$) liegt. Üblicherweise sollten beide Parameter ungefähr gleich groß sein. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eventuell die Ornstein-Zernike-Theorie nicht auf die Probe anwendbar ist. Die starke Abweichung könnte außerdem der Hypothese einer Kugelform widersprechen.

Eine zweite Messung mit $c(\text{AuCl}_3) = 0,1 \text{ mg/ml}$ (entspricht einem Ladeparameter von 0,04) und $c(\text{PS-P2VP}) = 3 \text{ mg/ml}$ ergab folgende q -Abhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses (Abb.3.28).

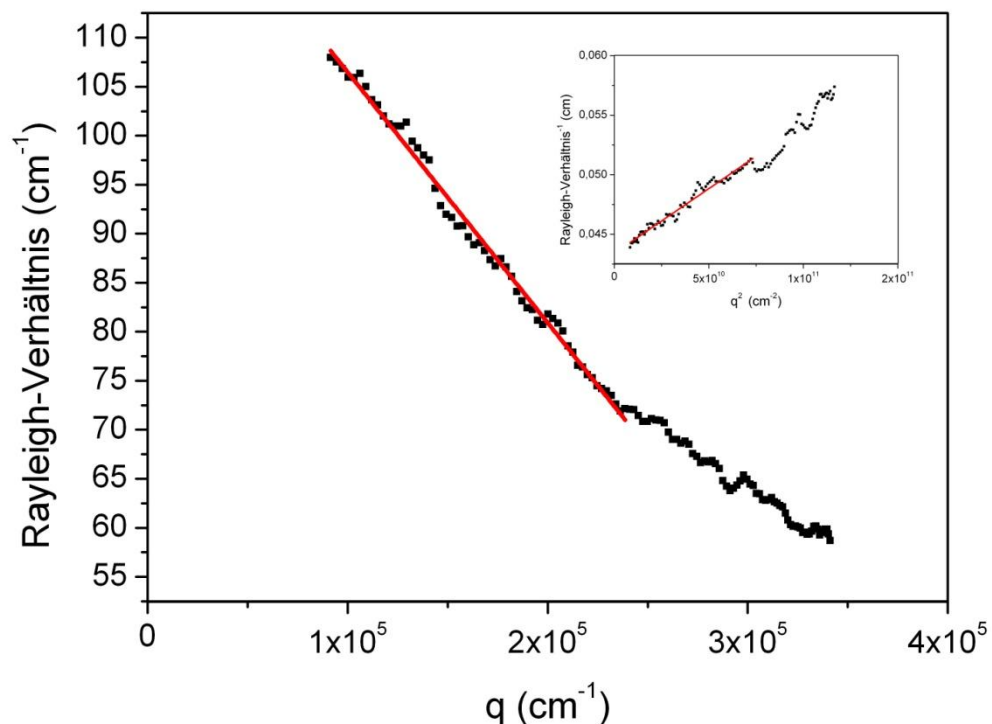


Abb.3.28 q -Abhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses für HAuCl_4 -Cluster ($c = 0,1 \text{ mg/ml}$) in PS-P2VP-Mizellen ($M = 169.000:60.000 \text{ g/mol}$) (großes Bild) und Ornstein-Zernike-Auftragung (kleines Bild).

Die korrigierte Streuintensität der Probe weist eine annähernd lineare Winkelabhängigkeit auf. Der Kurvenverlauf spricht für eine kugelförmige Struktur. Die lineare Regression ergibt einen Anstieg $m = -2 (\pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ und einen Achsenabschnitt $n = 24,8 (\pm 0,09) \text{ cm}^{-1}$ ($R^2 = 0,96$).

Resultat der Ornstein-Zernike-Auftragung (Abb.3.28, kleines Bild) ist ein Anstieg von $1,086 \cdot 10^{-13} (\pm 0,022 \cdot 10^{-13}) \text{ cm}^3$ und ein Achsenabschnitt von $0,04 (\pm 9,29 \cdot 10^{-6}) \text{ cm}$, woraus sich eine Korrelationslänge von 16,5 nm ergibt. Auch hier ist die Abweichung vom hydrodynamischen Radius ($R_H = 57 \text{ nm}$) der Probe sehr hoch und spricht ebenfalls für eine Nichtanwendbarkeit der Ornstein-Zernike-Theorie.

Allgemein bestätigen die Auftragungen die Vermutung einer Kugelform durch die weitgehend linearen Steigungen. Aufgrund der relativ großen hydrodynamischen Radien ist allerdings auch das Vorkommen von nichtsphärischen Aggregaten oder zylindrischen Mizellen möglich. Diese so genannten crew-cut-Mizellen treten besonders bei PS-P2VP-Copolymeren mit einem überproportional hohem P2VP-Anteil auf ($n(\text{PS:P2VP}) = 0,25$), wenn zudem der Goldladeparameter gering gehalten wird^[41].

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten erfolgreich Goldnanomuster in einer Größenordnung von 25-30 nm Partikeldurchmesser hergestellt werden, wobei einige Proben aufgrund der beschriebenen Fehlerquellen auch deutliche Abweichungen vom quasihexagonalen Muster zeigten.

Die Passivierung und NTA-Funktionalisierung der Goldoberflächen war in dem Maß erfolgreich, als dass das Muster bewahrt wurde, wobei sich in den Zwischenräumen Silanaggregate gebildet haben, die mit Ultraschallbehandlung im Großen entfernt werden konnten.

Die Beschichtung mit Silicatein zerstörte teilweise die Muster, wohingegen die Biosilica-Kristallisation eine vielfältige Beschichtung mit kleineren Sphären um die Goldpartikel herum ergab, auch wenn keine direkten Biosilica-Muster erzielt werden konnten.

Die Biotitania-Kristallisation war nur zu einem gewissen Teil erfolgreich. Es war zwar eine dichte Belegung der Oberfläche gegeben, allerdings haben sich keine TiO_2 -Muster gebildet. Lediglich die Ausbildung amorpher Aggregate war zu sehen.

Der Versuch das Verfahren der Block Copolymer Micelle Nanolithography auf die Bildung von Bismutnanomustern zu übertragen, war hingegen erfolgreich. Allerdings muss das Verfahren noch hinreichend optimiert werden, da nur ein kleiner Teil der Substratoberfläche verwendbar war und z.T. zusätzliche Partikel das Muster störten. Dann wäre ein Einsatz bei der Synthese von halbleitenden Nanowires auch möglich. Die Darstellung der AuBi-Core/Shell-Nanopartikel scheiterte allerdings, vermutlich aufgrund der Reinheit des dargestellten Bismut-Precursors.

Die Lichtstreuungsmessungen ergaben eine klare Zunahme der Polydispersität des hydrodynamischen Radius der Mizellen mit zunehmender Gold(III)-chlorid-Konzentration, aber gleichzeitig auch das Auftreten von ungewöhnlich großen Mizellen bei niedrigen Konzentrationen wahrscheinlich aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen den protonierten Pyridineinheiten.

Die winkelabhängigen Messungen bestätigten die Annahme einer Kugelform der untersuchten Mizellen, auch wenn große Abstände zwischen den Korrelationslängen

und hydrodynamischen Radien Zweifel ob des Vorhandenseins von nichtsphärischen Formen aufkommen lassen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Quasihexagonales Goldnanomuster.....	1
Abbildung 1.2: Schema der Goldpartikelfunktionalisierung und Biosilicaabscheidung.....	2
Abbildung 1.3: Schema des Wachstums der aus dem Bismut-Precursor entstandenen Bismut-Nanopartikel (grau) auf Goldnanomustern. Entscheidend für die Stabilisierung der Bismut-Nanopartikel ist die Anwesenheit des Copolymers PHD-co-PVP.....	3
Abbildung 1.4: AFM-Aufnahme eines quasihexagonalen Goldnanomusters.....	4
Abbildung 1.5: Schema der Block Copolymer Micelle Nanolithography.....	5
Abbildung 1.6: Struktur des NTA.....	7
Abbildung 1.7: Struktur eines Ni ²⁺ -NTA-Komplexes, der über eine Thiolmodifikation an den Goldpartikel bindet und über Ni ²⁺ an den His-Tag eines Biomoleküls	7
Abbildung 1.8: Schema der Biomolekülpräsentation an der Goldpartikeloberfläche ^[11]	8
Abbildung 1.9: Schema eines biofunktionalisierten Goldpartikelsubstrates in Kontakt mit einer Zellmembran (links) und eine SEM-Aufnahme einer Zelle, die an dem Goldsubstrat haftet (rechts) ^[12]	9
Abbildung 1.10: Elastische Agarosekugeln mit gebundenen Biotin-Molekülen auf Streptavidin-funktionalisierten Goldnanopartikeloberflächen ^[13]	10
Abbildung 1.11: SEM-Aufnahme von Si-Nanodrähten ^[15]	11
Abbildung 1.12: SEM-Aufnahme von Si-Nanodrähten auf Borsilicatglas bei 350°C nach 5 min (b) und nach 15 min (a) Wachstum ^[16]	11
Abbildung 1.13: SEM-Aufnahme der Kieselalge <i>Coscinodiscus walesii</i> ^[18]	12
Abbildung 1.14: Spheraster des Hornkieselschwammes <i>Geodia cydonium</i> ^[21]	13
Abbildung 1.15: Prinzip der Hydrolysereaktion des Silicateins mit TEOS als Substrat ...	14
Abbildung 1.16: UV/Vis-Spektrum einer reinen PVP-Lösung in DMF (a), dem BiCl ₃ ³⁺ -PVP-Komplex mit einem Ladeparameter (n(BiCl ₃) : n(PVP)) von 0,2 (b) und der nach Reduktion resultierenden Bismutnanopartikel (c) ^[29]	16
Abbildung 1.17: Schema des SLS-Wachstums an Bismut-Nanopartikeln ^[26]	17
Abbildung 1.18: Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)-Aufnahme von CdS-Nanodrähten mit einem Durchmesser von 7.8 nm (± 1,2 nm) ^[29]	18
Abbildung 1.19: Aufbau des Rasterkraftmikroskops ^[33]	19
Abbildung 1.20: Intensitätsfluktuationen mit der Zeit bei einem DLS-Experiment ^[36]	26

Abbildung 1.21: Exponentieller Abfall der zeitlich gemittelten korrelierten Streuintensitäten mit zunehmendem Zeitintervall τ bei monodispersen Proben ^[36]	27
Abbildung 1.22: Schema des Lichtstreuexperimentes. An der Probe gestreutes Licht wird im Winkel Θ vom Detektor erfasst. Die Intensität gibt Aufschluss über Form und Größe des Objekts	28
Abbildung 1.23: Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung für einen Punktstreuer mit $d < \lambda/20$ (gestrichelte Linie) und einen sphärischen Partikel der Größe $\lambda/20 < d < \lambda/2$ (durchgezogene Linie) ^[39]	29
Abbildung 2.1: Silan.....	33
Abbildung 2.2: Alkanthiol mit NTA-Terminus.....	33
Abbildung 3.1: Goldnanomuster 1	37
Abbildung 3.2: Goldnanomuster 2	38
Abbildung 3.3: Goldnanomuster 3	38
Abbildung 3.4: Goldnanomuster 4	39
Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Höhentopographie vom Spitzendurchmesser. Da die Spitze aufgrund ihres endlichen Durchmessers spitzen Kanten nicht folgen kann, stellt das erhaltene Bild (rote Linie) eine Überlagerung zwischen Spitze und Probe dar ^[33]	39
Abbildung 3.6: Musterabweichung 1	40
Abbildung 3.7: Musterabweichung 2	41
Abbildung 3.8: Musterabweichung 3 (Höhen- und Phasenbild).....	42
Abbildung 3.9: Goldnanomuster nach Passivierung mit Silan und NTA-Zugabe.....	43
Abbildung 3.10: Goldnanomuster nach Passivierung, NTA-Zugabe und Ultraschallbehandlung	44
Abbildung 3.11: Höhen- und Phasenbild einer Probe von Goldnanomustern nach Passivierung mit Silan, Ultraschallbehandlung, NTA-Zugabe und erneuter Ultraschallbehandlung	45
Abbildung 3.12: Höhen- und Phasenbild einer Silicatein-Kristallisation auf Goldnanomustern.....	46
Abbildung 3.13: Zoom in Höhen- und Phasenbild	47
Abbildung 3.14: AFM-Höhen- und Potentialbild von Biosilica auf Goldnanomustern.....	48
Abbildung 3.15: SEM-Aufnahme von Biosilica auf einer Goldoberfläche ^[1]	49
Abbildung 3.16: AFM-Höhen- und Phasenbild von Biotitania auf Goldnanomustern.....	50

Abbildung 3.17: Höhen- und Phasenbild von BiCl_3 -beladenen Mizellen	51
Abbildung 3.18: Bismut-Nanopartikel nach Plasmareinigung	52
Abbildung 3.19: ^1H -NMR-Spektrum der gemessenen Substanz in d^8 -Toluol (300 MHz)	53
Abbildung 3.20: CONTIN-Fits der Autokorrelationsfunktionen für PS-P2VP-Mizellen ($M = 164.000:46.700$ g/mol, $c = 5$ mg/ml) mit 0 mg/ml (schwarz), 0,25 mg/ml (grün) und 0,49 mg/ml (rot) Konzentration an AuCl_3	55
Abbildung 3.21: UV/Vis-Spektrum von PI-PS/PS-P2VP/ Au^0 -Mizellen (I-IV) und PS- P2VP/ $\text{Au}^{0[42]}$	56
Abbildung 3.22: AFM-Höhenbild von PS-P2VP-Blockcopolymerfilmen ($M =$ $49.500:14.800$ g/mol, $c = 0,87$ mg/ml) vor (a) und nach Zugabe von HAuCl_4 (b) ^[15]	57
Abbildung 3.23: AFM-Höhenbild eines Übertrages von PS-P2VP-Mizellen in Toluol (c $= 4,1$ mg/ml)	57
Abbildung 3.24: Mizellengröße in Abhängigkeit von der Gold(III)- chloridkonzentration (logarithmische Auftragung der Konzentration)	59
Abbildung 3.25: Mizellengröße in Abhängigkeit des Ladeparameters ($c(\text{P2VP})/c(\text{AuCl}_3)$).....	59
Abbildung 3.26: Vorstellung des Mizellenverhaltens bei Zugabe der Goldlösung.....	60
Abbildung 3.27: q -Abhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses für HAuCl_4 -Cluster ($c =$ $0,05$ mg/ml) in PS-P2VP-Mizellen ($M = 169.000:60.000$ g/mol, $c = 2,6$ mg/ml) (großes Bild) und Ornstein-Zernike-Auftragung (kleines Bild).....	61
Abbildung 3.28: q -Abhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses für HAuCl_4 -Cluster ($c =$ $0,1$ mg/ml) in PS-P2VP-Mizellen ($M = 169.000:60.000$ g/mol) (großes Bild) und Ornstein-Zernike-Auftragung (kleines Bild)	62

Danksagungen

In erster Linie bedanke ich mich bei meinem Projektleiter Rüdiger Berger für die Unterstützung und bei Nawaz Tahir für die Durchführung der Kristallisationen.

Desweiteren gilt mein Dank Prof. Wolfgang Tremel und Prof. Hans-Jürgen Butt für die Möglichkeit bei Ihnen meine Diplomarbeit zu bestreiten, Prof. Werner Steffen für die Unterstützung bei der Lichtstreuung, Jürgen Thiel für die Darstellung der Blockcopolymeren sowie meinen Kollegen im Arbeitskreis Butt.

Literaturverzeichnis

- [1] M.N. Tahir et al., *Chem. Commun.* **2004**, 2848-2849.
- [2] S. Mössmer, J.P. Spatz, M. Möller, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4791-4798.
- [3] R. Glass, M. Möller, J. P. Spatz, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1153–1160.
- [4] T. Lohmueller, E. Bock, J. P. Spatz, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2297–2302.
- [5] M. Aizawa, J.M. Buriak, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5090-5101.
- [6] Y. Liu et al., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5767–5772.
- [7] P. Xu et al., *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *119*, 249–253.
- [8] W.-J. Shin et al., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7322–7325.
- [9] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18-52.
- [10] J.F. Hainfeld et al., *J. Struct. Biol.* **1999**, *127*, 185–198.
- [11] T. Wolfram, F. Belz, T. Schoen, J. P. Spatz, *Biointerphases* **2007**, *2*, 44-48.
- [12] B. Geiger, J.P. Spatz, A.D. Bershadsky, *Nature reviews. Molecular cell biology* **2009**, *10*, 21-33.
- [13] C. Selhuber et al., *Nano Lett.* **2006**, *6*, 267-270.
- [14] Shriver & Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford, 2006.
- [15] J.Q. Lu, S.S. Yi, *Langmuir* **2006**, *22*, 3951-3954.
- [16] B.N. Mbenkum et al., *ACS Nano* **2010**, *4*, 1805-1812.
- [17] M. Sumper, N. Kröger, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2059-2065.
- [18] L. De Stefano et al., *Superlattice Microstruct.* **2009**, *46*, 84-89.
- [19] M. Sumper, E. Brunner, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1187 – 1194.
- [20] M. Sumper, N. Kröger, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2059-2065.
- [21] H.C. Schröder et al., *Nat. Prod. Rep.* **2008**, *25*, 455–474.
- [22] T. Lohmüller, *Dissertation Universität Freiburg* **2006**, Rolle der Lysosomalen Protease Cathepsin L bei Experimentell-Induzierter Epidermaler Karzinogenese
- [23] M.N. Tahir et al., *Soft Matter* **2009**, *5*, 3657–3662.
- [24] P. Zamora et al., *Bioelectrochemistry* **2009**, *76*, 100–106.
- [25] M.M. Tomczak et al., *Biochem. Soc. T.* **2007**, *35*, 512-515.
- [26] J.Sun, W.E. Buhro, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3259-3262.
- [27] Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2008**, *4*, 1698–1702.
- [28] E.E. Foos et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7114-7115.
- [29] Y.W. Wang, B.H. Hong, K.S. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7067-7072.

- [30] F.W. Wang, W.E. Buhro, *Small* **2010**, x, 1–9.
- [31] J.W. Grebinski et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9745-9751.
- [32] F. Wang et al., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7511-7521.
- [33] F. Lottspeich, J.W. Engels, *Bioanalytik*, 2. Aufl., Spektrum, München 2006.
- [34] R. Winter, F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart 1998.
- [35] K.E. van Holde, W.C. Johnson, P.S. Ho, *Principles of Physical Biochemistry: International Edition*, 2. Aufl., Pearson Education, Upper Saddle River 2005.
- [36] W. Schärftl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, 1. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg 2007.
- [37] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim 2005, 249-254.
- [38] http://www.analytik-news.de/Fachartikel/Volltext/GPC_SEC27.pdf, 31.05.10, 16:49
- [39] T.-A. Storz, *Dissertation TU München* **2001**, Statische und dynamische Lichtstreuung an Lösungen von Aktinfilamenten.
- [40] C.J. Carnalt et al., *Inorganic Syntheses* **1997**, *31*, 98-101.
- [41] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, Hoboken 1983.
- [42] C. Mantzaridis, S. Pispas, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1793–1797.
- [43] S. Mössmer, J.P. Spatz, M. Möller, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4791-4798.
- [44] <http://www.bphys.uni-linz.ac.at/bioph/download/BioNano-Praktikum.pdf>
- [45] T. Kanaya et al., *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 137-142.
- [46] N. Ostrowsky, D. Sornette, P. Parker, E.R. Pike, *Optica Acta* **1981**, *28*, 1059.
- [47] S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 213-227.
- [48] S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 229-242.