



**Nanohybridmaterialien  
für optoelektronische Anwendungen**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels  
eines

Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

angenommene  
Dissertation

von Frau Rebecca Horeis,  
geboren am 03.09.1982 in Varel

Oldenburg, Juni 2016

Gutachterin: Prof. Dr. Katharina Al-Shamery

Zweitgutachter: Prof. Dr. R. Beckhaus

Tag der Disputation: 24.05.2016

## **Kurzzusammenfassung**

Eindimensionale organische Nanomaterialien sind aufgrund ihrer einzigartigen optischen und wellenleitenden Eigenschaften vielversprechende Komponenten für miniaturisierte optoelektronische Bauteile. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher mit Hilfe des Templatbenetzungsverfahrens neuartige Nanofasern aus niedermolekularen organischen Verbindungen hergestellt und mittels Elektronenmikroskopie bzw. UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Dieses Herstellungsverfahren ermöglicht die Nanostrukturierung einer Vielzahl von Verbindungen, deren Gestalt durch die Form der Templatporen maßgeschneidert werden kann. Dabei zeigte sich, dass zunächst die Art der Templatbenetzung von entscheidender Bedeutung ist. Erfolgte diese mit Schmelzen, konnten organische Nanofasern mit guter Qualität aus Rubicen, Cumarin 6 und verschiedenen Diaminoterephthalaten erhalten werden, bei denen häufig anhand von Fluoreszenzspektren J-Aggregate identifiziert werden konnten. Wurden die Template dagegen mit gesättigten Lösungen benetzt, entstanden in nahezu allen Fällen stark verklebte, nicht separierbare Nanostrukturen. Um diese Wellenleiter anschließend in ultrakompakte optoelektronische Bauteile integrieren zu können, ist es notwendig, ihre Wechselwirkungen mit plasmonischen Systemen, die die Vorzüge der Photonik mit der Elektronik vereinen, näher zu untersuchen und zu verstehen. Die Auswahl der organischen Verbindungen, die für die Templatbenetzung einen definierten Schmelzpunkt besitzen und wasserunlöslich bzw. laugenbeständig sein müssen, erfolgte daher auch aufgrund ihrer optischen Eigenschaften. Diese sollten eine Kopplung mit plasmonischen Systemen ermöglichen, so dass die Nanofasern als supramolekulare plasmonische Verbindungselemente genutzt werden können. Diese Anforderungen wurden in besonderem Maße von Derivaten der Diaminoterephthalate erfüllt, wobei im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, dass Nanofasern aus DAT-3, die sich auf einem dünnen Goldfilm befinden, als hybrider Wellenleiter agieren können. Allerdings zeigte sich dabei auch, dass das Verhältnis von koppelnden Oberflächenplasmonen und solchen, die am Nanofaserende gestreut werden, deutlich verbessert werden muss. Ein möglicher Ansatz, um dieses Ziel zu erreichen, könnte die Integration von metallischen Nanopartikeln in das System sein, die eine lokale Kopplung ohne Streuung ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit bereits verschiedene Synthesewege zur Anbindung von Gold- und Silbernanopartikeln an die DAT-3-Nanofasern getestet.

## Abstract

One-dimensional organic nanomaterials are promising building-blocks for miniaturized optoelectronic devices because of their unique optical and waveguiding properties. Within the scope of the present thesis, therefore, novel nanofibers were prepared from low molecular weight organic compounds using the template wetting technique and characterized by electron microscopy or UV/Vis- and fluorescence spectroscopy. This preparation method enables the nanostructuring of a variety of compounds, whose shape can be tailored by the mold of the template pores. It was found that initially the type of template wetting is of vital importance. In case it was done with melts, organic nanofibers with good quality from rubicene, coumarin 6 and several diaminoterephthalates could be obtained, which could often be identified as J-aggregates. In contrast, when the templates were wetted by saturated solutions, in almost all cases strongly sticking, non-separable nanostructures emerged. In order to integrate these waveguides into ultra compact optoelectronic devices, it is necessary to closely investigate and understand their interactions with plasmonic systems that combine the advantages of photonics and electronics. The choice of organic compounds, which should have a defined melting point and must be water-insoluble or rather alkali-resistant, therefore was also affected by their optical properties. They should allow coupling with plasmonic systems, so that the nanofibers can be used as supramolecular plasmonic interconnects. These requirements have been fulfilled in this thesis particularly from derivatives of the diaminoterephthalates, as it could be shown that nanofibers from DAT-3, located on a thin gold film, can act as hybrid waveguides. However, it is apparent that the ratio of coupling surface plasmons and those scattered at the end of the nanofiber, must be significantly improved. One possible approach to achieve this goal could be the integration of metallic nanoparticles into the system that allow a local coupling without scattering. For this purpose, different synthesis routes to connect gold- and silvernanoparticles to DAT-3-nanofibers were tested in this study.

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2011 bis März 2016 in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I von Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt dabei Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery für die Bereitstellung des interessanten Themas und die fortwährende fachliche Unterstützung.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Prof. Dr. Jens Christoffers möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der verwendeten Basisverbindungen bedanken.

Der Arbeitsgruppe Molekulare Nanowissenschaften der Universität Paris, insbesondere Herrn Benoit Rogez, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die gelungene Kooperation.

Herrn Dr. Erhard Rhiel, Frau Renate Kort und Frau Edith Kieselhorst aus der Abteilung Elektronenmikroskopie danke ich für die Einführung in die REM und TEM, sowie für die Hilfe bei der HR-TEM und EDX. Für die Unterstützung bei den optischen Untersuchungen danke ich Herrn Dr. Carsten Dosche, Frau Barbara Schroeter-Schuller und Frau Lena Freimuth. Bei der Arbeitsgruppe Wickleder, im Besonderen bei Frau Dr. Christina Zitzer, bedanke ich mich für die Durchführung der thermischen Analysen und XRPD-Messungen. Darüber hinaus gilt mein Dank Frau Dr. Martina Würdemann für die Unterstützung bei Arbeiten mit DBE und Dr. Marc Schmidtman für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I bedanke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Sie waren bei jeglicher Art von Problem ansprechbar und äußerst hilfsbereit. Besonderer Dank gilt dabei auch Frau Sonja Marz, die im Rahmen ihrer Masterarbeit wertvolle Beiträge zu dieser Dissertation geleistet hat.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders meinem Freund Mark für die seelische und moralische Unterstützung in den vergangenen Jahren, sowie für die starken Nerven. Danke!

## Abkürzungen und Symbole

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop ( <i>atomic force microscope</i> )
BMBA	4-(Bromomethyl)benzaldehyd
bPEI	verzweigtes ( <i>branched</i> ) Polyethylenimin
CLSM	konfokales Laserrastermikroskop ( <i>confocal laser scanning microscope</i> )
DAT-1	Dioctyl 2,5-Bis(phenylamino)terephthalat
DAT-2	Diethyl 2,5-Bis(4-iodphenylamino)terephthalat
DAT-3	Diethyl 2,5-Bis(phenylamino)terephthalat
DAT-A	2,5-Bis(phenylamino)terephthalaldehyd
DBE	1,2-Dibromethan
DCM	Dichlormethan
DIDCPF <sub>6</sub>	1-Butyl-2-[5-(1-butyl-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidene)-3-chloro-penta-1,3-dienyl]-3,3-dimethyl-3H-indolium hexafluorophosphate
DPBS	Phosphatgepufferte Salzlösung ( <i>Dulbecco's phosphate buffered saline</i> )
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
DTA	Differenzthermoanalyse
DTCI	3,3'-Diethylthiacarbocyaniniodid
DTDCI	3,3'-Diethylthiadibocarbocyaniniodid
DTG	differenzierte Thermogravimetrie
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>electron energy loss spectroscopy</i> )
FDTD	Finite-Differenzen-Methode ( <i>finite difference time-domain</i> )
HR-TEM	hochauflösendes TEM ( <i>high resolution</i> )
IC	innere Umwandlung ( <i>internal conversion</i> )
IR	Infrarot
ISC	Interkombination ( <i>intersystem crossing</i> )
MES	2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure

MO	Molekülorbital
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
NIR	nahes Infrarot
p4P	p-Quaterphenylen
p6P	p-Hexaphenylen
PEG	Polyethylenglycol
POT- <i>co</i> -DOT	Poly(3-octylthiophene-2,5-diyl- <i>co</i> -3-decyloxythiophene-2,5-diyl)
PTCDI	Perylentetracarboxyldiimid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SPP	Oberflächenplasmonpolariton ( <i>surface plasmon polariton</i> )
SQIII	Squarylium Dye III; 1,3-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-2,4-dihydroxycyclobutenediylum dihydroxide, bis(inner salt)
SQOH	1,3-Bis[4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl]-2,4-dihydroxy-cyclobutenediylum bis(inner salt)
SR	Schwingungsrelaxation
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop ( <i>scanning transmission electron microscope</i> )
STM	Rastertunnelmikroskop ( <i>scanning tunneling microscope</i> )
TBF	Tetrabenzofluoren
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UHV	Ultrahochvakuum
UV/Vis	ultraviolette und sichtbares Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie ( <i>X-ray powder diffraction</i> )
[ <i>Q</i> ]	Konzentration des <i>Quenchers</i>
<i>A</i>	Fläche
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, Konzentration
<i>D</i>	Coulomb-Wechselwirkungsenergie
<i>d</i>	Anstand zwischen zwei Netzebenen

$e$	Elementarladung
$E$	Energie
$F$	Fluoreszenzintensität eines Fluorophors
$h$	Planck-Konstante
$I_{12}$	Resonanzwechselwirkung
$K$	Stern-Volmer-Konstante
$l$	Länge
$m$	Masse
$M$	Multiplizität
$n$	Brechungsindex, Anzahl
$\emptyset$	Durchmesser
$r_{12}$	Abstand zweier Moleküle
$S$	Gesamtspin, Spreitungparameter
$S_x$	Singulett-Zustände ( $x = 0, 1, 2 \dots$ )
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$T_x$	Triplet-Zustände ( $x = 0, 1, 2 \dots$ )
$U_0$	Beschleunigungsspannung eines Elektronenmikroskops
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\alpha$	halber objektseitiger Öffnungswinkel einer Linse
$\gamma$	spezifische Oberflächenenergie, Oberflächenspannung
$\delta$	Auflösungsgrenze
$\Delta_D$	Davydov-Aufspaltung
$\Theta$	Braggwinkel
$\vartheta$	Kontaktwinkel zwischen Substratoberfläche und Flüssigkeit
$\theta$	Winkel zwischen zwei Monomerachsen
$\lambda$	Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung
$\mu$	Übergangdipolmoment
$\nu$	Frequenz
$v$	Geschwindigkeit
$\Phi$	Wellenfunktion eines Dimers
$\varphi$	Wellenfunktion eines Monomers
$\Delta$	Gangunterschied

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	1
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	5
2.1 Methoden zur Charakterisierung.....	5
2.1.1 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	5
2.1.2 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie.....	12
2.1.3 Konfokale Laserrastermikroskopie.....	19
2.1.4 Thermische Analyse.....	20
2.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	21
2.2 Templatgesteuerte Synthese organischer Nanofasern.....	22
2.2.1 Oberflächenenergie und Benetzung.....	22
2.2.2 Template.....	24
2.2.3 Templatbenetzungsverfahren.....	25
2.3 Herstellung von Nanohybridmaterialien.....	27
2.3.1 Kovalente Bindungen.....	28
2.3.2 Nicht-kovalente Bindungen.....	30
<b>3 Experimenteller Teil</b> .....	31
3.1 Technische Daten und Materialien.....	31
3.2 Herstellung von organischen Nanofasern und -röhren.....	38
3.3 Herstellung von Nanohybridmaterialien.....	40
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	42
4.1 Organische Nanofasern und -röhren.....	42
4.1.1 POT- <i>co</i> -DOT.....	42
4.1.2 Rubicen.....	44
4.1.3 Cumarin 6.....	46

4.1.4 Cyaninfarbstoffe.....	49
4.1.5 Squaraine.....	56
4.1.6 Diaminoterephthalate.....	62
4.2 Nanohybridmaterialien.....	81
4.2.1 Kovalente Bindungen.....	81
4.2.2 Nicht-kovalente Bindungen.....	89
4.3 Diskussion.....	96
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>104</b>
<b>6 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>107</b>
<b>7 Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>117</b>
<b>8 Anhang.....</b>	<b>121</b>
<b>9 Lebenslauf.....</b>	<b>124</b>

# 1 Einleitung

In der heutigen Zeit stellt die Nanotechnologie ein wichtiges und äußerst interessantes Forschungsgebiet dar. Der Ursprung dieser durch Miniaturisierung von Materialien und ganzen Bauteilen charakterisierten Wissenschaft geht dabei auf den amerikanischen Physiker und Nobelpreisträger R. P. Feynman zurück, der in seinem Vortrag *There's Plenty of Room at the Bottom*<sup>[1]</sup> im Jahre 1959 als erster Wissenschaftler auf die große Bedeutung und die vielversprechenden Aussichten von Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet hinwies. Obwohl Nanomaterialien bereits seit vielen Jahrhunderten verwendet werden, beispielsweise in der Herstellung von antiken Haarfärbemitteln<sup>[2]</sup> oder Goldrubinglas<sup>[3]</sup>, wurde der Begriff Nanotechnologie erst im Jahre 1974 durch den japanischen Ingenieurwissenschaftler N. Taniguchi geprägt.<sup>[4],[5]</sup> Die ausschlaggebenden Ereignisse für den endgültigen Durchbruch dieser Technologie waren dann die Erfindung des Transmissionselektronenmikroskops<sup>[6]</sup> (TEM), des Rastertunnelmikroskops<sup>[7],[8],[9]</sup> (*scanning tunneling microscope*, STM) im Jahre 1981, für das G. Binnig und H. Rohrer 1986 den Nobelpreis für Physik erhalten haben, und die anschließende Entwicklung des Rasterkraftmikroskops<sup>[10]</sup> (*atomic force microscope*, AFM).

In diesem Zusammenhang sind seit der zufälligen Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren durch S. Iijima<sup>[11],[12]</sup> eindimensionale Nanostrukturen in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen elektronischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften<sup>[13]</sup> besitzen Kohlenstoffnanoröhren ein breites Spektrum von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten<sup>[14]</sup> und konnten bereits erfolgreich in einen integrierten Schaltkreis eingebunden werden<sup>[15]</sup>. Darüber hinaus erweisen sich neben reinem Kohlenstoff auch Polymere und molekulare Systeme mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem als interessante Bausteine für die Herstellung von eindimensionalen Nanostrukturen. Derartige Nanoröhren und -fasern besitzen einzigartige elektrische, optische und optoelektronische Eigenschaften, die durch Modifikation der Molekülstrukturen den jeweiligen Anforderungen angepasst werden können. Zu den potentiellen Anwendungsmöglichkeiten zählen daher beispielsweise der Einsatz in der Energiespeicherung<sup>[16],[17],[18]</sup>, der organischen Photovoltaik<sup>[19],[20],[21]</sup> oder der Molekularelektronik<sup>[22],[23],[24]</sup>. Werden zusätzlich sphärische Nanopartikel an eindimensionale Nanostrukturen gebunden, erweitert sich das Spektrum möglicher Einsatzgebiete, so dass diese Hybridstrukturen unter anderem in der Katalyse<sup>[25],[26]</sup>, der Sensorik<sup>[27],[28]</sup>

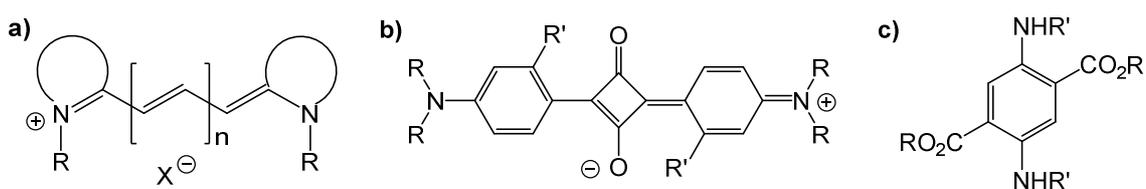
und in der Medizin<sup>[29],[30]</sup> verwendet werden können. Des Weiteren stellen organische Nanofasern aufgrund ihrer wellenleitenden Eigenschaften vielversprechende Komponenten für künftige miniaturisierte optoelektronische Bauteile dar. Die Fähigkeit, Licht zu leiten und zu manipulieren, wurde bereits bei einer Vielzahl von eindimensionalen Nanostrukturen beobachtet. Dazu zählen unter anderem solche bestehend aus p-Hexaphenylene (p6P)<sup>[31],[32]</sup>, PTCDI<sup>[33]</sup>, Thiocyanin<sup>[34]</sup> oder verschiedenen TBF-Derivaten<sup>[35]</sup>. Zusätzlich stellen Nanofasern aus p-Quaterphenylenen (p4P) potentielle Wellenleiter dar, die nach Anregung mit unpolarisiertem UV-Licht polarisiertes Licht emittieren und als Frequenzverdoppler wirken können.<sup>[36],[37]</sup>

Damit diese Wellenleiter in der Zukunft erfolgreich als Komponenten in ultrakompakten optoelektronischen Bauteilen genutzt werden können, ist es aber zunächst einmal notwendig, ihre Wechselwirkungen mit plasmonischen Systemen, die die Vorteile der Photonik und der Elektronik auf der Nanoskala verbinden können, näher zu untersuchen und zu verstehen.<sup>[38]</sup> Zu diesem Zweck scheint es naheliegend, die Kopplung zwischen Oberflächenplasmonpolaritonen<sup>[39]</sup> (*surface plasmon polaritons*, SPPs), die in der Literatur häufig kurz als Oberflächenplasmonen bezeichnet werden, und den optischen Wellenleitern detaillierter zu charakterisieren. Die Anregung der propagierenden Oberflächenplasmonen in dünnen Metallfilmen kann dabei sowohl optisch als auch elektronisch erfolgen.<sup>[40]</sup>

In den vergangenen Jahren konnte auf diesem Forschungsgebiet bereits gezeigt werden, dass die Oberflächenplasmonen eines Goldfilms, der Spalten mit einer Tiefe von 30 nm und einer Breite von 45 nm besitzt, nach Anregung mit einem Laser stark mit den J-Aggregaten eines Cyaninfarbstoffs koppeln.<sup>[41]</sup> Die beobachteten optischen Eigenschaften dieses Hybridsystems sollen dabei auf Rabi-Oszillationen<sup>[42]</sup> zwischen den Oberflächenplasmonen und den Excitonen der J-Aggregate zurückzuführen sein.<sup>[43]</sup> Ein derartiger Austausch von Energie zwischen excitonischen und plasmonischen Systemen wurde auch bei Hybridsystemen beobachtet, die aus J-Aggregaten und sternenförmigen Goldnanopartikeln bestehen.<sup>[44]</sup> Zusätzlich können Nanofasern aus Triarylaminen als Leitungen für plasmonische Energie zwischen Clustern aus Goldnanopartikeln verwendet werden.<sup>[45]</sup> Andere aktuelle Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet zeigen, dass Nanofasern aus p6P, die auf einen dünnen Goldfilm transferiert wurden, als dielektrischer SPP-Wellenleiter agieren können.<sup>[46]</sup> In Abhängigkeit vom Nanofaserquerschnitt können die durch Laserpulse angeregten Oberflächenplasmonen dabei bis zu

einer Distanz von 39  $\mu\text{m}$  entlang der Grenzfläche zwischen Faser und Goldoberfläche geleitet werden.<sup>[47]</sup> Des Weiteren wurde beschrieben, dass Oberflächenplasmonen mit Hilfe der Frequenzverdopplung in Nanofasern aus 1-Cyano-p-quaterphenylen, die sich auf einem dünnen Silberfilm befinden, angeregt werden können.<sup>[48]</sup> Durch ein nanostrukturiertes Goldsubstrat kann die Frequenzverdopplung in diesen eindimensionalen Nanostrukturen darüber hinaus noch signifikant verstärkt werden.<sup>[49]</sup>

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, neue organische Nanofasern bzw. -röhren und organisch-anorganische Nanohybridmaterialien für zukünftige optoelektronische Anwendungen zu präparieren. Für die Herstellung von eindimensionalen Nanostrukturen existiert in diesem Zusammenhang eine Vielzahl von möglichen Synthesestrategien, wobei neben der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren<sup>[50]</sup>, die meist durch Verdampfen einer Kohlenstoffquelle erfolgt, die Selbstassemblierung, das Elektrosponnen und die Zuhilfenahme von harten Templaten zu den besonders intensiv untersuchten Verfahren gehören. Unter dem Begriff Selbstassemblierung ist dabei die Selbstorganisation molekularer Verbindungen zu hochgeordneten Aggregaten zu verstehen. Aufgrund verschiedener Wechselwirkungen, wie beispielsweise  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatischer Anziehungskräfte, entstehen auf diese Weise stabile supramolekulare Nanomaterialien. Die Fähigkeit, sich spontan zu eindimensionalen Nanostrukturen zusammenlagern zu können, wurde bereits bei Oligomeren<sup>[51],[52]</sup> und verschiedenen kleineren Molekülen<sup>[53],[54]</sup> beobachtet. Die Nachteile dieser Methode sind allerdings das begrenzte Spektrum verwendbarer Basisverbindun-



**Abbildung 1-1:** Strukturformeln einiger der verwendeten Basisverbindungen: Derivate der **a)** Cyaninfarbstoffe, **b)** der Quadratsäurefarbstoffe und **c)** der Diaminoterephthalate

gen und der beschränkte Einfluss auf die Gestalt der Nanofasern und -röhren. Mit Hilfe des Elektrosponnens<sup>[55],[56]</sup> lassen sich Nanofasern mit einem ultrahohen Aspektverhältnis herstellen, die bis zu einigen Metern lang sein können. Dieses Verfahren eignet sich jedoch in erster Linie für die Synthese von Polymernanofasern, so dass auch hier die Materialauswahl begrenzt ist. Um diese Limitierungen zu umgehen, eignet sich die Verwendung von porösen Templaten, beispielsweise aus Polymeren oder Aluminiumoxid. Diese wurden erstmals von C. R. Martin verwendet, um Micro-<sup>[57]</sup> bzw.

Nanoröhren<sup>[58]</sup> aus Polymeren zu synthetisieren. Die Polymerisation erfolgte dabei unmittelbar in den Poren der Template, die sich in den jeweiligen Monomerlösungen befunden haben. Durch Variation der Polymerisationszeit war es möglich, die Dicke der Röhrenwände zu kontrollieren. Werden die zylindrischen Templatporen dagegen direkt mit Schmelzen oder Lösungen der Basisverbindungen benetzt, können nicht nur aus Polymeren<sup>[59],[60]</sup> und Copolymeren<sup>[61]</sup>, sondern auch aus niedermolekularen Substanzen<sup>[62],[63],[64]</sup> nanostrukturierte Materialien entstehen. Zusätzlich ermöglicht dieses Verfahren, die Gestalt der Nanofasern bzw. -röhren durch die Form der Templatporen gezielt maßzuschneidern. Aus diesen Gründen soll die Herstellung der organischen Nanofasern bzw. -röhren im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des Templatbenetzungsverfahrens erfolgen, wobei unter anderem Derivate der Cyanin- und Quadratsäurefarbstoffe (Squaraine), sowie der Diaminoterephthalate als Basisverbindungen verwendet werden (**Abb. 1-1**). Die Auswahl dieser Farbstoffe erfolgte dabei vor allem aufgrund ihrer optischen Eigenschaften, die eine Kopplung mit plasmonischen Systemen ermöglichen sollten, so dass die Nanofasern als supramolekulare plasmonische Verbindungselemente genutzt werden können. Die anschließende Präparation von Nanohybridstrukturen, bestehend aus organischen Nanofasern und metallischen Nanopartikeln, soll, in Anlehnung an die Literatur<sup>[65],[66]</sup>, unter Nutzung von kovalenten und nicht-kovalenten Wechselwirkungen durchgeführt werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Methoden zur Charakterisierung

#### 2.1.1 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Für die Wissenschaft ist die Elektronenmikroskopie eine der wichtigsten Erfindungen des 20. Jahrhunderts. Bereits im Jahre 1933 konstruierte E. Ruska das erste Transmissionselektronenmikroskop (TEM), für das er 1986 den Nobelpreis für Physik erhielt. Zusammen mit B. von Borries baute er 1939 das erste kommerzielle TEM bei Siemens & Halske in Berlin.<sup>[67],[68],[69]</sup> Die ersten theoretischen Betrachtungen zur Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden 1927 von H. Stintzing in einem deutschen Patent veröffentlicht und 1935 von M. Knoll bewiesen. 1938 baute M. von Ardenne das erste Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM, *scanning transmission electron microscope*) und 1942 wurde das erste dem heutigen ähnelnde REM von Zworykin et al. konstruiert. Die folgenden intensiven Arbeiten von C. W. Oatley et al. führten dann zur kommerziellen Vermarktung des *Stereoscan I* durch Cambridge Instruments im Jahre 1965. Die Entwicklung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) begann im Jahre 1951 mit der von R. Castaing konstruierten Elektronenmikrosonde, die auf Röntgenmikroanalyse basierte.<sup>[67],[70],[71]</sup>

- *Aufbau des Elektronenmikroskops*

Die beiden grundlegenden Elektronenmikroskope, das REM und das TEM, bestehen im Wesentlichen aus einer unter Vakuum stehenden Säule, in der sich eine Elektronenkanone, elektromagnetische Linsen, elektromagnetische Ablenkspulen, Aperturblenden, ein Probenhalter und verschiedene Detektoren befinden. Die Elektronenkanone besteht aus einer Anode, einem Wehnelt-Zylinder und einer Kathode, bei der es sich meist um eine Wolfram-Haarnadelektrode mit einem Durchmesser von etwa 0.1 mm handelt. Nach Glühemission aus der Spitze des Wolframfadens werden die Elektronen von der Anode angezogen und durch den Wehnelt-Zylinder, der abstoßend auf die Elektronen wirkt, vor der Anode im *Crossover* gebündelt, bevor sie in der Mikroskopsäule durch die elektromagnetischen Linsen gesteuert werden. Typische Beschleunigungsspannungen liegen in der TEM zwischen 60 kV und 400 kV und in der REM zwischen 5 kV und 30 kV. Andere, in der Elektronenmikroskopie gebräuchliche Kathoden sind die LaB<sub>6</sub>-Kristallelektrode und die Feldemissionskathode. In **Abb. 2-1** ist der schematische Auf-

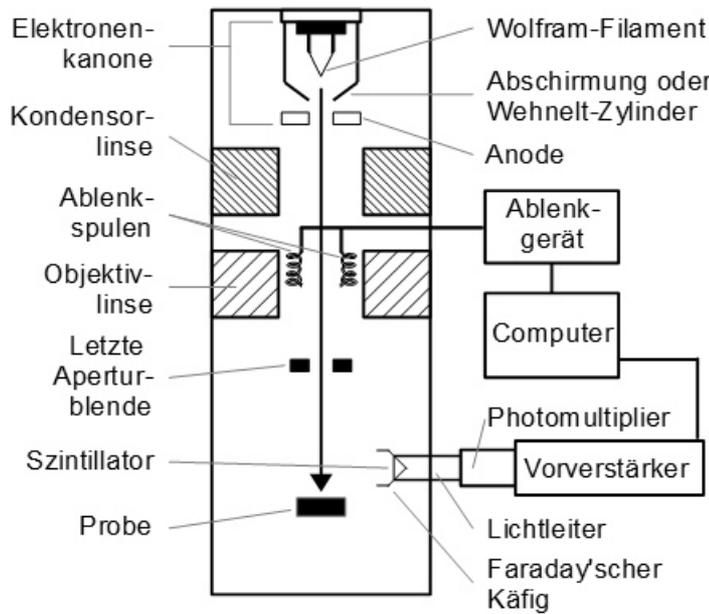


Abbildung 2-1: Aufbau eines REMs (nach [67])

bau eines REMs dargestellt. Der von der Elektronenkanone erzeugte Elektronenstrahl wird zur Anode hin beschleunigt, mit Hilfe der Kondensorlinsen gebündelt und durch die Objektivlinsen als Punkt mit einem Durchmesser von 5 - 10 nm auf der Probe fokussiert. Ablenkspulen, die sich in der Objektivlinse befinden, erzeugen ein Magnetfeld, das den Elektronenstrahl rasterartig über die

Probe fahren lässt. Die durch den Elektronenstrahl erzeugten Signale können dann von Detektoren, die sich seitlich von der Probe befinden, aufgefangen und umgewandelt werden.<sup>[67],[72]</sup> Für die detaillierte Betrachtung des Aufbaus und der Funktionsweise eines TEMs soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden.<sup>[73],[74]</sup>

- Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie

Trifft ein gebündelter Elektronenstrahl auf eine feste Probe, kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen (Abb. 2-2). Die Elektronen, die die Probe durchdringen, können unelastisch oder elastisch gestreut werden. In der TEM dienen diese Elektronen zur Bildgebung, wobei die unelastisch gestreuten Elektronen ebenfalls in der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zur Anwendung kommen. Für die REM sind Sekundär- und rückgestreute Elektronen besonders wichtig. Diese entstehen, wenn ein schwach gebundenes Elektron durch den Primärelektronenstrahl herausgeschlagen wird (Sekundärelektron) oder

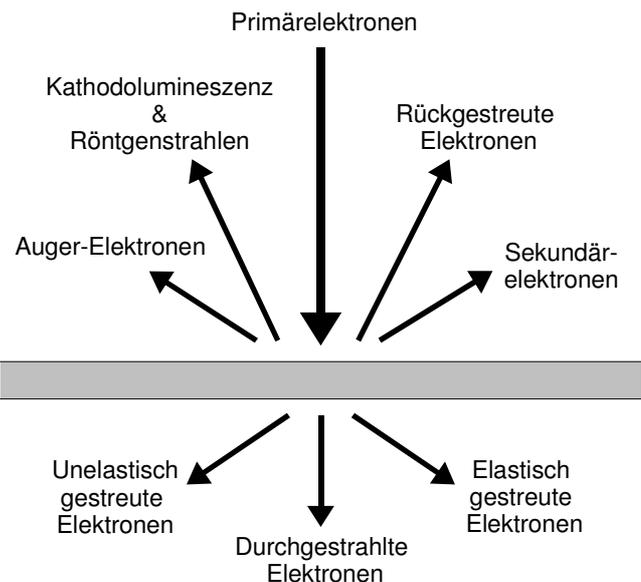
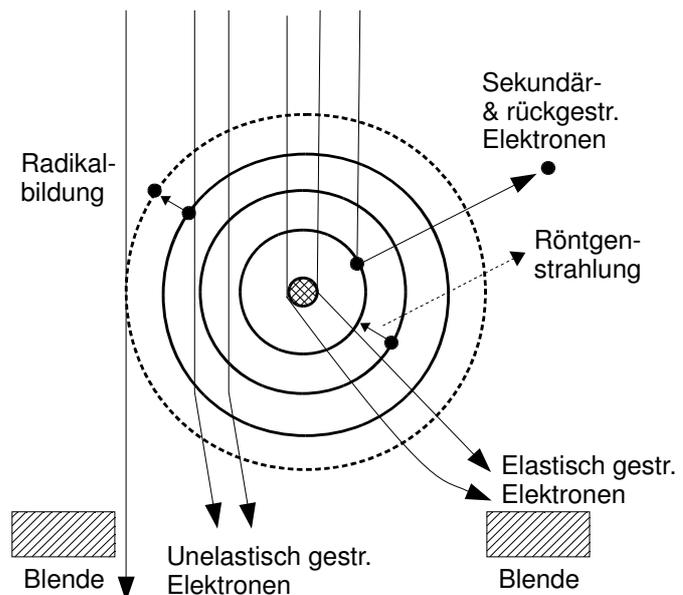


Abbildung 2-2: Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie (nach [72])

ein Primärelektron die Probe nach mehrmaliger elastischer Streuung wieder verlässt (rückgestreutes Elektron). Wird dagegen ein Elektron aus einer tieferen Schale durch ein einfallendes Elektron herausgeschlagen, kann dieser Platz durch ein Elektron der äußeren Schale wieder besetzt werden. Die dabei freigesetzte Energie kann entweder auf ein schwach gebundenes Elektron übertragen werden, das das Atom als Auger-Elektron verlässt (Auger-Elektronenspektroskopie, AES), oder in Form von Photonen freigesetzt werden. Dabei wird zwischen charakteristischer Röntgenstrahlung, die in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie zum Einsatz kommt, und Kathodolumineszenz, die ebenfalls der Strukturanalyse dienen kann, unterschieden.<sup>[67],[72],[75]</sup>

- *Bild- und Kontrastentstehung*

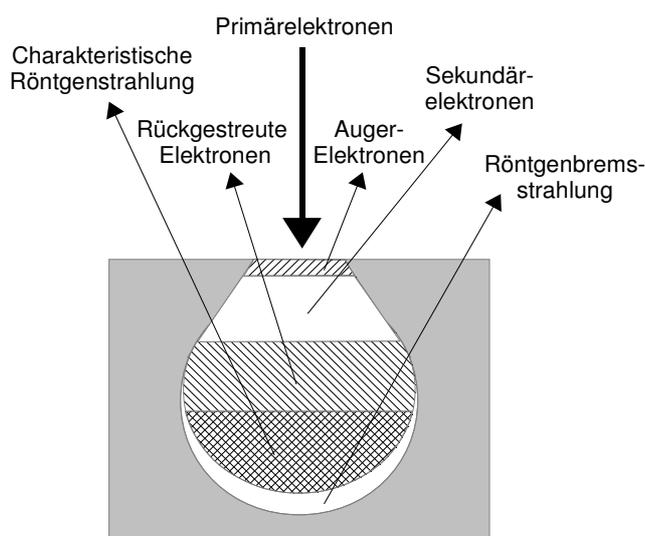
In der TEM dienen die Elektronen, die die Probe durchdringen, zur Bildgebung. Elastisch gestreute Elektronen entstehen durch Wechselwirkung mit den Atomkernen der Probe, wobei diese wenig Energie verlieren und in einem großen Winkel von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt werden. Wechselwirken die Strahlelektronen dagegen mit den Elektronen der Probe, kommt es zu unelastischer Streuung, wobei die Elektronen nur wenig aus ihrer Bahn abgelenkt werden und Energie auf die Stoßpartner übertragen (**Abb. 2-3**). Elastisch gestreute Elektronen tragen in der TEM zum Streuabsorptions- und zum Beugungskontrast bei, unelastisch gestreute zum Phasenkontrast. Der Streuabsorptionskontrast ist dabei für amorphe Proben besonders wichtig. In der standardmäßigen Hellfeld-Abbildung des TEMs werden die elastisch gestreuten Elektronen durch eine Aperturblende aus dem Strahlengang entfernt, so dass nur die direkt durchgehenden und unelastisch gestreuten Elektronen zum Bild beitragen. Dickere und stärker streuende Stellen der Probe (z. B. solche mit Atomen höherer Ordnungszahl) erscheinen somit dunkler. In der Dunkel-feld-Abbildung werden dagegen nur die elastisch gestreuten Elektronen zur Abbildung ver-



**Abbildung 2-3:** Wechselwirkungen zwischen Probenatomen und Primärelektronenstrahl (nach [76])

wendet, so dass es zur Kontrastumkehr kommt. Dies kann durch Verschieben der Aperturblende erreicht werden. Ist die Probe kristallin, spielt neben dem Streuabsorptions- auch der Beugungskontrast eine wichtige Rolle. Der einfallende Elektronenstrahl kann an den Netzebenen der Probe gebeugt werden (Bragg-Gleichung), wodurch diese Elektronen durch Auftreffen auf die Aperturblende aus dem Strahl entfernt werden und ein dunkles Gebiet erzeugen. Der Phasenkontrast tritt bei sehr dünnen Proben und solchen von Atomen mit niedriger Ordnungszahl auf. Durch die geringere Streuung gelangen auch elastisch gestreute Elektronen durch die Aperturblende. Da diese Energie verloren und damit eine größere Wellenlänge haben, sind sie gegenüber den Primärelektronen phasenverschoben. In einem hochauflösenden TEM (HR-TEM, *high resolution*) können so Netzebenen kristalliner Proben abgebildet werden.<sup>[67],[74],[76]</sup>

In der REM ist dagegen das birnenförmige Wechselwirkungsvolumen innerhalb der Probe von großer Bedeutung (**Abb. 2-4**). Da es sich bei den Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe um Streuprozesse handelt, die nicht scharf abgegrenzt werden können, ist diese Darstellung lediglich eine Veranschaulichung. Die Größe dieses Volumens ist dabei abhängig von der Beschleunigungsspannung und der Ordnungszahl der Probenatome. Sie nimmt mit steigender Spannung zu und mit steigender Ordnungszahl ab.<sup>[67]</sup> Standardmäßig werden in der REM die Sekundärelektronen zur Bilderzeugung genutzt, die im gesamten Volumen durch unelastische Wechselwirkungen erzeugt werden. Da diese aufgrund ihrer geringen Energie von etwa 3-5 keV stark von der Probe absorbiert werden, können sie die Probe nur nahe der



**Abbildung 2-4:** Wechselwirkungsvolumen eines Elektronenstrahls mit einer Probe (nach [75])

Oberfläche verlassen. Die maximale Austrittstiefe liegt für Metalle bei 5 nm und bei Isolatoren bei 50 - 75 nm. Die Sekundärelektronen liefern daher ein topographisches Bild der Oberfläche, wobei dieses davon abhängig ist, wie viele Elektronen den Detektor erreichen. Erhebungen erscheinen heller, da aufgrund des Kanteneffekts mehr Elektronen die Oberfläche ver-

lassen können. Die Elektronen, die den Detektor nicht erreichen, erzeugen Schatten auf der Probenoberfläche. Sekundärelektronen, die direkt aus dem Wechselwirkungsbereich zwischen Primärelektronenstrahl und Probe stammen, haben das höchste Auflösungsvermögen. Daneben können aber auch rückgestreute und Primärelektronen Sekundärelektronen erzeugen, die ein wesentlich geringeres Auflösungsvermögen besitzen und zum Hintergrundrauschen beitragen. Die Primärelektronen können Sekundärelektronen in der letzten Aperturblende erzeugen und rückgestreute Elektronen können sowohl mit der Probe als auch mit der Probenkammer wechselwirken. Alle diese Sekundärelektronen werden von der positiven Spannung des Faraday'schen Käfigs (vgl. **Abb. 2-1**) angezogen und somit detektiert und umgewandelt. Rückgestreute Elektronen werden dagegen aufgrund ihrer hohen Energie von über 50 eV nur geringfügig ausgelenkt und können ausschließlich mit Hilfe eines speziellen Detektors zur Bilderzeugung genutzt werden. Das Auflösungsvermögen dieser Elektronen ist wesentlich geringer als das der Sekundärelektronen, da diese kaum mit der Probe wechselwirken und ihr Austrittsvolumen damit erheblich größer ist. Die maximale Austrittstiefe ist in diesem Fall abhängig von der Energie des Primärelektronenstrahls. Allerdings entstehen in Proben mit höheren Ordnungszahlen wegen der größeren positiven Ladung der Kerne mehr rückgestreute Elektronen, so dass Bilder mit Ordnungszahlenkontrast erzeugt werden können. Da sowohl in der TEM als auch in der REM charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt wird, sind beide Mikroskope heute standardmäßig mit einem Röntgendetektor ausgestattet. Da die Energie und die Wellenlänge dieser Strahlung für die Elemente spezifisch ist, kann mit Hilfe der EDX die räumliche Verteilung der Zusammensetzung dargestellt werden. Die Austrittstiefe dieser Strahlung entspricht dabei der Tiefe des Wechselwirkungsvolumens. Zusätzlich entsteht durch Primärelektronen, die durch Wechselwirkung mit den Probenatomen abgebremst werden, Röntgenbremsstrahlung, die in EDX-Spektren ein Hintergrundrauschen erzeugt. Mit Hilfe der charakteristischen Energie der Auger-Elektronen kann die Zusammensetzung der Oberfläche bis zu einer Tiefe von wenigen Nanometern bestimmt werden.<sup>[67],[72],[75]</sup>

- *Auflösungsvermögen und Linsenfehler*

Beim Auflösungsvermögen handelt es sich um den kleinsten noch wahrnehmbaren Abstand zwischen zwei Bilddetails. In der Lichtmikroskopie wird dieser über die Auflösungsgrenze  $\delta$  definiert:<sup>[67]</sup>

$$\delta = \frac{0.61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (2-1)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung,  $n$  der Brechungsindex des Mediums,  $\alpha$  der halbe objektseitige Öffnungswinkel der Linse (Apertur) und der Ausdruck  $n \cdot \sin \alpha$  die numerische Apertur. Anhand der Formel ist zu erkennen, dass Strukturen mit Erhöhung der numerischen Apertur oder Verkleinerung der Wellenlänge besser aufgelöst werden können. In der Lichtmikroskopie wird das Auflösungsvermögen somit durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ( $\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$ ) beschränkt. Diese Begrenzung existiert in der Elektronenmikroskopie dagegen nur bedingt, da für die Wellenlänge der Elektronen durch hohe Beschleunigungsspannungen sehr kleine Werte eingestellt werden können. Nach De Broglie nimmt diese mit steigender Geschwindigkeit  $v$  ab:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (2-2)$$

$m$  ist hierbei die Masse eines Elektrons und  $h$  die Planck-Konstante. Die Geschwindigkeit  $v$  kann durch Gleichsetzen zweier Gleichungen für die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  eines durch Spannung beschleunigten Elektrons erhalten werden:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = e \cdot U_0 \leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U_0}{m}} \quad (2-3)$$

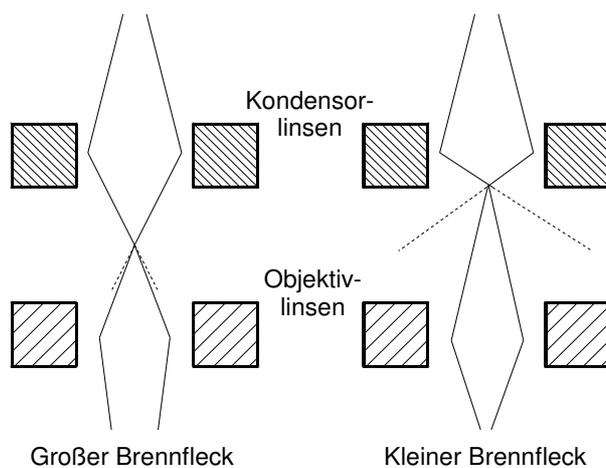
$U_0$  ist dabei die Beschleunigungsspannung des Elektronenmikroskops und  $e$  die Elementarladung. Durch Einsetzen von 2-3 in 2-2 ergibt sich für die Wellenlänge der Elektronen:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot U_0}} \quad (2-4)$$

Damit besitzen die Elektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV eine Wellenlänge von  $\lambda = 0.0043 \text{ nm}$ . Mit einer Apertur von  $\alpha = 0.3^\circ$  und einem Brechungsindex von  $n = 1$  für das Vakuum in einem TEM ergibt sich daraus eine maximale Auflösung von  $\delta = 0.5 \text{ nm}$ . Dieser Wert wird in der Praxis jedoch oft nicht erreicht, da neben der Wellenlänge der Elektronen vor allem die Fehler der elektromagnetischen Linsen die Auflösung limitieren.<sup>[74]</sup> Der Astigmatismus, welcher durch ungleichmäßige Linsen oder Verunreinigungen verursacht wird, kann mit Hilfe von Stigmatoren weitestgehend korrigiert werden. Die chromatische Aberration entsteht

dadurch, dass die Strahlelektronen verschiedene Wellenlängen besitzen und diese daher unterschiedlich von den Linsen abgelenkt werden. Dieser Effekt kann durch verschiedene Vorgehensweisen reduziert werden, z. B. durch Stabilisierung der Beschleunigungsspannung. Der Linsenfehler, der den größten Einfluss auf die Auflösung eines Elektronenmikroskops ausübt, ist allerdings die sphärische Aberration. Dieser Fehler, der dadurch entsteht, dass äußere Strahlelektronen stärker abgelenkt werden als innere Elektronen, kann nicht vollständig aufgehoben werden.<sup>[67],[73]</sup>

In der REM ist das Auflösungsvermögen im Gegensatz zur TEM nicht von der Wellenlänge der Strahlelektronen abhängig, da das Bild elektronenoptisch erzeugt wird. Eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung führt hier besonders bei Proben mit niedrigen Ordnungszahlen zu einem vergrößerten Wechselwirkungsvolumen und damit zu einer schlechteren Auflösung (vgl. **Abb. 2-4**). Neben der Anzahl von rückgestreuten und Sekundärelektronen spielt in der REM vor allem der Durchmesser des Elektronenstrahls eine wichtige Rolle. Allgemein führt eine Verkleinerung des Brennfleckdurchmessers zu einer besseren Auflösung. Dies kann erreicht werden, indem der Strom in der Kondensorlinse erhöht wird und so die Brennweite des *Crossover* zwischen den



**Abbildung 2-5:** Brennfleckgröße und Strahlstrom  
(nach[67])

Linsen reduziert wird (**Abb. 2-5**). Allerdings führt dies auch zu einer Vergrößerung des Aperturwinkels des Elektronenstrahls, wodurch weniger Elektronen die Objektivlinse erreichen. Diese Abnahme des Strahlstroms führt dann zu weniger detektierbaren rückgestreuten und Sekundärelektronen, so dass ein Kompromiss zwischen Auflösung und Signalintensität gefunden werden muss.

Ähnlich verhält es sich auch mit dem Durchmesser der letzten Aperturblende. Ein kleiner Durchmesser erzeugt einen engen Elektronenkegel mit einem kleinen Öffnungswinkel. Je kleiner dieser ist, desto größer ist die Schärfentiefe des Elektronenmikroskops und desto besser können unebene Proben dargestellt werden. Da eine Aperturblende mit kleinem Durchmesser aber auch weniger Strahlelektronen durchlässt, muss auch hier ein Kompromiss gefunden werden.<sup>[67],[72]</sup>

### 2.1.2 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

- *Elektronenübergänge und Spektren*

Die in der UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektroskopie absorbierte bzw. emittierte elektromagnetische Strahlung wird durch ihre Wellenlänge  $\lambda$  oder ihre Frequenz  $\nu$  charakterisiert, wobei die beiden Größen in folgendem Zusammenhang stehen:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2-5)$$

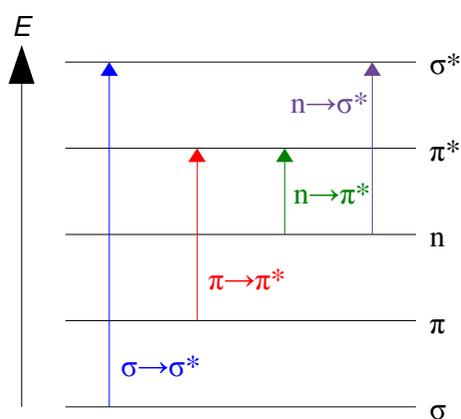
$c$  ist dabei die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Ein Lichtquant mit der Frequenz  $\nu$  besitzt eine Energie  $E$  von:

$$E = h \cdot \nu \quad (2-6)$$

Neben der Wellenlänge  $\lambda$  in nm ist die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  heute zur Beschreibung der elektromagnetischen Strahlung gebräuchlich:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2-7)$$

Wird nun Licht mit passender Energie von einem Atom oder Molekül im Grundzustand absorbiert, kommt es zur Anregung von Elektronen, meist Valenzelektronen. Das Molekül wird dabei in den elektronisch angeregten Zustand versetzt. Eine Einordnung dieser Elektronenübergänge kann z. B. mittels der beteiligten Molekülorbitale (MOs) erfolgen. Das angeregte Elektron kann aus den bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen oder den nichtbindenden n-Orbitalen in die antibindenden  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitale angehoben werden (**Abb. 2-6**). Besitzen organische Moleküle Heteroatome mit freiem Elektronenpaar

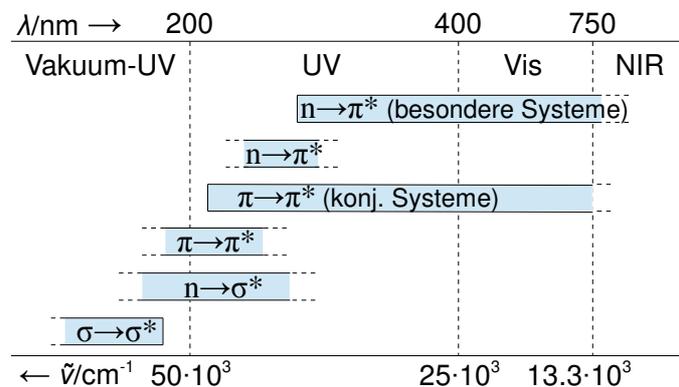


**Abbildung 2-6:** Einordnung von Elektronenübergängen mit Hilfe von MOs (nach [77])

(wie N, O, S oder Halogene), kann das Elektron aus dem n-Orbital in ein  $\pi^*$ - oder, bei gesättigten Verbindungen, in ein  $\sigma^*$ -Orbital angeregt werden. Stehen keine freien Elektronenpaare zur Verfügung, erfolgen bei Molekülen mit  $\pi$ -Bindungen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und bei gesättigten Kohlenwasserstoffen  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Übergänge aufzählend zu beschreiben. Das Elektron wird dabei aus dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  in die höheren Singulett-Zustände  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  usw.

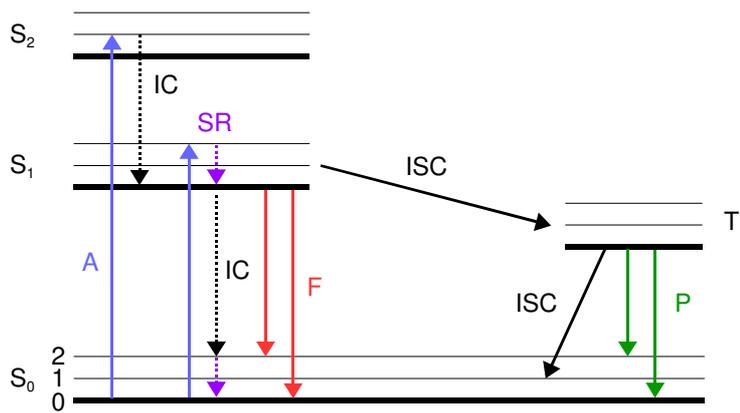
angeregt. Triplett-Zustände werden entsprechend mit  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  usw. bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich mit Hilfe von Auswahlregeln für erlaubte und verbotene Übergänge abschätzen, wobei verboten unwahrscheinlich, aber durch verschiedene Einflüsse dennoch möglich bedeutet. Nach dem Spinverbot darf sich der Gesamtspin  $S$  bzw. die Multiplizität  $M = 2S + 1$  während des Übergangs nicht ändern. Singulett-Zustände ( $S = 0$ ,  $M = 1$ ) dürfen somit in andere Singulett-, nicht aber in Triplett-Zustände ( $S = 1$ ,  $M = 3$ ) übergehen. Das Symmetrie- bzw. Laporte-Verbot besagt, dass Übergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität verboten sind und laut dem Überlappungsverbot sind elektronische Übergänge zwischen Orbitalen, die nicht oder nur wenig überlappen mehr als unwahrscheinlich. Die Lage der Absorptionsbanden aller möglichen Übergänge in einem UV/Vis-Spektrum ist in **Abb. 2-7** dargestellt. Diese werden dabei stark durch die Natur des untersuchten Moleküls (sterische, induktive und mesomere Effekte) und das verwendete Lösungsmittel beeinflusst. Führt dieser Einfluss zu einer kurzwelligen Verschiebung (Blauverschiebung) des Übergangs, handelt es sich um einen hypsochromen und bei einer langwelligen Verschiebung (Rotverschiebung) um einen bathochromen Effekt. Eine Intensitätserhöhung wird hyperchromer und eine Intensitätserniedrigung hypochromer Effekt genannt.<sup>[77],[78]</sup>

Im Anschluss an die Absorption kehrt das angeregte Elektron in den Grundzustand zurück. Die dabei auftretenden photophysikalischen Prozesse werden in einem Jablonski-Termschema (**Abb. 2-8**) zusammengefasst. Der elektronische Grundzustand ist durch  $S_0$  dargestellt, höhere Zustände durch  $S_1$ ,  $S_2$  und  $T_1$ . Jeder dieser Zustände ist in verschiedene Schwingungsniveaus (hier 0,1 und 2) aufgespalten, wobei diese noch in nicht dargestellte Rotationsniveaus auffächern. Nach dem Franck-Condon-Prinzip erfolgen die Übergänge vertikal, so dass alle geometrischen Parameter der Moleküle erhalten bleiben. Nach der Anregung befindet sich das Elektron meist in einem höheren Schwingungsniveau



**Abbildung 2-7:** Absorptionsbereiche der Elektronenübergänge (nach [77])

des Zustandes  $S_1$  oder  $S_2$  und relaxiert anschließend schnell in das energetisch tiefste

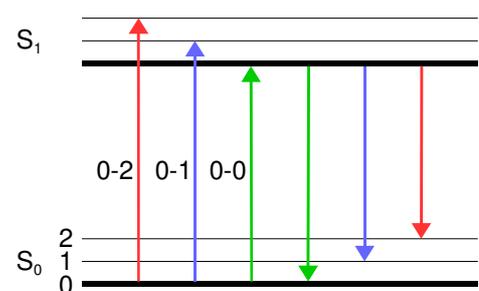


**Abbildung 2-8:** Jablonski-Termschema (A - Absorption, F - Fluoreszenz, IC - Innere Umwandlung (*internal conversion*), ISC - Interkombination (*intersystem crossing*), P - Phosphoreszenz, SR - Schwingungsrelaxation; nach [79])

Schwingungsniveau von S<sub>1</sub>. Bei diesen strahlungsfreien Prozessen kann es sich um Schwingungsrelaxation oder innere Umwandlung handeln, bei der ein Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erfolgt. In beiden Fällen wird die Energie in Form von Wärme an die

Umgebung abgegeben. Die anschließende Rückkehr in den Grundzustand kann entweder unter Emission von Photonen (Fluoreszenz) oder erneut durch innere Umwandlung erfolgen. Meist wird hier ein höheres Schwingungsniveau des Grundzustandes S<sub>0</sub> erreicht, das anschließend schnell zum thermischen Gleichgewicht relaxiert. Kommt es im Singulett-Zustand S<sub>1</sub> dagegen zu einer Spinumkehr, befindet sich das Molekül im ersten Triplett-Zustand T<sub>1</sub>. Im Widerspruch zum Spinverbot kehren Elektronen in diesen Zuständen unter Strahlungsemission (Phosphoreszenz) oder Interkombination in den Grundzustand zurück.<sup>[77],[79]</sup>

Anhand des Jablonski-Termschemas ist zu erkennen, dass das Fluoreszenzspektrum im Vergleich zum Absorptionsspektrum zu niedrigeren Energien verschoben ist (Stokes-Verschiebung). Gründe für diesen Energieverlust sind der schnelle Abfall in das Schwingungsgrundniveau von S<sub>1</sub> und das Erreichen eines höheren Schwingungsniveaus von S<sub>0</sub> nach Rückkehr in den Grundzustand. Darüber hinaus können aber auch Lösungsmittelleffekte, Reaktionen im angeregten Zustand, Komplexbildung oder Energietransfer eine Rolle spielen. Weitere Merkmale von Fluoreszenzspektren sind der Spiegeleffekt und Kashas Regel. Der Spiegeleffekt, nach dem das Fluoreszenzspektrum ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums ist, entsteht dadurch, dass gleiche Übergänge an beiden Prozessen beteiligt sind (**Abb. 2-9**). Das Absorptionsspektrum spiegelt die Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes S<sub>1</sub> wider und das Fluoreszenzspektrum spiegelt die Schwingungsniveaus des Grundzustandes S<sub>0</sub> wider.



**Abbildung 2-9:** Spiegeleffekt (nach [79])

reszenzspektrum die des Grundzustandes  $S_0$ . Da sich die Schwingungsniveaus beider Zustände ähnlich sind, wirken die beiden Spektren wie Spiegelbilder. Zusätzlich ist die Gestalt des Fluoreszenzspektrums unabhängig von der Wellenlänge der anregenden Strahlung, da die Emission meist aus dem Schwingungsgrundniveau des ersten angeregten Zustandes  $S_1$  erfolgt (Kashas Regel). Überschüssige Energie wird durch Schwingungsrelaxation oder innere Umwandlung schnell an die Umgebung abgegeben.<sup>[79]</sup>

- *Chromo- und Fluorophore*

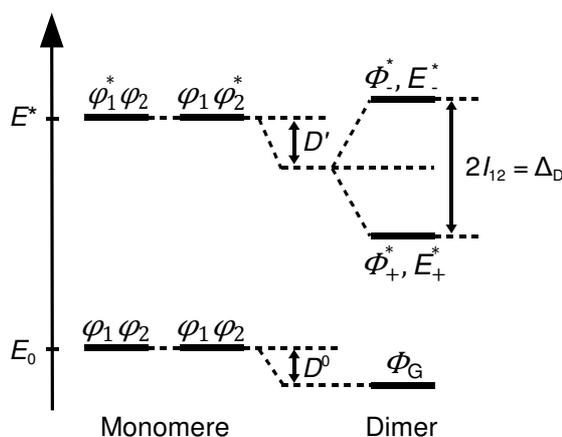
Der farbgebende Teil eines Moleküls, in dem anregbare Elektronen zur Verfügung stehen, wird Chromophor genannt. Dabei handelt es sich, mit Ausnahme der hochenergetischen  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge in gesättigten Alkylsystemen, um funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren oder  $\pi$ -Bindungen, aus denen die Anregung erfolgen kann. Oft sind diese Chromophore noch von auxochromen, d. h. farbverstärkenden Gruppen umgeben, die das Absorptionsmaximum bathochrom verschieben.<sup>[77],[80]</sup> Entsprechend werden Substanzen, die absorbierte Strahlung in Form von Fluoreszenz wieder abgeben, als Fluorophore bezeichnet, zu deren wichtigsten Eigenschaften Fluoreszenzlebensdauer, Quantenausbeute und Photostabilität gehören. Die Fluoreszenzlebensdauer beschreibt dabei die durchschnittliche Zeit zwischen Absorption und Emission, d. h. die Zeit, die ein Molekül im angeregten Zustand verweilt und die ihm damit für Wechselwirkungen mit seiner Umgebung zur Verfügung steht. Bei der Quantenausbeute handelt es sich um das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen, wobei dieser Wert aufgrund der Stokes-Verschiebung immer kleiner als Eins ist. Zusätzlich können aber auch Photobleichung und Fluoreszenzlöschung (*Quenching*) zu einer verringerten Fluoreszenzintensität führen. Während das Molekül bei der Photobleichung durch Reaktionen im angeregten Zustand irreversibel zerstört wird, handelt es sich beim *Quenching* um Prozesse, bei denen das Molekül erhalten bleibt. Von besonderer großer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang das dynamische und das statische *Quenching*, wobei die Energie des angeregten Moleküls auf ein anderes Molekül (*Quencher*, z. B. Sauerstoff oder Halogene) übertragen wird bzw. ein Komplex zwischen angeregtem Molekül und *Quencher* gebildet wird. Diese Art der Intensitätserniedrigung lässt sich mit der Stern-Volmer-Gleichung beschreiben, die die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Konzentration des *Quenchers* [ $Q$ ] zeigt.<sup>[79],[81]</sup>  $F_0$  und  $F$  sind dabei die Fluoreszenzintensitäten des Fluorophors in Ab-

und Anwesenheit des *Quenchers* und  $K$  ist die Stern-Volmer-Konstante, die die Empfindlichkeit des Fluorophors gegenüber dem *Quencher* zeigt.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] \quad (2-8)$$

- *Aggregierte Moleküle und Feststoffe*

Aggregierte Moleküle und organische Festkörper besitzen im Vergleich zu verdünnten Monomerlösungen stark veränderte optische Eigenschaften. In stark konzentrierten Lösungen lagern sich Farbstoffmoleküle aufgrund des hydrophoben Effektes zusammen und werden durch attraktive van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Führt dieser Effekt zu einer Verschmälerung und Intensivierung der Absorptionsbande, die darüber hinaus bathochrom verschoben ist, wird von J- oder Scheibe-Aggregaten gesprochen. Diese wurden in den 1930er Jahren von Jelley<sup>[82]</sup> und Scheibe<sup>[83]</sup> unabhängig voneinander entdeckt. Die spektrale Verschiebung beträgt dabei für viele J-Aggregate etwa 100 nm. Im Gegensatz dazu werden Aggregate, deren Absorptionsbande hypsochrom verschoben ist, als H-Aggregate bezeichnet. Diese weisen, im Gegensatz zu J-Aggregaten, meist eine geringe bzw. gar keine Fluoreszenz auf.<sup>[84]</sup> Die Untersuchung der photophysikalischen Prozesse in organischen Festkörpern begann dagegen bereits im Jahre 1934, nachdem die Fluoreszenz von Anthracenmischkristallen als sensibilisierte Fluoreszenz erklärt werden konnte.<sup>[85]</sup> Die fundamentale theoretische Erklärung für die auftretenden Wechselwirkungen von organischen Molekülen im angeregten Zustand der Festkörper wurde dann 1948 von A. S. Davydov<sup>[86]</sup> unter Verwendung des Modells der Frenkel-Excitonen<sup>[87],[88]</sup> veröffentlicht, wodurch beispielsweise die typi-



**Abbildung 2-10:** Skizze zur Davydov-Aufspaltung (nach [89])

sche Linienaufspaltung in Kristallspektren, die Davydov-Aufspaltung, erklärt werden konnte. Zur Veranschaulichung dieser Theorien soll zunächst von einem Dimer, d. h. einem Paar gleicher Moleküle 1 und 2 ausgegangen werden (**Abb. 2-10**), die sich aufgrund von van-der-Waals-Kräften zusammenlagern. Im Grundzustand werden die Wellenfunktionen der beiden ungekoppelten Mono-

mere durch  $\varphi_1$  bzw.  $\varphi_2$  beschrieben, wobei diese eine Energie von  $E_1 = E_2 = E_0$  besitzen. Die Wellenfunktion des Dimers ist entsprechend  $\Phi_G$ , wobei dessen Energie um den Betrag der Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $D^0$ , die identisch mit der van-der-Waals-Bindungsenergie ist, erniedrigt wird. Wenn nun eines der beiden Moleküle zu  $\varphi_1^*$  bzw.  $\varphi_2^*$  angeregt wird, so ergeben sich die Gesamtwellenfunktionen  $\Phi_{\pm}^*$  des angeregten Dimers durch folgende Linearkombinationen:

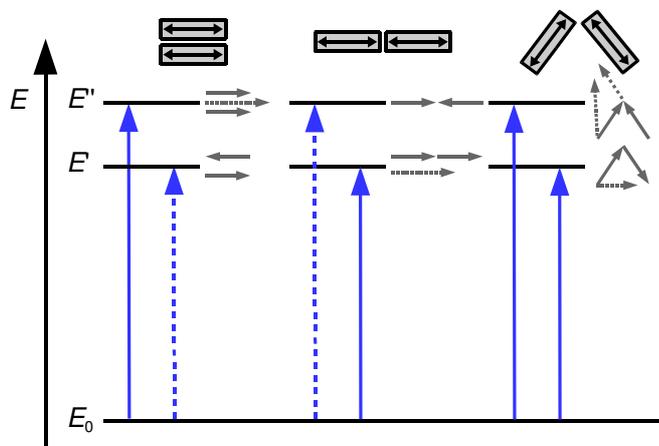
$$\Phi_{\pm}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 \phi_2^* \pm \phi_1^* \phi_2) \quad (2-9)$$

Aufgrund der Resonanzwechselwirkung  $I_{12}$ , die den Austausch der Anregungsenergie zwischen den Molekülen 1 und 2 beschreibt, kommt es im angeregten Zustand des Dimers zur Aufspaltung der Energieniveaus, wobei die Energie zusätzlich um die Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $D'$  erniedrigt wird.

$$E_{\pm}^* = E^* + E_0 + D' \pm I_{12} \quad (2-10)$$

Die beiden Energieniveaus unterscheiden sich um die Wechselwirkungsenergie  $2I_{12}$ , die auch als Davydov-Aufspaltung  $\Delta_D$  bezeichnet wird.<sup>[89]</sup>

Ob es im Spektrum zu einer Linienaufspaltung, einer Rot- oder Blauverschiebung kommt, hängt in erster Linie von der Orientierung der Übergangsdipolmomente  $\mu$  der Moleküle 1 und 2 zueinander ab (**Abb. 2-11**). Die Gesamtübergangsmomente werden dabei durch Vektoraddition der einzelnen Übergangsmomente konstruiert. Sind die beiden Moleküle des Dimers parallel zueinander angeordnet, führt die Schwingung der Dipole außer Phase zu einer Anziehung und somit zu einer Erniedrigung der Energie



**Abbildung 2-11:** Skizze zur Größe und Orientierung der Übergangsdipolmomente (nach [89],[90])

gegenüber den Monomeren. Da sich die Dipole in diesem Fall auslöschen, ist dieser Übergang verboten. Die Schwingung in Phase führt dagegen zur Abstoßung und somit zur Erhöhung der Energie. Dieser Übergang ist erlaubt und führt im Spektrum zu einer Blauverschiebung. Befinden sich die beiden Moleküle

des Dimers in Reihe, löschen sich außer Phase schwingende Dipole aus, so dass in diesem Fall der Übergang in das energetisch tiefer liegende Niveau erlaubt ist. Es kommt zur Rotverschiebung gegenüber den Monomeren. Stehen die Moleküle schräg zueinander, ergibt sich durch Vektoraddition der Übergangsdipolmomente, dass beide Übergänge erlaubt sind. Im Spektrum ist dies als Davydov-Aufspaltung  $\Delta_D$  zu beobachten.<sup>[89],[90]</sup>

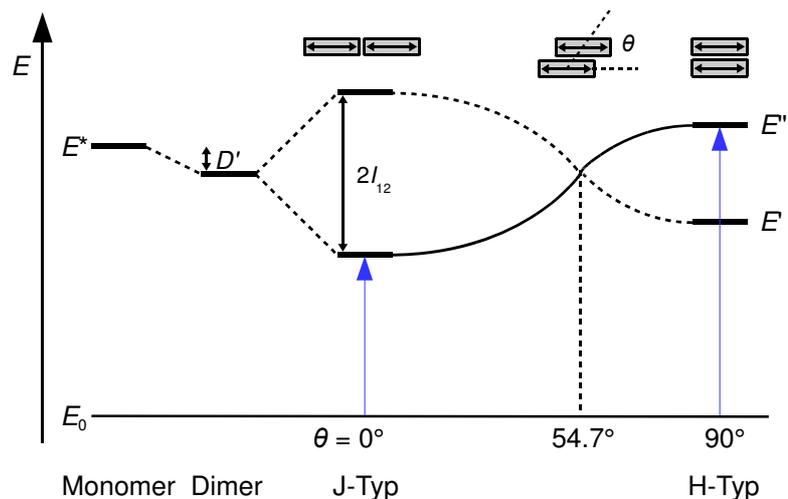
Der Betrag der Energieaufspaltung  $\Delta E$  und damit die Größe der Wechselwirkungsenergie  $2I_{12}$  ist abhängig vom Übergangsdipolmoment des Monomers  $\mu$ , vom Abstand der beiden Moleküle  $r_{12}$  und vom Winkel  $\theta$  zwischen den Monomerachsen:<sup>[90]</sup>

$$\Delta E = \frac{2 |\mu|^2}{r_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (2-11)$$

Es ist zu erkennen, dass die beiden Energieniveaus bei einem Winkel von  $54.7^\circ$  entartet sind und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung unabhängig vom Abstand der Monomere Null wird. Der Übergang von J- zu H-Aggregaten in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  ist in **Abb. 2-12** dargestellt.

Bei einem Winkel von  $\theta = 90^\circ$  handelt es sich um H-Aggregate und bei einem Winkel von  $\theta = 0^\circ$  um J-Aggregate.<sup>[84],[90]</sup>

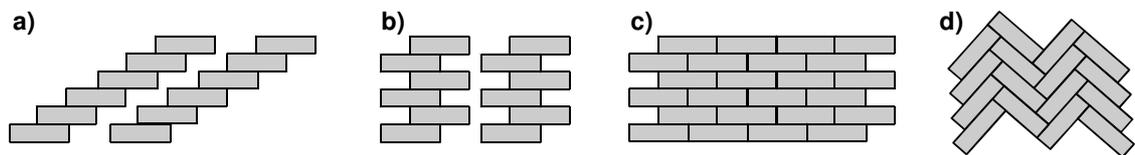
Wird dieses Dimermodell auf einen organischen Kristall oder



**Abbildung 2-12:** Schematisches Energiediagramm für ein Dimer mit koplanaren Übergangsdipolmomenten (nach [84],[90])

ein Aggregat übertragen, entsteht aus den beiden Energieniveaus des angeregten Dimers ein breites Band von Energiezuständen. Diese Excitonenbänder bestehen aus so vielen Zuständen, wie Moleküle an der Kopplung beteiligt sind. Unter Excitonen versteht man dabei neutrale elektronische Anregungszustände mit einer kleineren Anregungsenergie, als zur Anregung eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband nötig ist. Es handelt sich also um gebundene Elektron-Loch-Paare, bei denen es sich aufgrund des geringen Abstandes zwischen Elektron und Loch um Frenkel-Excitonen handelt. Diese sind relativ beweglich und können somit elektronische Anregungsenergie leiten und übertragen. Im Gegensatz dazu werden die Anregungszustände in anorganischen

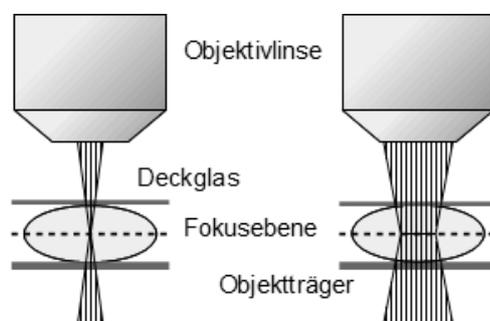
Halbleitern als Wannier-Excitonen bezeichnet, die einen großen Abstand zwischen Elektron und Loch besitzen.<sup>[89],[91]</sup> Bezüglich der Molekülanordnung in organischen Aggregaten werden in der Literatur verschiedenste Strukturen diskutiert, von denen die gängigsten in vereinfachter Form in **Abb. 2-13** dargestellt sind. Bei der eindimensionalen Treppen- (a) oder Leiteranordnung (b) kann es sich in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  zwischen den Monomerachsen sowohl um H- als auch um J-Aggregate handeln. Gleiches gilt für die zweidimensionale Mauerwerkstruktur (c), wobei die Aggregate in diesem Fall zusätzlich aufgrund der in Reihe angeordneten Monomere J-Banden aufweisen. Bei Vorliegen einer Fischgrätenstruktur (d) kommt es wegen der schräg zueinander stehenden Monomere zur Davydov-Aufspaltung (vgl. **Abb. 2-11**). Je höher dabei der Ordnungsgrad der Monomere in den Aggregaten ist, desto höher ist die Ladungsträgerbeweglichkeit bzw. umso besser funktioniert die Excitonenleitung.<sup>[92],[93]</sup>



**Abbildung 2-13:** Postulierte Anordnungen von Molekülen in J-Aggregaten (nach [92], [93])

### 2.1.3 Konfokale Laserrastermikroskopie

Das konfokale Laserrastermikroskop (CLSM, *confocal laser scanning microscope*) gehört, wie auch das Fluoreszenzmikroskop, zu den Lichtmikroskopen. Es besitzt jedoch den Vorteil, dass es höher aufgelöste Bilder von Strukturen in relativ dicken Proben erzeugen kann. Verschiedene Bauteile des Mikroskops eliminieren dazu das Licht, das ober- oder unterhalb der Fokusebene in der Probe reflektiert oder durch Fluoreszenz erzeugt wird. Zunächst wird das Anregungslicht mit Hilfe der Objektivlinse

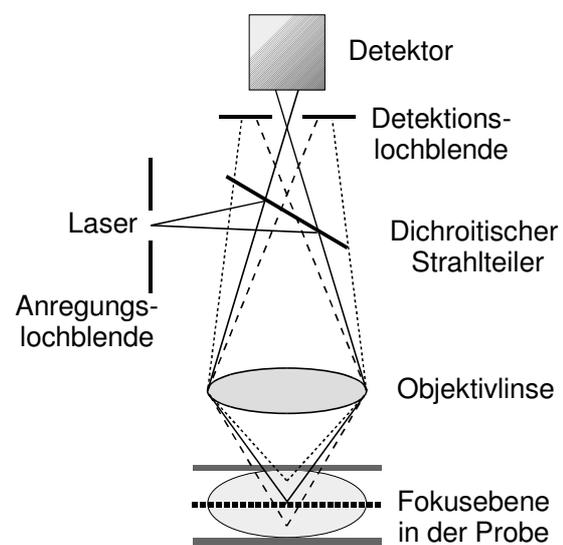


**Abbildung 2-14:** Vergleich der Anregung in herkömmlichen (rechts) und konfokalen Mikroskopen (links) (nach [94])

in einem Punkt fokussiert, wodurch nur ein kleiner Teil der Probe angeregt wird (**Abb. 2-14** links). Dieser Punkt besitzt einen Durchmesser von etwa  $0.25 \mu\text{m}$  und wird rasterartig über die Probe gefahren, sodass die Probe sequentiell angeregt wird. In herkömmlichen Mikroskopen wird ein großer Teil der Probe kontinuierlich angeregt (**Abb. 2-14** rechts), wodurch viele Informationen aus Bereichen

ober- und unterhalb der Fokusebene gesammelt werden. Die Bilder verlieren dadurch an Kontrast und Schärfe. Zusätzlich sorgen Aperturbleden im konfokalen Laserrastermikroskop dafür, dass Licht von außerhalb der Fokusebene blockiert wird und den Detektor nicht erreicht.<sup>[94]</sup>

Der schematische Aufbau und die Funktionsweise des konfokalen Laserrastermikroskops sind in **Abb. 2-15** dargestellt. Der einfallende Laserstrahl passiert zunächst eine Anregungslochblende und wird anschließend von einem dichroitischen Strahlteiler in Richtung Objektivlinse reflektiert. Diese fokussiert den Laserstrahl auf die Fokusebene innerhalb der Probe. Längerwelliges, durch Fluoreszenz entstandenes Licht wird mit Hilfe der Objektivlinse gebündelt und passiert anschließend den für diese Wellenlänge transparenten dichroitischen Strahlteiler. Die Detektionslochblende sorgt dafür, dass nur Licht aus der Fokusebene der Probe zum Detektor gelangt. Alle Informationen, die aus den Ebenen über oder unter der Fokusebene stammen, werden blockiert.<sup>[94],[95]</sup> Für detailliertere Betrachtungen der konfokalen Laserrastermikroskopie soll an dieser Stelle auf weitere Literatur verwiesen werden.<sup>[81],[96]</sup>



**Abbildung 2-15:** Aufbau und Funktionsweise eines konfokalen Laserrastermikroskops (nach [94])

#### 2.1.4 Thermische Analyse

Im Allgemeinen basieren die thermischen Analysemethoden auf der Messung von chemischen oder physikalischen Eigenschaften einer Substanz oder eines Elementes in Abhängigkeit von der Temperatur. Zu den meistgenutzten Methoden gehören dabei die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die Differenzthermoanalyse (DTA) bzw. die dynamische Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC).

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung einer Probe  $\Delta m$ , die einem definierten Temperaturprogramm unterworfen ist, kontinuierlich als Funktion der Temperatur  $T$  oder der Zeit  $t$  aufgezeichnet, wobei Massenverluste als Stufen zu erkennen sind. Eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz (etwa 10 - 100 mg)

befindet sich dazu in einem inerten Tiegel aus z. B. Platin oder Korund und wird unter Inertgas (Stickstoff oder Argon) bis zu einer Temperatur von ca. 1100 °C erhitzt. Neben der Auftragung von  $T$  oder  $t$  gegen  $m$  ist es außerdem üblich, die erhaltenen Ergebnisse als erste Ableitung  $dm/dt$  oder  $dm/dT$  darzustellen. Auf diese Weise wird die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG) erhalten, die eine genauere Interpretation der TG-Kurve ermöglicht, da die Stufen besser erkannt werden können. Eine thermogravimetrische Analyse ist nur dann möglich, wenn die Probe beim Erhitzen an Masse verliert (z. B. durch Zersetzung oder Sublimation) oder gewinnt (z. B. durch Oxidation).<sup>[97]</sup>

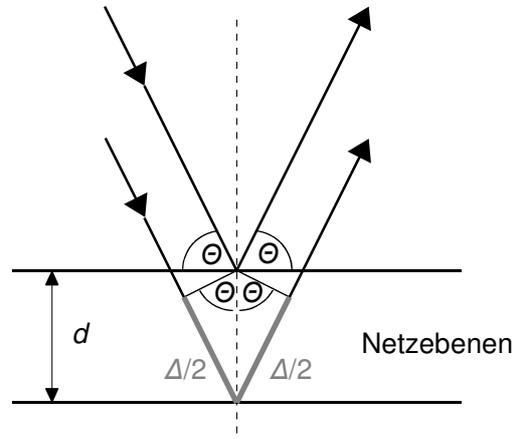
Die DTA und die DSC dienen dazu, endo- und exotherme Prozesse, wie z. B. Phasenübergänge, Reaktionen, Schmelz- oder Umwandlungsprozesse innerhalb einer Probe zu untersuchen. Für die DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe (einige Milligramm in einem inerten Tiegel) und einem leeren Referenztiegel in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen. Beide Tiegel erhitzen sich gleich schnell, so dass die Temperaturdifferenz den Wert Null besitzt. Weicht die Temperatur der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt nach oben gegenüber der Referenz ab, lässt dies auf einen exothermen Prozess (z. B. Kristallisation) schließen. Auf der anderen Seite ist eine negative Abweichung auf endotherme Vorgänge (z. B. Schmelzen) zurückzuführen. Bei der DSC wird dagegen aus der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz die Wärmestromänderung quantitativ ermittelt. Da diese Methode empfindlicher ist, als die DTA, können auch schwer erkennbare Prozesse detektiert werden.<sup>[97],[98]</sup>

### 2.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (*X-ray powder diffraction*, XRPD) ist eine Methode zur Kristallstrukturbestimmung, die unter anderem dann zum Einsatz kommt, wenn kein geeigneter Einkristall für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[99]</sup> erhalten werden kann. Ein fein gemahlene Pulver der kristallinen oder teilkristallinen Substanz wird dazu in einer Kapillare oder auf einem Transmissionsprobenträger mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Die Probe enthält eine große Anzahl an ungeordneten Kristalliten, an deren Netzebenen die Röntgenstrahlen gebeugt werden, wenn die Bragg'sche Reflexionsbedingung erfüllt ist:<sup>[99]</sup>

$$\Delta = 2 d \sin \Theta = n \lambda \quad (2-12)$$

Der Gangunterschied  $\Delta$  zwischen zwei Wellen, die an zwei übereinander liegenden Ebenen mit dem Abstand  $d$  gebeugt wurden, muss ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  betragen (**Abb. 2-16**). Konstruktive Interferenz findet somit nur statt, wenn der Beugungswinkel  $\Theta$  ganz bestimmte Werte annimmt. Die gebeugten Strahlen bilden dann Kegel mit dem halben Öffnungswinkel  $2\Theta$ , die auf einem Film hinter der Probe als verschieden breite Ringe zu erkennen sind. Im Röntgenpulverdiffraktogramm wird die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit vom halben Öffnungswinkel  $2\Theta$  aufgetragen. Da Lage und Intensität dieser Reflexe charakteristisch sind, können kristalline Verbindungen mit dieser Methode eindeutig identifiziert werden.<sup>[73],[99],[100]</sup>

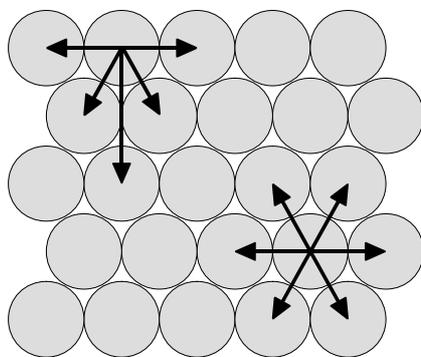


**Abbildung 2-16:** Erläuterung zur Bragg-Gleichung (nach [99])

## 2.2 Templatgesteuerte Synthese organischer Nanofasern

### 2.2.1 Oberflächenenergie und Benetzung

Innerhalb einer Phase wirken zwischen den Molekülen oder Atomen anziehende Kräfte, die Kohäsionskräfte. Im Volumen heben sich die auf ein Teilchen wirkenden Kräfte gegenseitig auf, da es ringsum von gleichartigen Teilchen umgeben ist. Da an der Oberfläche eine nach außen gerichtete Anziehungskraft fehlt, greift an den Oberflächenatomen oder -molekülen eine ins Innere gerichtete resultierende Kraft an, die Binnen-



**Abbildung 2-17:** : Schema zur Erklärung der Oberflächenenergie (nach [101])

oder Kohäsionsdruck genannt wird (**Abb. 2-17**). Soll nun die Oberfläche einer Flüssigkeit vergrößert werden, muss Arbeit gegen die ins Innere gerichtete Kraft verrichtet werden. Die potentielle Energie, die die Teilchen aus diesem Grund besitzen, wird als Oberflächenenergie bezeichnet. Da Systeme im Allgemeinen bestrebt sind, einen möglichst kleinen Energiegehalt zu besitzen, führt die Oberflächenenergie im Fall von Flüssigkeiten zur Ausbildung einer Kugelgestalt, da diese unter allen Körpern mit

gleichem Volumen die kleinste Oberfläche besitzt. Die hierdurch bedingte Zunahme der Oberflächenenergie  $\Delta E$  ist proportional zur Oberflächenvergrößerung  $\Delta A$ , wobei der Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  als spezifische Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung bezeichnet wird:<sup>[101]</sup>

$$\Delta E = \gamma \Delta A \quad (2-13)$$

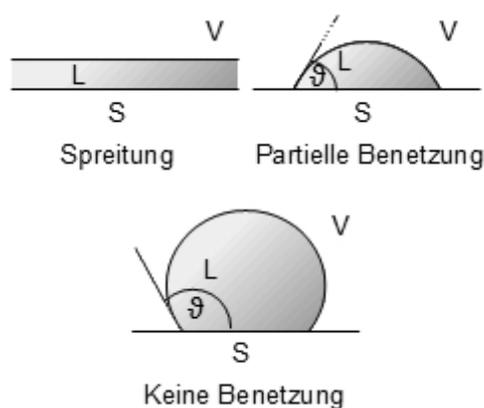
Wird ein Flüssigkeitstropfen auf ein festes Substrat gegeben, kann es zu partieller oder vollständiger Benetzung (Spreitung) kommen. Entscheidend hierfür ist der Spreitungsparameter  $S$ , der von der Oberflächenspannung des Substrates  $\gamma_{S,V}$ , der Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit  $\gamma_{S,L}$  und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_{L,V}$  abhängt (es handelt sich dabei um vektorielle Größen, die in der Literatur nicht entsprechend gekennzeichnet wurden):<sup>[102]</sup>

$$S = \gamma_{S,V} - \gamma_{S,L} - \gamma_{L,V} \quad (2-14)$$

Zur Spreitung kommt es, wenn der Spreitungsparameter  $S$  positiv ist, d.h. wenn  $\gamma_{S,V}$  größer ist, als die Summe von  $\gamma_{S,L}$  und  $\gamma_{L,V}$ . Ist  $S$  dagegen negativ, bildet der Tropfen mit dem Substrat einen definierten Kontaktwinkel  $\vartheta$  zwischen Tropfen- und Substratoberfläche aus. Den Zusammenhang zwischen den beteiligten Ober- und Grenzflächenspannungen mit dem Kontaktwinkel  $\vartheta$  zeigt die Young-Gleichung:<sup>[103]</sup>

$$\gamma_{S,V} - \gamma_{S,L} = \gamma_{L,V} \cos \vartheta \quad (2-15)$$

Ist  $S$  positiv, kann die Young-Gleichung nicht erfüllt werden, der Kontaktwinkel  $\vartheta$  ist gleich Null und es kommt zur Spreitung. In diesem Fall sind die Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und Substrat sehr viel größer als die Kohäsionskräfte innerhalb der



**Abbildung 2-18:** Benetzung eines Substrates durch einen Flüssigkeitstropfen (V – vapor, L – liquid, S – solid; nach [102])

Flüssigkeit. Im umgekehrten Fall sind die Kohäsionskräfte sehr viel größer und die Oberfläche wird nicht benetzt. Der Kontaktwinkel besitzt dann einen Wert zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$ . Von einer partiellen Benetzung wird gesprochen, wenn der Kontaktwinkel in einem Bereich von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  liegt (**Abb. 2-18**). In den meisten Fällen werden Substrate mit hoher Oberflächenenergie von Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenenergie vollständig benetzt.

Eine hohe Oberflächenenergie besitzen dabei im Allgemeinen die „harten“ Feststoffe, in denen die Teilchen kovalent, ionisch oder metallisch gebunden sind



**Abbildung 2-19:** Spreitender Tropfen mit Vorläuferfilm (nach [59])

(z. B. Platin, Diamant und Siliciumdioxid). Niedrige Oberflächenenergien treten dagegen bei den „weichen“ Feststoffen und molekularen Flüssigkeiten auf, wobei die Bindung hier auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht (z. B. Polymere, Wachse und organische Flüssigkeiten). Darüber hinaus wurde beim Spreitungsprozess viskoser Flüssigkeiten, wie etwa Polymerschmelzen, das Auftreten sogenannter Vorläuferfilme beobachtet (**Abb. 2-19**). Um den makroskopischen Tropfen bildet sich ein Film mit einer Dicke von bis zu einigen zehn Nanometern, der die Oberfläche bis zu einer Größenordnung von einigen Quadratzentimetern bedecken kann. Die Eigenschaften dieser Vorläuferfilme hängen dabei in erster Linie von den Charakteristika des Substrates ab, auf dem der Spreitungsprozess stattfindet.<sup>[102],[103],[104]</sup>

### 2.2.2 Template

Bei einem Templat, das für die Herstellung von organischen Nanoröhren und -fasern mit Hilfe des Templatbenetzungsverfahrens verwendet werden kann, handelt es sich um eine poröse Membran, die als Schablone für die Erzeugung der Nanostrukturen dient. Da die späteren Abmessungen durch die Poren dieser Membranen vorgegeben werden, sollten diese gerade, zylindrisch und nicht schwammartig vernetzt sein. Die Porenwände müssen eine hohe Oberflächenenergie besitzen, damit sie von den Basismolekülen mit niedriger Oberflächenenergie vollständig benetzt werden können. Zusätzlich müssen die Template selektiv entfernt werden können, damit im letzten Schritt "freie" Nanostrukturen erhalten werden können. Als besonders geeignete und mittlerweile intensiv untersuchte Materialien sind in diesem Zusammenhang poröses Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und makroporöses Silicium zu nennen.

Template aus porösem Aluminiumoxid mit ungeordneter Porenstruktur sind seit langer Zeit kommerziell erhältlich und relativ preisgünstig. Für die Herstellung wird reines Aluminium in zweiprotonigen Säuren potentiostatisch anodisiert, wodurch unter bestimmten Bedingungen Aluminiumoxid mit verhältnismäßig geraden Poren entsteht. Für eine detaillierte Betrachtung der Porenbildungsmechanismen soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden.<sup>[105]</sup> Die Herstellung von porösem Aluminiumoxid

mit geordneter Porenstruktur gelang dagegen erst im Jahre 1995. Durch Anpassung der Anodisierungsparameter, wie etwa der Dauer, wurde erstmals Selbstorganisation während des elektrochemischen Ätzens von Aluminium beobachtet.<sup>[106]</sup> Diese Selbstorganisation beruht dabei auf abstoßenden Kräften zwischen benachbarten Poren, die durch die Volumenausdehnung bei der Oxidation von Aluminium entstehen. Die Poren sind dabei hexagonal angeordnet, verlaufen gerade und parallel zueinander und sind nicht miteinander verbunden.<sup>[107],[108]</sup> Zusätzlich können durch Kombination von Selbstorganisation mit lithographischen Methoden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template mit monokristallinem Ordnungsgrad erzeugt werden.<sup>[109]</sup> Die Herstellung von Templaten aus Silicium basiert ebenfalls auf der Anodisierung. Nach photolithographischer Vorstrukturierung entstehen auf den Siliciumsubstraten durch Ätzen mit alkalischen Lösungen kleine "Ätzgruben". Durch anschließendes elektrochemisches Ätzen in Flusssäure unter Belichtung der Rückseite sind dann hochgeordnete Porenstrukturen zugänglich.<sup>[110],[111]</sup> Die typischen Porendurchmesser liegen für geordnetes und ungeordnetes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etwa zwischen 15 nm und 400 nm, für Silicium zwischen 100 nm und einigen Mikrometern.<sup>[59]</sup>

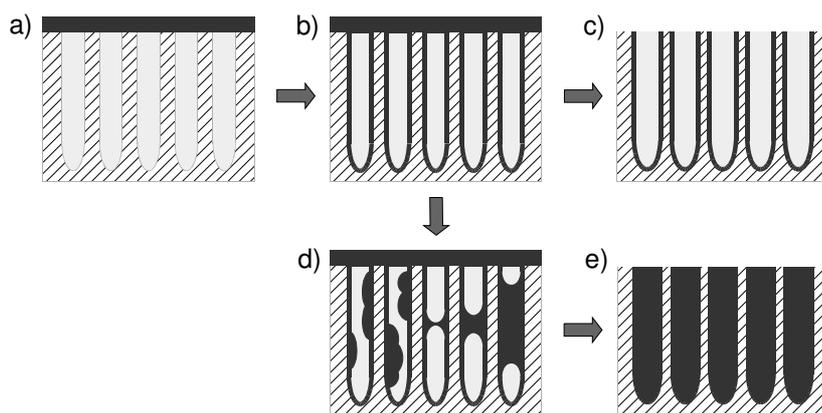
Abschließend soll noch erwähnt werden, dass neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Silicium noch eine ganze Reihe anderer Materialien existiert, die sich als Templat eignen, beispielsweise Glas<sup>[112]</sup> oder Zeolithe<sup>[113],[114]</sup>. *Track-Etch* Membranen eignen sich dagegen nicht für die Präparation von Nanoröhren und -fasern durch Templatbenetzung. Diese Membranen besitzen zwar eine sehr geordnete Porenstruktur mit Durchmessern von 10 nm bis zu einigen Mikrometern, bestehen aber aus Polymeren mit niedrigen Oberflächenenergien.

### 2.2.3 Templatbenetzungsverfahren

Im ersten Schritt des Templatbenetzungsverfahrens wird das Basismolekül, aus dem die späteren Nanoröhren oder -fasern bestehen, in Form einer Schmelze oder einer Lösung unter Umgebungsbedingungen mit dem Templat in Kontakt gebracht (**Abb. 2-20 a**). Im Gegensatz zum Spreitungsprozess auf ebenen Substraten, bei dem die zu benetzende Oberfläche als unendlich und das Volumen des Tropfens als endlich betrachtet werden kann, steht hier ein unendliches Volumenreservoir der Flüssigkeit mit der begrenzten Porenoberfläche in Kontakt. Innerhalb von Sekunden werden die Porenwände bis zu einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  durch einen dünnen Vorläuferfilm benetzt (**Abb. 2-20 b**). In

diesem Zustand führt Abkühlen oder Verdunsten des Lösungsmittels zum Erstarren des flüssigen Films und somit zur Bildung von Nanoröhren. Durch anschließendes Entfernen überschüssiger Basismoleküle (**Abb. 2-20 c**) und selektives Auflösen des Templates in alkalischer oder saurer Lösung liegen freie Nanoröhren vor. Kommt es im Laufe der Zeit zur Entstehung von Instabilitäten im Film, läuft immer mehr Flüssigkeit in die Poren und die Instabilitäten wachsen bis zur Bildung eines Meniskus, dessen Grenzflächen sich in entgegengesetzte Richtungen bewegen (**Abb. 2-20 d**). Es kommt zur Befüllung des gesamten Porenvolumens, wodurch, nach Entfernen überschüssiger Basismoleküle auf der Templatoberfläche und selektivem Auflösen des Templates, Nanofasern erhalten werden (**Abb. 2-20 e**).<sup>[115],[116]</sup>

Wird das Templat nun mit einer Schmelze benetzt, kann es sowohl zur Bildung von Nanofasern als auch -röhren kommen. Es wird angenommen, dass die komplette Befüllung des Porenvolumens dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Im



**Abbildung 2-20:** Schematische Darstellung des Templatbenetzungsverfahrens (nach [116])

Fall von Polymeren mit hohem Molekulargewicht scheint der dünne Vorläuferfilm kinetisch besonders stabil zu sein und es dauert bis zu mehreren Tagen, bis die Poren komplett gefüllt sind. Da das

System meist in einem Zustand vor Erreichen des Gleichgewichtes eingefroren wird, entstehen durch Benetzung von Templates mit Polymerschmelzen meist Nanoröhren. Lediglich die Verringerung des Porendurchmessers kann zur Bildung von Nanofasern aus Polymeren mit hohem Molekulargewicht führen. Werden die Template dagegen mit Schmelzen von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht benetzt, entstehen meist Nanofasern. Im Gegensatz zu den Polymeren, deren Vorläuferfilm aus einer Monolage besteht, bildet sich eine Schicht aus mehreren Moleküllagen. Die Moleküle, die sich nicht unmittelbar in der Nähe der Porenwand befinden, sind relativ mobil, so dass es leichter zu Instabilitäten und damit zur Bildung von Nanofasern kommt.<sup>[59],[117]</sup>

Erfolgt die Benetzung der Template mit einer Lösung, ist die Anzahl der einstellbaren Parameter deutlich höher, als bei der Benetzung mit einer Schmelze. Damit überhaupt stabile Nanofasern oder -röhren entstehen, müssen Konzentration und Qualität der Lösung stimmen. Unterschreitet die Konzentration einen bestimmten Wert, sind die gebildeten Fasern vollständig oder teilweise kollabiert. Die Faserstruktur ist kaum noch zu erkennen oder die Fasern wirken verklebt. Für die Qualität der Lösung sind die Löslichkeit des jeweiligen Basismoleküls und die Temperatur von entscheidender Bedeutung. Auch in diesem Fall können bei falsch gewählten Parametern kollabierte Nanostrukturen entstehen. Sind allerdings alle Parameter sorgfältig ausgewählt, hängt es, wie auch bei der Schmelze, vom Molekulargewicht der Basisverbindung ab, ob Fasern oder Röhren gebildet werden. Bei Benetzung durch Polymere mit hohem Molekulargewicht entstehen Nanoröhren, deren Wanddicken vom Durchmesser der Templateporen abhängen. Ein niedriges Molekulargewicht führt dagegen unabhängig vom Porendurchmesser in der Regel zu Nanofasern.<sup>[118]</sup>

Werden Nanoröhren aus Polymeren hergestellt, hängt die Struktur der Wände stark davon ab, ob die Benetzung mit einer Schmelze oder einer Lösung erfolgt ist. Die Wände sind nach Benetzung mit einer Schmelze in hohem Maße kristallin, während diese bei Röhren, die aus Lösungen hergestellt wurden, praktisch amorph sind.<sup>[119]</sup>

### 2.3 Herstellung von Nanohybridmaterialien

Die Herstellung von Nanohybridmaterialien aus Nanoröhren bzw. -fasern und metallischen Nanopartikeln kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Synthesewegen erfolgen. Die Nanopartikel können entweder direkt auf der Oberfläche der Nanofasern bzw. -röhren synthetisiert werden oder bereits synthetisierte Nanopartikel können mit der Oberfläche verbunden werden. Diese Bindung kann dabei kovalenter oder nicht-kovalenter Natur sein. In der Literatur sind verschiedene Übersichtsartikel zu diesem Thema zu finden.<sup>[65],[66]</sup> Im folgenden Kapitel sollen einige Methoden zur Herstellung von Nanohybridmaterialien vorgestellt werden, wobei die Bindung in allen Fällen zwischen zuvor synthetisierten Nanopartikeln und Nanofasern bzw. -röhren erfolgt. Für die Betrachtung von in situ Präparation der Nanopartikeln soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden.<sup>[120],[121],[122],[123],[124]</sup>

### 2.3.1 Kovalente Bindungen

Für die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen einem metallischen Nanopartikel und der Oberfläche einer Nanofaser bzw. -röhre stehen eine Reihe von organischen Verbindungsmolekülen, sogenannte Linker, zur Verfügung. Bifunktionale Thiole wurden beispielsweise bereits erfolgreich dazu verwendet, Goldnanopartikel an oxidierte mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren zu binden.<sup>[125]</sup> Mit Hilfe der Bingel-Reaktion<sup>[126]</sup> oder der Verwendung von DNA-Molekülen<sup>[127]</sup> konnte die Oberfläche von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren so funktionalisiert werden, dass Goldnanopartikel kovalent gebunden wurden. Die Funktionalisierung mit Silanen ergab Siliciumdioxid-Nanoröhren mit "Korken" aus Polystyrolnanopartikeln<sup>[128]</sup> oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, an die CdSe/ZnS-Kern/Schale-Nanopartikel kovalent gebunden sind.<sup>[129]</sup>

Eine andere Methode, die sich für die Herstellung von Nanohybridmaterialien mit kovalenter Bindung eignet, ist die Carbodiimid-Kupplung. Mit Hilfe dieses Verfahrens, das für die Immobilisierung von Proteinen auf Kohlenstoffnanoröhren etabliert wurde, gelang in diesem Zusammenhang bereits die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Gold-<sup>[130]</sup>, TiO<sub>2</sub>-<sup>[131]</sup>, PbSe-<sup>[132]</sup> und CdSe/ZnS-Kern/Schale-Nanopartikeln<sup>[133]</sup>. Die theoretische Bindung eines Proteins an eine Kohlenstoffnanoröhre mittels Carbodiimid-Kupplung ist in **Abb. 2-21** dargestellt. Im ersten Schritt wird die inerte Kohlenstoffnanoröhre **1** durch Behandlung mit Säure oxidiert, um Carboxylgruppen an

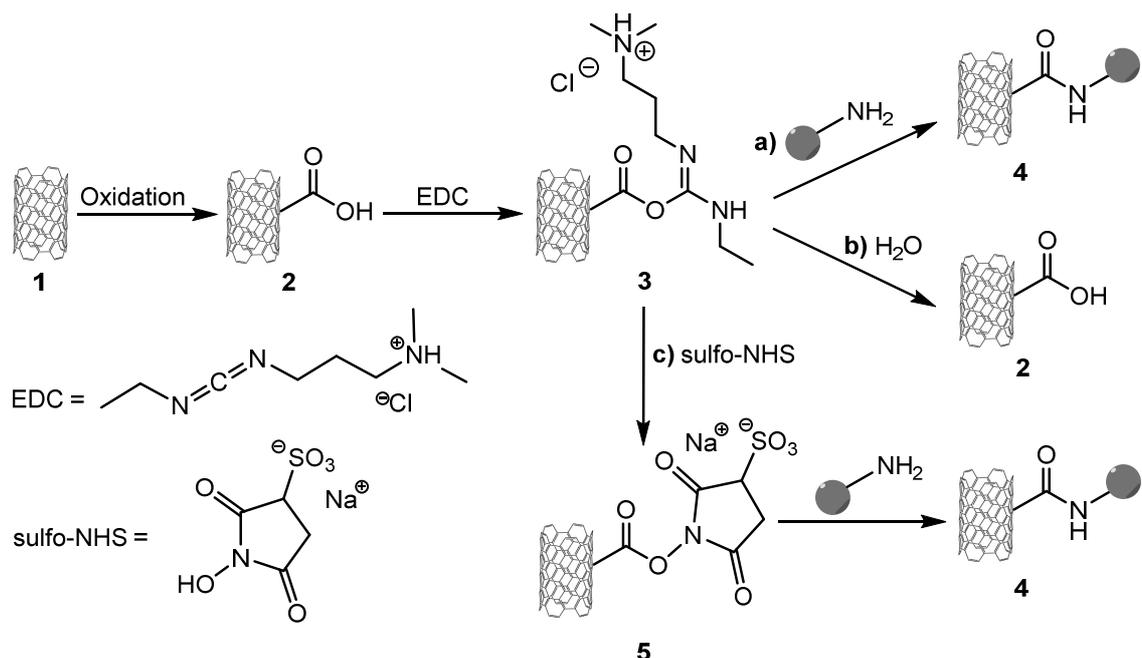


Abbildung 2-21: Carbodiimid-Kupplung (nach [134])

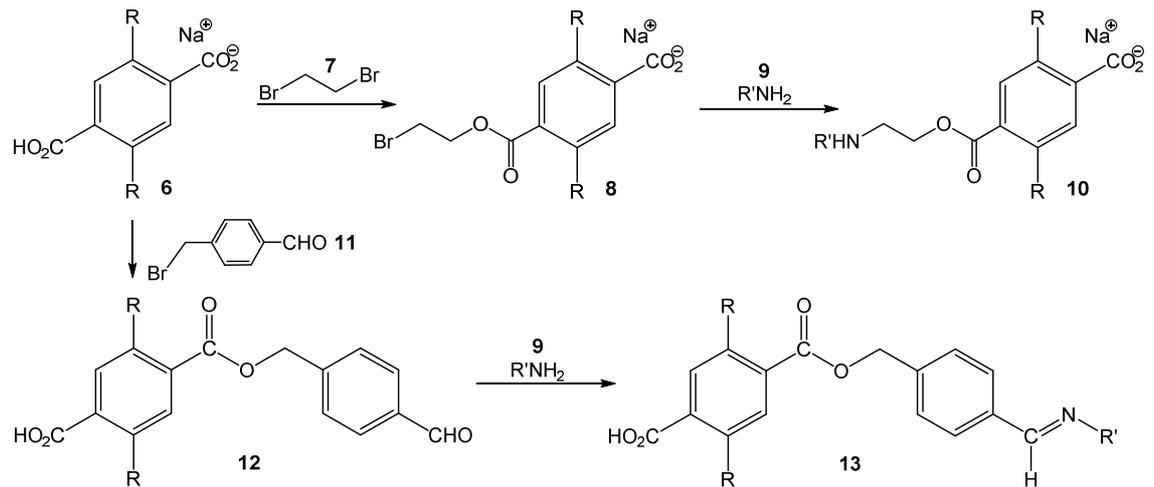


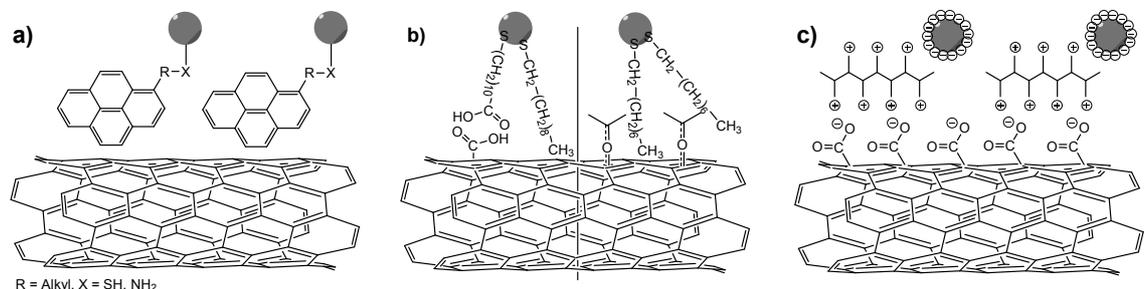
Abbildung 2-22: Reaktionen von DBE und BMBA mit Carboxylgruppen (nach [136])

den Enden und an Defektstellen zu erzeugen. Durch anschließende Reaktion mit 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) entsteht das *O*-Acylisourea-Intermediat **3**, das mit der Aminogruppe eines Proteins oder eines Nanopartikels unter Ausbildung einer stabilen Amidbindung die Verbindung **4** bildet (a). Da das Intermediat **3** jedoch sehr instabil und äußerst hydrolyseempfindlich ist, entsteht in Gegenwart von Wasser erneut die oxidierte Kohlenstoffnanoröhre **2** (b). Um die daraus resultierende geringe Effizienz dieser Kupplung zu verbessern, kann **3** durch Zugabe von *N*-Hydroxysulfosuccinimid (sulfo-NHS) stabilisiert werden (c). Der hierbei entstehende NHS-Ester **5** erhöht die Effizienz der Carbodiimid-Kupplung um das 10- bis 20-Fache.<sup>[134]</sup> Der genaue Mechanismus der Carbodiimid-Kupplung wurde von Nakajima und Ikada genauestens untersucht und aufgeklärt. Da es sich dabei um eine pH-sensitive Reaktion handelt, empfiehlt sich die Durchführung in einer Pufferlösung.<sup>[135]</sup>

Weitere mögliche Strategien für die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen Nanoröhren oder -fasern und Nanopartikeln könnten die Reaktionen mit 4-(Bromomethyl)benzaldehyd (BMBA) und 1,2-Dibromethan (DBE) sein (Abb. 2-22).<sup>[136]</sup> Die Carboxylgruppe der Ausgangsverbindung **6** substituiert dabei zunächst das Bromatom des BMBA **11** bzw. ein Bromatom des DBE **7**. Durch anschließende Reaktion des Zwischenproduktes **8** mit dem Amin **9** entsteht das Produkt **10** unter Substitution des zweiten Bromatoms des DBE **7**. Reaktion des Esters **12** mit dem Amin **9** liefert dagegen das Imin bzw. die Schiff'sche Base **13**.<sup>[137],[138]</sup>

### 2.3.2 Nicht-kovalente Bindungen

Im Vergleich zu den kovalenten Bindungen werden die Nanopartikel hier durch schwächere intermolekulare Wechselwirkungen an die Oberfläche der Nanoröhren oder -fasern gebunden. Dazu gehören unter anderem  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen ( $\pi$ - $\pi$ -Stacking), hydrophobe oder elektrostatische Anziehungskräfte. Beim  $\pi$ - $\pi$ -Stacking handelt es sich um elektrostatische, anziehende Kräfte zwischen aromatischen Verbindungen, die reich an  $\pi$ -Elektronen sind. Als besonders geeignet haben sich in diesem Zusammenhang Pyrenderivate erwiesen, mit deren Hilfe Gold-<sup>[139],[140]</sup> und Eisenoxidnanopartikel<sup>[141]</sup> via  $\pi$ - $\pi$ -Stacking an Kohlenstoffnanoröhren gebunden werden konnten (**Abb. 2-23 a**). Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoffnanoröhren durch Verwendung von Benzylmercaptan als Linker mit Platinnanopartikeln funktionalisiert werden können.<sup>[142]</sup> Hydrophobe Wechselwirkungen entstehen bei der Verdrängung von Wassermolekülen zwischen zwei unpolaren Grenzflächen. Lipophile Nanopartikel-Liganden können daher hydrophob mit einer reinen oder einer mit z. B. Aceton modifizierten Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren wechselwirken (**Abb. 2-23 b**). Zusätzlich kann eine mit Carboxylgruppen funktionalisierte Nanoröhrenoberfläche zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu polaren Liganden führen.<sup>[143],[144]</sup> Um elektrostatische Anziehungskräfte für die Bindung von Nanopartikeln an Kohlenstoffnanoröhren zu nutzen, müssen diese zunächst oxidiert werden. Carboxylatgruppen auf der Oberfläche können dann mit positiv geladenen Polyelektrolyten wechselwirken, an die beispielsweise negativ geladene Goldnanopartikel gebunden werden können (**Abb. 2-23 c**).<sup>[145]</sup> Umgekehrt können aber auch positiv geladene Gold-<sup>[146]</sup> und Eisenoxidnanopartikel<sup>[147]</sup> elektrostatisch an eine mit negativer Ladung modifizierte Oberfläche gebunden werden.



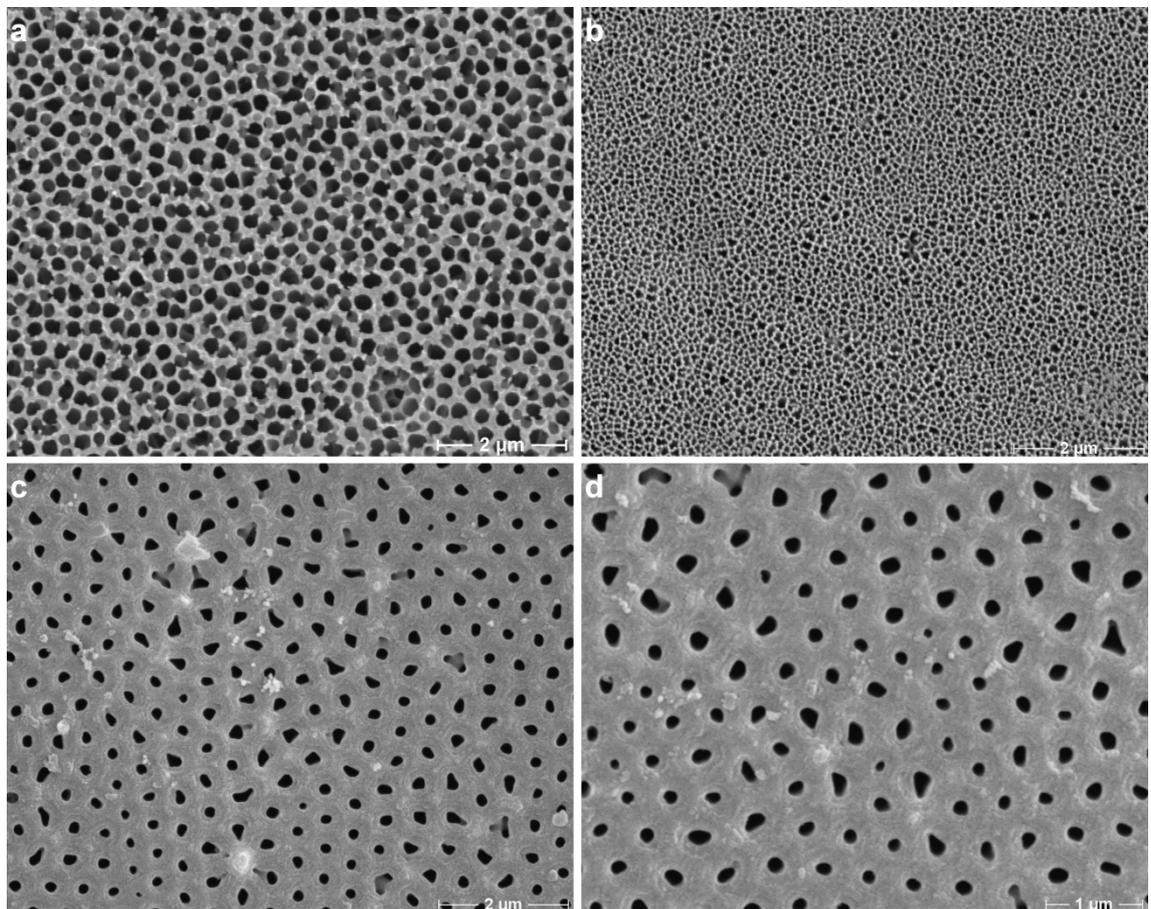
**Abbildung 2-23:** Bindung von Nanopartikeln an Kohlenstoffnanoröhren durch **a)**  $\pi$ - $\pi$ -Stacking (nach [139],[140]), **b)** hydrophobe (nach [143],[144]) und **c)** elektrostatische Wechselwirkungen (nach [145])

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Technische Daten und Materialien

- *Template*

Als Template wurden die Aluminiumoxidmembranen *Anodisc 13* der Firma Whatman Ltd. (Durchmesser 13 mm, Dicke 60  $\mu\text{m}$ , Porendurchmesser 200 nm (**Abb. 3-1 a**) bzw. 100 nm (**Abb. 3-1 b**)), sowie die Aluminiumoxidmembranen der Firma Smart-Membranes GmbH (Durchmesser 13 mm, Dicke 50  $\mu\text{m}$ , Porendurchmesser 160 nm (**Abb. 3-1 c/d**)) verwendet.



**Abbildung 3-1:** Verwendete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template von **a/b**) Whatman und **c/d**) SmartMembranes

- *Basismoleküle und weitere Chemikalien*

Für die Herstellung der Nanofasern und -röhren wurden die in **Tabelle 3-1** aufgeführten organischen Verbindungen verwendet. Alle weiteren Chemikalien befinden sich in **Tabelle 3-2**, Lösungsmittel in **Tabelle 3-3**. Das verwendete Wasser wurde durch einen

Purelab Classic der Firma ELGA LabWater GmbH aufbereitet (Reinheitsgrad Typ I, spezifischer Widerstand  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

**Tabelle 3-1:** Verwendete organische Verbindungen bzw. Basismoleküle

Verbindung	Strukturformel	Firma	Reinheit
POT-co-DOT		Sigma-Aldrich	/
Rubicen		Acros Organics	98 %
Cumarin 6		Sigma-Aldrich	98 %
DTCI		Alfa Aesar	96 %
DTDCI		Alfa Aesar	99 %
DIDCPF <sub>6</sub>		FEW Chemicals	99.2 %
SQIII		Sigma Aldrich	90 %
SQOH		FEW Chemicals	/
DAT-A		Univ. OL, AG Christoffers	/
DAT-1		Univ. OL, AG Christoffers	/

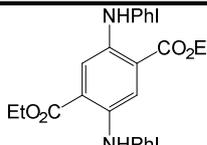
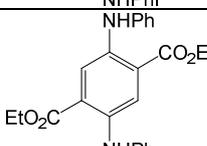
Verbindung	Strukturformel	Firma	Reinheit
DAT-2		Univ. OL, AG Christoffers	/
DAT-3		Univ. OL, AG Christoffers	/

Tabelle 3-2: Verwendete Chemikalien

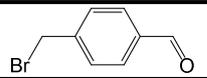
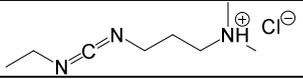
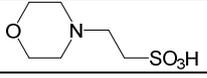
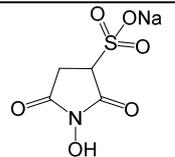
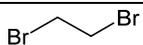
Verbindung	Strukturformel	Firma	Reinheit
BMBA		Fisher Scientific	97 %
EDC		Merck	/
MES		Sigma- Aldrich	≥ 99 %
NaOH	/	Carl Roth	99 %
sulfo-NHS		Sigma- Aldrich	≥ 98 %
DBE		Merck	99 %

Tabelle 3-3: Verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Summenformel	Firma	Reinheit
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	VWR Int.	99.9 %
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	VWR Int.	99.2 %
DCM	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	VWR Int.	100 %
DPBS	NaCl, KCl, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> & Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> O	Sigma- Aldrich	/
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	VWR Int.	99.9 %
n-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	VWR Int.	97.5 %
THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	VWR Int.	100 %
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	VWR Int.	99.8 %

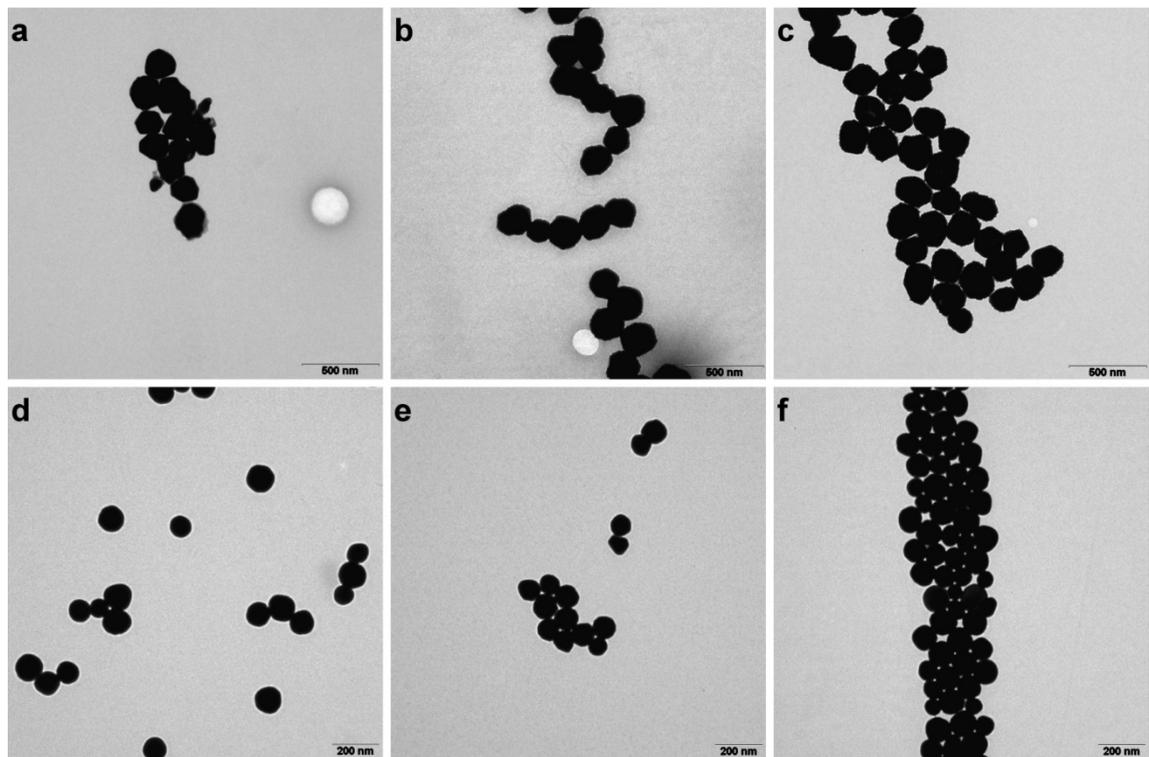
- *Nanopartikel*

Die für die Herstellung von Nanohybridmaterialien verwendeten metallischen Nanopartikel stammen von der Firma nanoComposix Europe. Es handelt sich dabei um die in **Tabelle 3-4** aufgeführten Gold- und Silberpartikel mit verschiedenen Liganden in

Wasser. TEM-Aufnahmen der Partikel befinden sich in **Abb. 3-2**, Strukturformeln der Liganden in **Tabelle 3-5**.

**Tabelle 3-4:** Nanopartikel

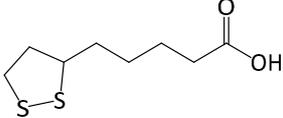
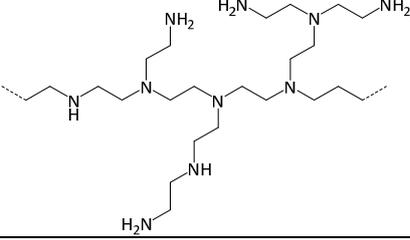
Metall	Durchmesser [nm] lt. Herst.	Variationskoeffizient	Ligand	Konzentration [mg ml <sup>-1</sup> ]
Silber	199.9 ± 18.6	9.3 %	bPEI	1.23
Silber	195.2 ± 19.3	9.9 %	PEG	1.08
Silber	209.9 ± 25.2	12.0 %	Liponsäure	1.09
Gold	104.7 ± 12.7	12.2 %	bPEI	1.07
Gold	97.0 ± 13.1	13.5 %	PEG	0.94
Gold	96.4 ± 12.5	13.0 %	Liponsäure	1.13



**Abbildung 3-2:** TEM-Aufnahmen der Silber- (mit bPEI- (a), PEG- (b) und Liponsäure-Liganden (c)) und Goldnanopartikel (mit bPEI- (d), PEG- (e) und Liponsäure-Liganden (f))

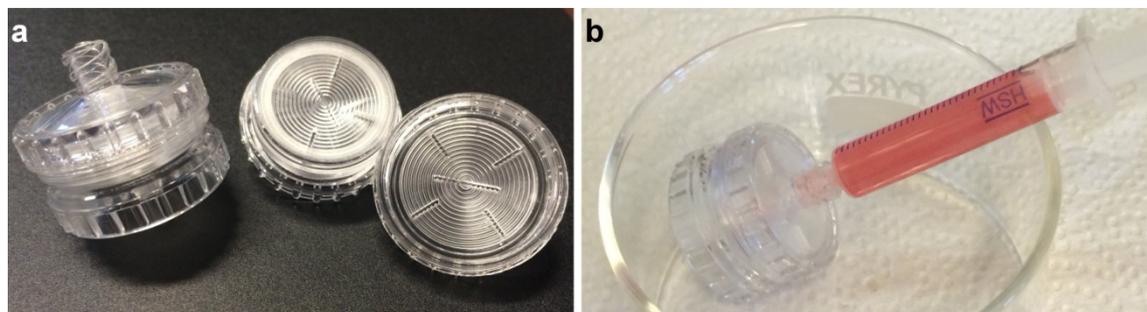
**Tabelle 3-5:** Liganden der Nanopartikel

Ligand	Strukturformel	Zeta-Potential (pH 7)
PEG	$\text{H} \left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \text{O} - \text{H}$	neutral

Ligand	Strukturformel	Zeta-Potential (pH 7)
Liponsäure		negativ
bPEI		positiv

- *Sonstige Materialien*

Die Separation der Nanofasern voneinander erfolgte mit dem Ultraschallbad *Bandelin SONOREX RK 156* und die Filtration mit Hilfe eines wiederverwendbaren Spritzenvorsatzes aus Polycarbonat mit Silikondichtung von der Firma Sartorius (**Abb. 3-3**). Die verwendeten Filter bestehen aus Polycarbonat (*Whatman Nuclepore Track-Etched Membranes*, Ø 25 mm, Poren-Ø 15 nm) oder PVDF (*Durapore Filter Membranes*, Ø 25 mm, Poren-Ø 0.22 µm).

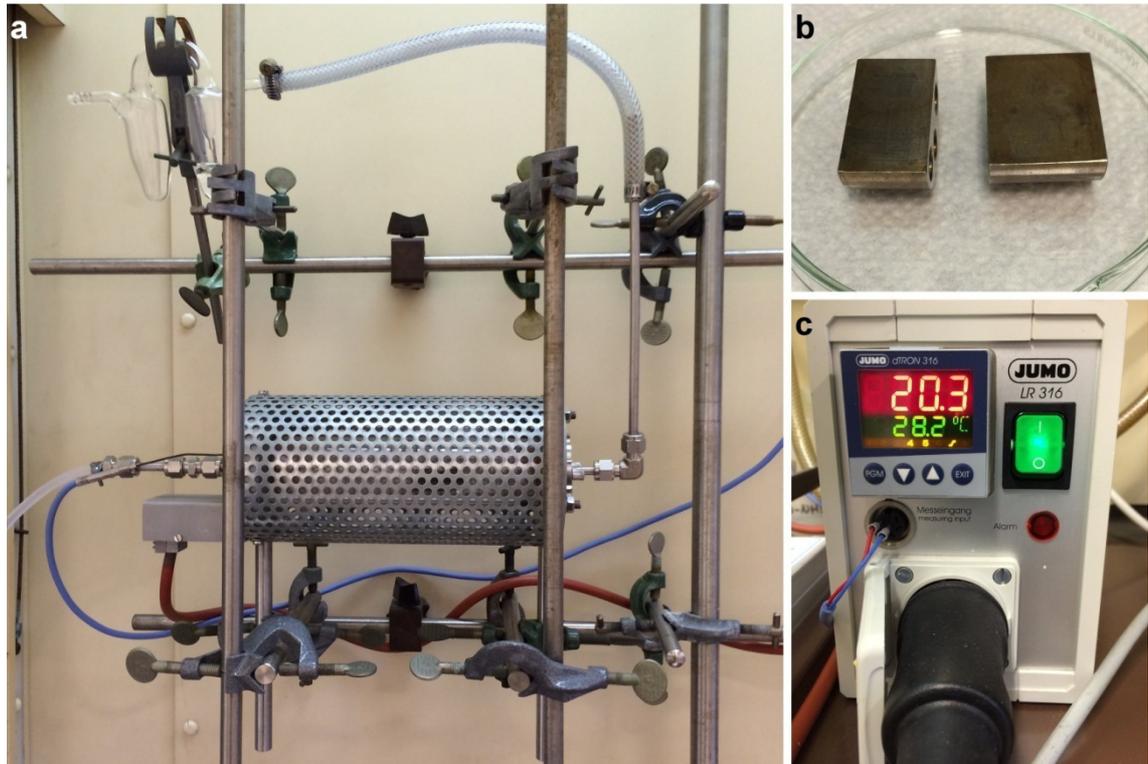


**Abbildung 3-3:** a) Wiederverwendbare Spritzenvorsätze von Sartorius, b) DAT-3-Nanofasern in Natronlauge vor der Filtration

- *Röhrenofen*

Die Herstellung der Nanoröhren und -fasern aus der Schmelze erfolgte in einem Röhrenofen, der in den mechanischen Werkstätten der Universität Oldenburg entwickelt und gebaut wurde (**Abb. 3-4 a**). Der Ofen ist auf beiden Seiten abschließbar und verfügt über einen Gaseinlass auf der linken Seite und einen Gasablass auf der rechten Seite. Die Probenhalter aus Edelstahl wurden ebenfalls in den mechanischen Werkstätten der Universität Oldenburg hergestellt (**Abb. 3-4 b**). Für die Temperaturregelung wurde der

Laborregler *LR 316* im Tischgehäuse von der Firma Jumo GmbH & Co. KG mit einem Thermoelement des Typs „L“ (Fe-CuNi) verwendet (**Abb. 3-4 c**).



**Abbildung 3-4:** Verwendeter Röhrenofen (a) mit Probenhaltern (b) und Temperaturregler (c)

- *Elektronenmikroskopie*

Zur bildlichen Darstellung der hergestellten Nanomaterialien wurde das Rasterelektronenmikroskop *Hitachi S-3200N* mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Die Bildaufnahme und -bearbeitung erfolgte mit *DISS 5* (Digital Image Scanning System) und *DIPS* (Digital Image Processing System) von der Firma point electronic GmbH. Die Proben wurden mit *PLANO Leit-Tabs* auf Stiftprobentellern aus Aluminium (Plano GmbH) oder Edelstahl (mechanische Werkstätten der Universität Oldenburg) fixiert. Zusätzlich wurden die Proben mit einer Goldschicht von 15 nm Dicke beschichtet. Dies erfolgte mit dem *BAL-TEC SCD 005 Sputter Coater* mit integriertem Schwingquarz-Schichtdicken-Messgerät *Balzers QSG 301*.

Die TEM-Aufnahmen wurden mit dem *Zeiss EM 902A* mit der Software *iTEM 5.0* der Firma Olympus Soft Imaging Solutions GmbH aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 80 kV. Für die hochauflösenden TEM-Aufnahmen und die Analyse der Elementzusammensetzungen wurde das *JOEL JEM-2100F* mit den Programmen *Gatan Digital Micrograph 2.02.800.0* und *INCA 4.15* von der Firma

Oxford Instruments verwendet. Beim EDX-Detektor handelte es sich um einen *Oxford X-Max 80 mm<sup>2</sup>*. Die Beschleunigungsspannung betrug in diesem Fall 200 kV. Die Untersuchung von Nanopartikeln erfolgte auf Kupfernetzchen mit Formvar-Film (Plano GmbH, 300 mesh-Netzchen, Ø 3.05 mm) und die der Nanofasern auf Kupfernetzchen mit Lacey-Kohlefilm (Plano GmbH, 300 mesh-Netzchen, Ø 3.05 mm).

- *Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie*

Für die Aufnahme der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der Basismoleküle in Lösung wurden zunächst DCM-Lösungen mit einer Konzentration von 0.1 mg ml<sup>-1</sup> hergestellt und für die Messung wie jeweils angegeben verdünnt. Die Absorption wurde mit einem *Spekol 2000* mit der Software *WinAspect 2.3.1.0* von der Firma Analytik Jena aufgenommen. Die Messung der Fluoreszenz erfolgte mit einem Fluoreszenzspektrometer des Typs *LS-5* von Perkin Elmer. Die Fluoreszenzspektren fester Pulver und Nanomaterialien wurden mit dem *Symphony* der Firma Jobin Yvon Horiba Inc. mit einem Detektor des Typs *CCD-1024x256-BIDD-3LS* und dem Monochromator *Triax 320* aufgenommen. Die Proben wurden hierzu zwischen einem Objektträger (*Menzel*, 26 x 76 x 1 mm) und einem Deckglas (*Menzel*, 18 x 18 mm) in Glycerol-Gelatine von Sigma-Aldrich eingebettet. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit der Software *SynerJY 1.6.0.0*.

- *Konfokale Laserrastermikroskopie*

Die konfokalmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem *TCS SP2 AOBS* der Firma Leica durchgeführt. Die Präparation der festen Proben entspricht dabei derjenigen für die Fluoreszenzspektroskopie. Zur Anregung standen ein Argon-Ionen-Laser (488 nm) und ein Helium-Neon-Laser (633 nm) zur Verfügung. Bei der verwendeten Software handelt es sich um die *Leica Confocal Software 2.61*.

- *Thermische Analyse*

Für die thermischen Analysen wurde ein Gerät des Typs *TGA/DSC 1* der Firma Mettler-Toledo GmbH mit der Software *STARe 9.3* bzw. *12.10 b* verwendet. Dazu wurden die Korundtiegel zunächst leer und anschließend mit einer definierten Menge der zu untersuchenden Verbindung vermessen. Die Messungen erfolgten in einem Stickstoffstrom von ca. 60 ml min<sup>-1</sup> und mit einer Heizrate von 10 °C min<sup>-1</sup>. Der messbare Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis zu 1050 °C.

- *XRPD*

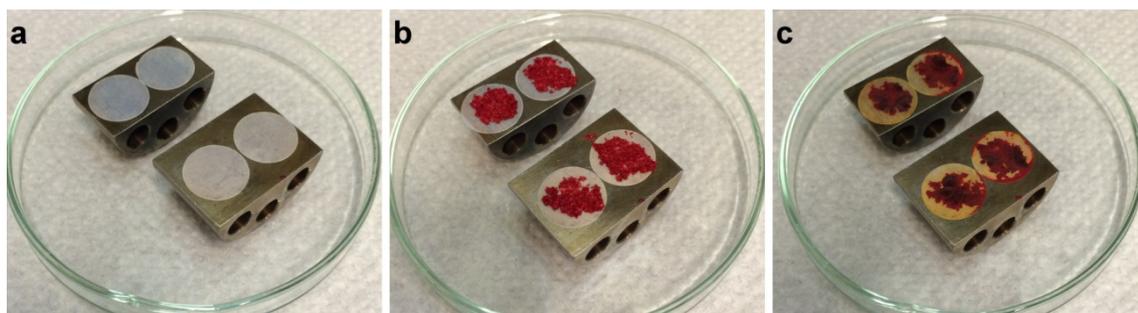
Die Röntgenbeugung erfolgte an einem Diffraktometer des Typs *STADI P* mit der Software *WinXPow 2007* von der Firma *STOE & Cie GmbH*. Als Röntgenquelle diente dabei Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.18$  pm). Die pulverförmigen Proben wurden zunächst gemörsert, auf eine Adhäsivfolie gegeben und auf einem Transmissionsprobenträger fixiert.

- *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse*

Einkristalle wurden mit Hilfe eines Inertöls an einer Kapillarnadel befestigt und mit Stickstoff gekühlt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten, sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Bruker Apex II CCD Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) als Röntgenquelle.

### 3.2 Herstellung von organischen Nanofasern und -röhren

Vor der Benetzung wurden die Template im Ultraschallbad unter Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (Aceton, Toluol, Wasser) gereinigt. Die Basismoleküle wurden mittels TGA/DSC untersucht, um festzustellen, ob sich die Verbindungen beim Erhitzen zersetzen oder ob sie einen definierten Schmelzpunkt besitzen. Danach entschied sich, ob die Benetzung der Template aus der Lösung oder aus der Schmelze erfolgte. Die Präparation aus der Schmelze ist exemplarisch an der Verbindung DAT-3 in **Abb. 3-5** dargestellt. Die Template wurden zunächst auf den Ofenprobenträgern aus Edelstahl platziert (**a**), danach wurde etwa ein Mikrolöffel der jeweiligen Verbindung auf den Templaten verteilt (**b**) und diese im Anschluss in die Template eingeschmolzen (**c**). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Template mit einem Skalpell von überschüssigem Feststoff befreit und mit Wasser abgespült. Zur selektiven Entfernung des Aluminiumoxids wurden die Template mit einem Leit-Tab auf einem Stiftprobenteller aus Edelstahl fixiert und für die in den **Kapiteln 4.1.1 - 4.1.6** angegebene Zeit in 1.5 M Natronlauge gelegt und im Anschluss mit Wasser gewaschen. Sollten die Nanofasern und -röhren separiert vorliegen, wurden die Template direkt in 1.5 M Natronlauge gelegt, anschließend mit dem Ultraschallbad separiert und mit Hilfe eines Spritzenvorsatzes filtriert, der eventuelle grobe Templatreste und größere Nanofaserbündel bereits von der Probe abtrennt. Anschließend wurden die Fasern im Spritzenvorsatz mit Wasser gewaschen. Für die Untersuchung im



**Abbildung 3-5:** Herstellung von DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze; Template auf Probenhaltern für den Röhrenofen (a), Beladung der Template mit dem Basismolekül (b) und eingeschmolzene Nanofasern (c)

REM wurden die Filter entweder direkt auf ein Leit-Tab aufgeklebt oder die Nanofasern wurden mit Hilfe von Wasser oder einem Skalpell auf ein Stück Glas (5 x 5 mm) transferiert. Dieses wurde anschließend mit einem Leit-Tab auf einem Stiftprobenteller aus Aluminium fixiert. Die konfokalmikroskopischen und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an getrockneten Pulvern, die mit einem Skalpell vom Filter entfernt wurden. In **Tabelle 3-6** befindet sich eine Übersicht über die durchgeführten Präparationsmethoden. Bei den Angaben zur Schmelze handelt es sich um die letztendlich erfolgreichen Heizprogramme. Die Herstellung von Rubicen- und Cumarin 6-Nanostrukturen aus der Schmelze wurde dabei von Sonja Marz im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt.<sup>[148]</sup> Die Präparation der DAT-2-Nanofasern aus Chloroform erfolgte unter Mitwirkung der Studierenden Julian Gunkel und Julian Behnken.<sup>[149]</sup> Sofern in **Kapitel 4.1** und **4.2** nicht anders angegeben, wurden die Template *Anodisc 13* der Firma Whatman Ltd. mit einem nominellen Porendurchmesser von 200 nm verwendet.

**Tabelle 3-6:** Übersicht der durchgeführten Präparationen

Verbindung	Schmelze / Heizprogramm			Lösungsmittel
	$T$ [°C]	Heizrate* [°C min <sup>-1</sup> ]	Heizdauer [min]	
POT- <i>co</i> -DOT	/	/	/	DCM, THF, Toluol
Rubicen	310 <sup>[148]</sup>	10 <sup>[148]</sup>	30 <sup>[148]</sup>	DCM
Cumarin 6	215 <sup>[148]</sup>	6.5 <sup>[148]</sup>	30 <sup>[148]</sup>	DCM
DTCI	/	/	/	Chloroform, DCM
DTDCI	/	/	/	Aceton, Chloroform, DCM
DIDCPF <sub>6</sub>	/	/	/	Aceton, DCM, Toluol
SQIII	/	/	/	Chloroform, DCM
SQOH	/	/	/	Aceton, DCM
DAT-A	210	6	15	/
DAT-1	115	3	15	Toluol
DAT-2	215	6.5	15	Chloroform <sup>[149]</sup>
DAT-3	150	5	15	Toluol

\* Die Präparation der Nanofasern ist nahezu unabhängig von der gewählten Heizrate

Neben der Templatbenetzung wurde zusätzlich versucht, Nanofasern aus SQIII durch Selbstassemblierung herzustellen. Dazu wurde der Farbstoff in DCM und Chloroform gelöst, diese Lösungen in Wasser gegeben und der entstandene Feststoff nach etwa 24 h mit Hilfe von einem Stück Glas an der Wasser/Lösungsmittel-Grenzfläche entnommen. Genaueres ist in **Kapitel 4.1.5** zu finden.

### 3.3 Herstellung von Nanohybridmaterialien

- *Carbodiimid-Kupplung*

Die Carbodiimid-Kupplung wurde in DPBS- (pH 7.06) und MES-Pufferlösung (pH 6.99) durchgeführt. Die sich noch im Templat befindenden DAT-3-Nanofasern wurden zunächst mit 1.5 M Natronlauge gespült, um den Ethylester zu verseifen. Die Reaktion wurde dabei mit Nanofasern durchgeführt, die sich noch im Templat befinden, damit die Nanopartikel an die Faserenden gebunden werden. Anschließend wurde je ein Templat in ein Rollrandglas gegeben und mit 1 ml EDC-Lösung (5 mg/ml DPBS oder MES) versetzt. Diese Reaktion wurde einmal mit und einmal ohne die Zugabe von 1 ml sulfo-NHS-Lösung (10 mg/ml DPBS oder MES) durchgeführt. Nach 30 min wurden die Template mit dem jeweiligen Puffer abgespült und in 1 ml Pufferlösung gelegt. Es folgte die Zugabe von 1 ml Silbernanopartikellösung (Ligand bPEI, 20 µl/ml Puffer) und erneutes Spülen mit dem jeweiligen Puffer und Wasser nach 2 h Reaktionszeit. Das Aluminiumoxid wurde selektiv mit 1.5 M Natronlauge entfernt (etwa 1.5 h Ätzzeit), die Fasern mittels Ultraschallbad separiert, filtriert und mit Wasser gewaschen. Neben den Filtern und den separierten Fasern wurden auch die Templatoberflächen nach der Reaktion mit dem REM untersucht.

- *Kupplung mit DBE und BMBA*

Um die Reaktionswahrscheinlichkeit zu erhöhen, wurde die Fläche vergrößert, so dass in einem Rollrandglas zu je 3 mg der separierten DAT-3-Nanofasern in 3 ml Wasser DBE im Massenverhältnis 1:10 und 1:1 gegeben wurde. Die Reaktionslösungen wurden an einem Rotationsverdampfer angebracht und bei einer Temperatur von 40 - 50 °C 5 h lang gerührt. Die Nanofasern wurden anschließend filtriert und gewaschen. Nach etwa 24 h wurden die Filter mit 3 ml Wasser abgespült und Silbernanopartikellösung (Ligand bPEI, 100 µl + 1 ml Wasser) zugegeben. Nach etwa 4 h Reaktionszeit am Rotationsverdampfer bei 40 - 50 °C wurden die Fasern erneut filtriert und gewaschen. Das

trockene Pulver wurde auf einem Leit-Tab auf einem Stiftprobenteller aus Aluminium fixiert. Zur Überprüfung der Reaktion wurde eine Adsorption der Silbernanopartikel an die Nanofasern unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurde in einem Rollrandglas zu 3 mg der Nanofasern in 3 ml Wasser Silbernanopartikellösung (Ligand bPEI, 100  $\mu$ l + 1 ml Wasser) gegeben und dieses an einem Rotationsverdampfer angebracht. Nach 4 h bei 40 - 50 °C wurden die Fasern filtriert und gewaschen.

Für die Kupplung mit BMBA wurden 3 mg der Nanofasern und 30 mg BMBA in 4 ml Wasser in einem Rollrandglas am Rotationsverdampfer angebracht. Nach 5 h Reaktionszeit bei 40 - 50 °C wurden die Fasern filtriert und gewaschen. 24 h später wurden diese mit 4 ml Wasser vom Filter gespült und Silbernanopartikellösung (Ligand bPEI, 100  $\mu$ l + 1 ml Wasser) zugegeben. Das Rollrandglas wurde erneut am Rotationsverdampfer befestigt und die Fasern nach 4 h bei 40 - 50 °C filtriert und gewaschen.

- *Adsorption*

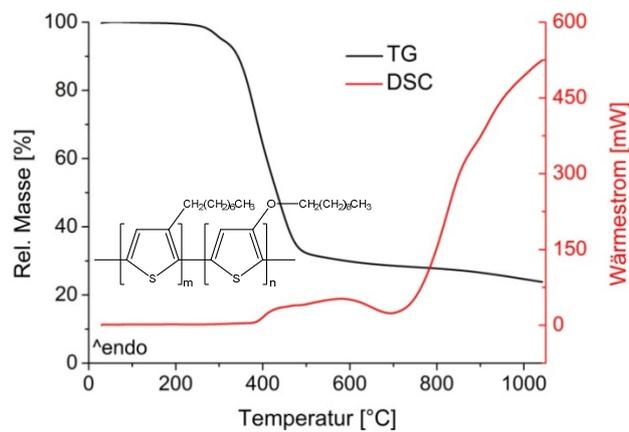
1 mg der Nanofasern wurden mit 1 ml Wasser in ein Rollrandglas gegeben und etwa 10 s im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden 100  $\mu$ l der jeweiligen Nanopartikellösung in 1 ml Wasser zugegeben und nach etwa 2 h mit Hilfe eines Spritzenvorsatzes filtriert und mit Wasser gewaschen. Die Fasern wurden erneut mit Hilfe von Wasser oder einem Skalpell auf ein Stück Glas (5 x 5 mm) transferiert und mit einem Leit-Tab auf einem Stiftprobenteller aus Aluminium fixiert. Im Falle der Goldnanopartikel wurden zusätzlich einige Tropfen des Gemisches vor der Filtration entnommen und für die Untersuchung im REM auf ein Stück Glas (5 x 5 mm) getropft. Die Adsorption der Silbernanopartikel wurde darüber hinaus auch auf mit Nanofasern gefüllten Templaten, die etwa 10 min mit Natronlauge behandelt wurden, und auf den Filtern befindlichen Nanofasern untersucht.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Organische Nanofasern und -röhren

#### 4.1.1 POT-co-DOT

Bei dem elektrisch leitfähigen Copolymer POT-co-DOT handelt es sich um einen dunkelblauen Feststoff, der, wie anhand der thermischen Analyse (**Abb. 4-1**) zu erkennen ist, keinen Schmelzpunkt besitzt und ab einer Temperatur von etwa 250 °C langsam beginnt sich zu zersetzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich

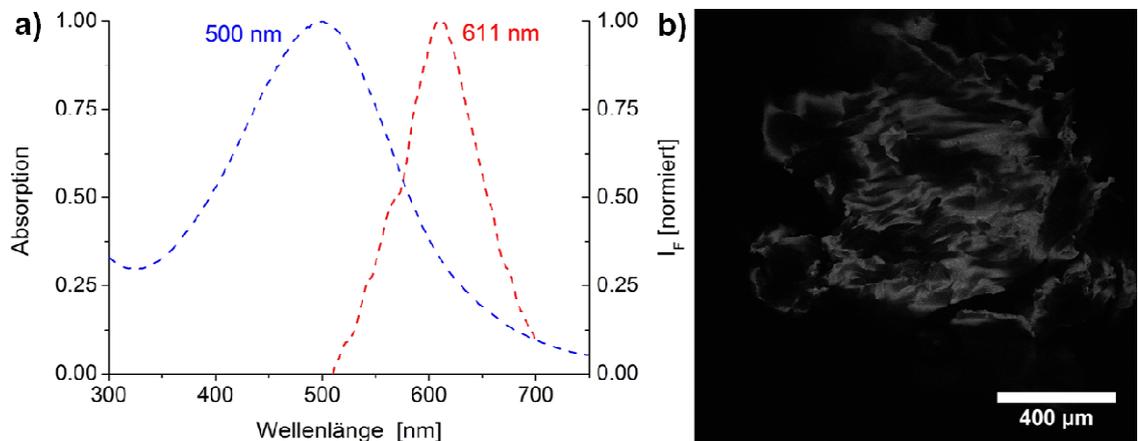


**Abbildung 4-1:** Thermische Analyse von POT-co-DOT

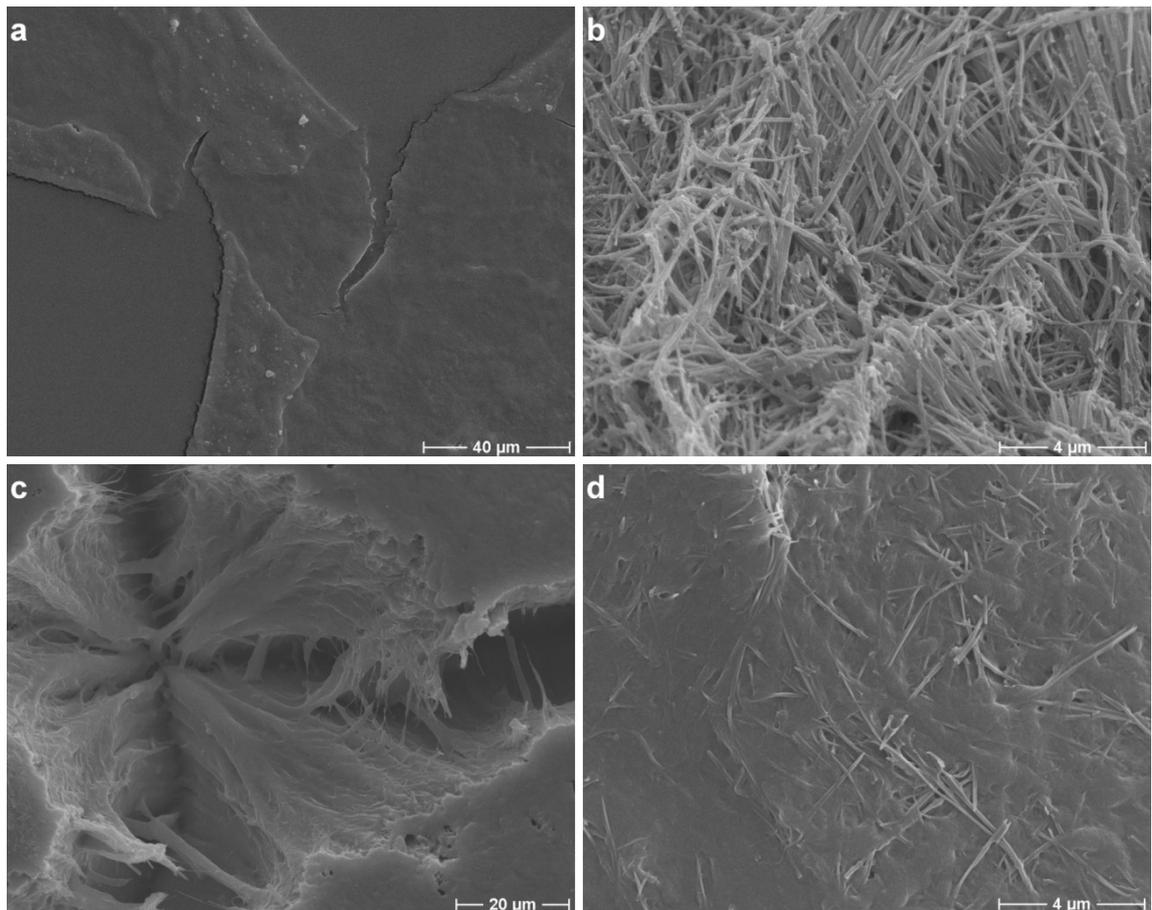
in organischen Lösungsmitteln, wie DCM, THF und Toluol. Dünne Schichten aus reinem POT-co-DOT und Kompositfilme mit Fulleren wurden bereits auf ihre Tauglichkeit für photovoltaische Anwendungen untersucht. Die Präparation dieser Filme erfolgte dabei mittels Rotationsbeschichtung<sup>[150]</sup> oder elektro-phoretischer Abscheidung<sup>[151]</sup>. Nano-

strukturen dieser Verbindung sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

Das Fluoreszenz- bzw. UV/Vis-Spektrum einer DCM-Lösung mit einer Konzentration von  $c = 0.025 \text{ mg ml}^{-1}$  ist in **Abb. 4-2 a** gezeigt. Da das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{A,\text{max}} = 500 \text{ nm}$  liegt, wurde diese Wellenlänge für die Anregung der Fluoreszenz verwendet, deren Maximum bei  $\lambda_{F,\text{max}} = 611 \text{ nm}$  zu finden ist. Die Anregung von



**Abbildung 4-2:** a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von POT-co-DOT in DCM ( $c = 0.025 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und b) CLSM-Aufnahme von POT-co-DOT-Pulver (Anregung bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ )



**Abbildung 4-3:** REM-Aufnahmen von der Templatbenetzung mit POT-*co*-DOT-Lösungen: **a)** 2 Tropfen DCM, **b)** 1 Tropfen DCM, **c)** 2 Tropfen THF, **d)** 2 Tropfen Toluol

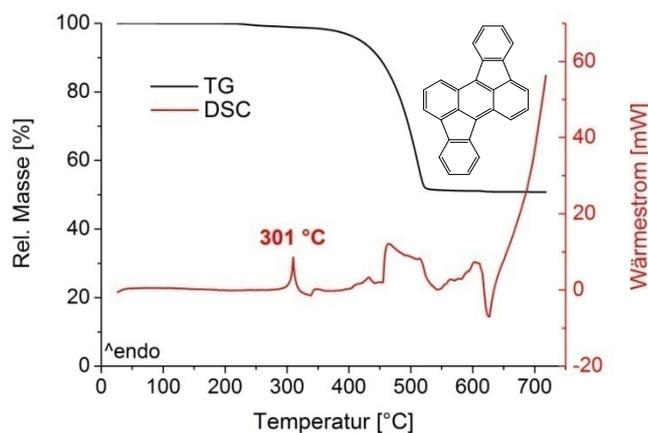
pulverförmigem POT-*co*-DOT mit einem HeNe-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) zeigt in der CLSM-Aufnahme (**Abb. 4-2 b**), dass der ungelöste Feststoff über eine schwache Fluoreszenz verfügt.

Da das Copolymer, wie bereits erwähnt, keinen Schmelzpunkt besitzt, musste die Präparation der Nanofasern aus Lösung erfolgen. Die erhaltenen Ergebnisse der Templatbenetzung mit Lösungen von DCM, THF und Toluol sind in **Abb. 4-3** gezeigt. Die Benetzung erfolgte dabei jeweils mit zwei Tropfen der jeweiligen gesättigten Lösung und die Ätzzeit zur Entfernung der Template in 1.5 M Natronlauge betrug 20 - 50 min. Die Nanostrukturierung erwies sich in diesem Fall als sehr schwierig, da in den meisten Fällen lediglich Reste der Template oder dünne Schichten aus POT-*co*-DOT (**Abb. 4-3 a**) erhalten werden konnten. Lediglich die Benetzung mit nur einem Tropfen einer gesättigten DCM-Lösung lieferte Nanofasern, die jedoch nicht separiert werden konnten, da sie teilweise stark verklebt waren (**b**). Die Verwendung der anderen Lösungsmittel lieferte in jedem Fall kollabierte Nanostrukturen. THF-Lösungen führten zu einer verklebten faserartigen Struktur, bei der es sich ebenfalls um umhüllte Tem-

platreste handeln könnte (c). Toluol lieferte eine Schicht, in der die Nanofasern zwar noch erkennbar, aber aufgrund der starken Verklebung nicht trennbar sind (d).

#### 4.1.2 Rubicen

Das Anthracenderivat Rubicen ist ein dunkelroter Feststoff, der bei einer Temperatur von 301 °C schmilzt und sich ab einer Temperatur von etwa 375 °C zersetzt (**Abb. 4-4**). Es ist unlöslich in Wasser und löslich in organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, DCM und Chloroform. In der Literatur wurden bisher keine Nanostrukturen beschrieben,

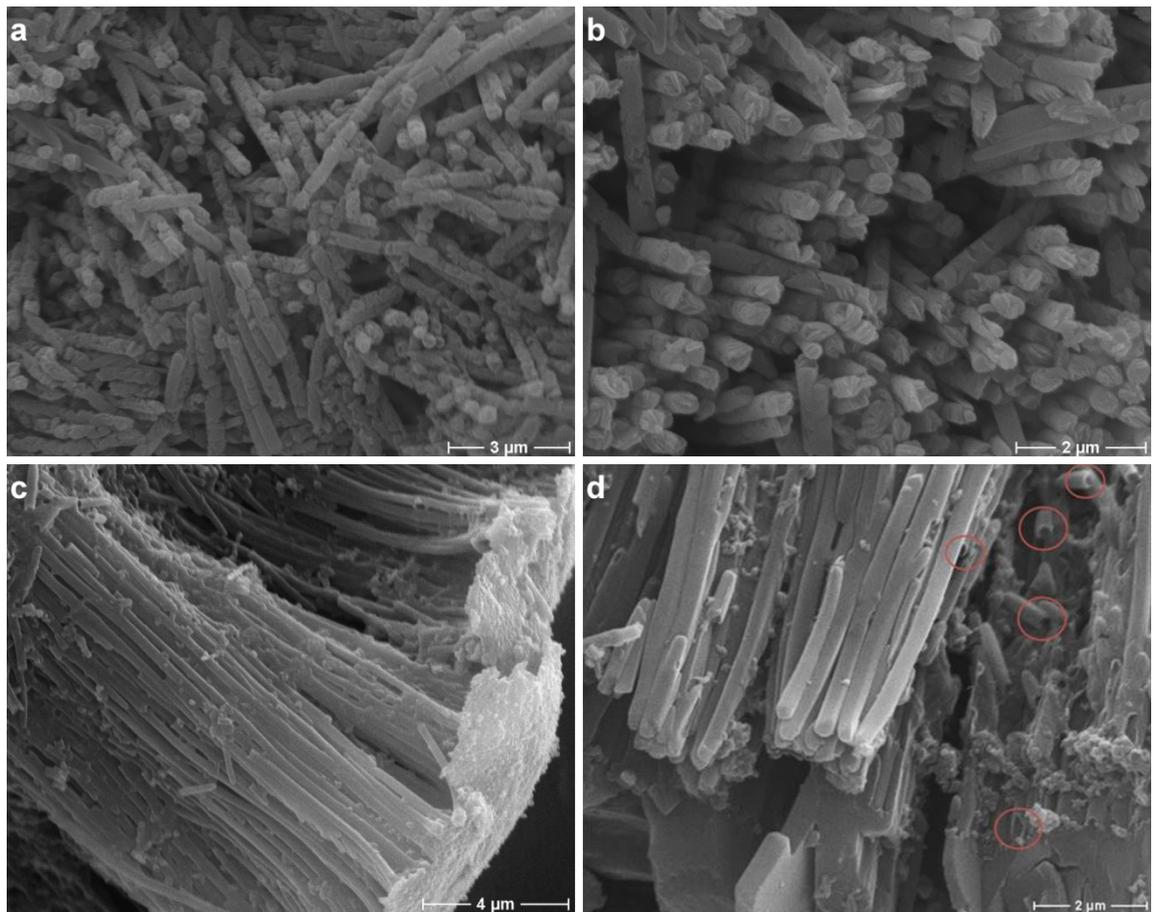


**Abbildung 4-4:** Thermische Analyse von Rubicen

allerdings wurden Filme aus Rubicen aufgrund der Eigenschaft des organischen Halbleiters bereits hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die organische Elektronik untersucht.<sup>[152],[153]</sup>

Die Herstellung der Nanostrukturen erfolgte sowohl durch Benetzung der Template mit Lösungen, als auch mit Schmelzen. Die Ver-

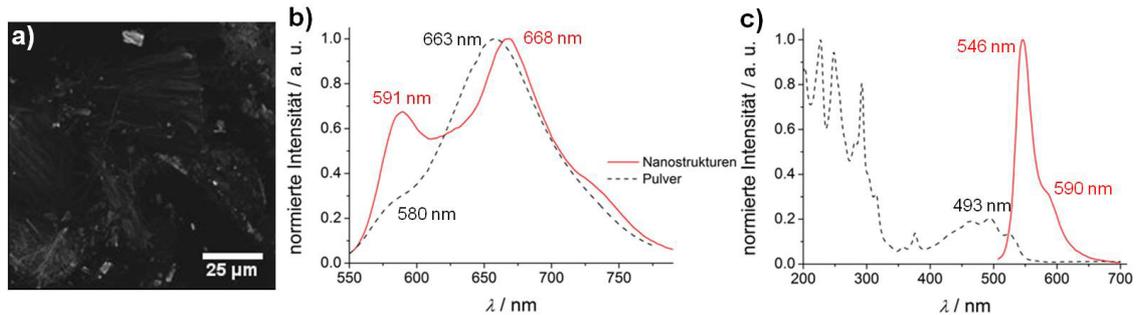
wendung von gesättigter DCM-Lösung führte dabei zu sehr kurzen Nanofaserbruchstücken, die aus einzelnen Plättchen aufgebaut zu sein scheinen (**Abb. 4-5 a & b**). Dagegen konnten durch die Benetzung mit Toluollösung keine Nanostrukturen erhalten werden. Die untersuchten Proben waren dabei vollkommen leer. Im Fall beider Lösungsmittel betrug die Ätzzeit zur Entfernung der Template etwa 6 h, wobei nicht näher untersucht wurde, ob die Variation dieses Parameters zu besseren Ergebnissen geführt hätte. Wurden die Template mit einer Schmelze benetzt, sind nach einer Ätzdauer von ebenfalls 6 h die in **Abb. 4-5 c** und **d** gezeigten Strukturen entstanden. Diese konnten nicht separiert werden, da sie sehr stark aneinander haften und in vielen Fällen durch eine Schicht des Rubicens miteinander verbunden sind (**Abb. 4-5 c**). Einen Hinweis, ob es sich dabei um Nanoröhren oder -fasern handelt, zeigt **Abb. 4-5 d**.<sup>[148]</sup> Die roten Kreise markieren Nanostrukturen, die von innen hohl zu sein scheinen. Für eine genauere Bestimmung müssten einzelne Röhren bzw. Fasern mit dem TEM untersucht werden, was aufgrund der Untrennbarkeit jedoch bisher nicht möglich war. Zusätzlich weisen die hergestellten Proben viele Verunreinigungen in Form von Fremd-



**Abbildung 4-5:** REM-Aufnahmen von Rubicennanostrukturen aus **a/b)** DCM-Lösung und **c/d**<sup>[148])</sup> der Schmelze

strukturen auf. Zum einen haften an den Fasern kleine sphärische Strukturen, bei denen es sich vermutlich um Templatreste oder Natriumhydroxid handelt (**c**). Zum anderen sind in **Abb. 4-5 d** im Hintergrund deutlich größere Strukturen, wahrscheinlich aus dem Farbstoff selbst, erkennbar.

In **Abb. 4-6 a** ist eine CLSM-Aufnahme von Rubicennanostrukturen, die aus der Schmelze hergestellt wurden, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Feststoff durch Bestrahlung mit einem Argon-Ionen-Laser ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Zur genaueren Untersuchung wurden die Fluoreszenzspektren von unbehandeltem Rubicenpulver und den hergestellten Nanostrukturen aufgenommen (**b**). Die Anregung erfolgte dabei ebenfalls mit einem Argon-Ionen-Laser. Während das Pulver ein Signal bei  $\lambda_{F,\max} = 663 \text{ nm}$  mit einer Schulter bei  $\lambda = 580 \text{ nm}$  aufweist, sind im Emissionsspektrum der Nanostrukturen zwei Maxima bei  $\lambda_{F,\max} = 591 \text{ nm}$  und  $\lambda_{F,\max} = 668 \text{ nm}$  zu finden. Im Vergleich dazu liegt das Maximum der Fluoreszenz von Rubicen in Hexan bei  $\lambda_{F,\max} = 546 \text{ nm}$ , wobei dieses Signal eine Schulter bei  $\lambda = 590 \text{ nm}$  besitzt (**c**). Das Absorptionsspektrum weist dabei zwei Bereiche mit Signalen ähnlicher

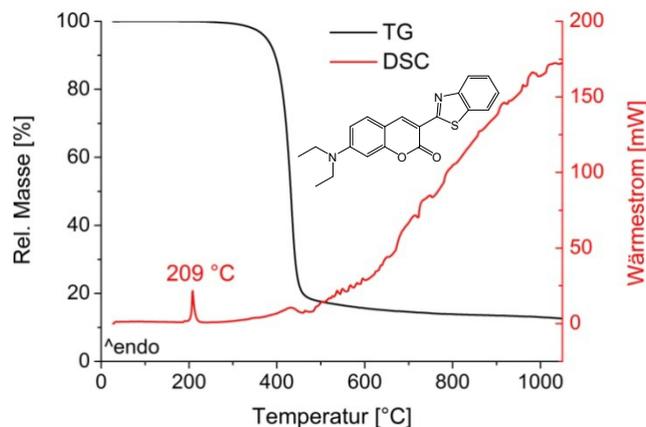


**Abbildung 4-6:** a) CLSM-Aufnahme von Rubicennanostrukturen, b) Fluoreszenzspektren von Rubicenpulver und -nanostrukturen, c) UV/Vis- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) von Rubicen in Hexan<sup>[148]</sup>

Intensität auf, wobei der eine im Bereich von 200 nm - 350 nm und der andere im Bereich von 350 nm - 550 nm liegt. Das Absorptionsmaximum dieses Bereiches liegt bei  $\lambda_{A,max} = 493$  nm. Diese Wellenlänge diente zur Anregung der Fluoreszenz von Rubicen in Lösung. Da die Fluoreszenzmaxima der Feststoffspektren im Vergleich zum Lösungsspektrum zu größeren Wellenlängen hin, d. h. bathochrom verschoben sind, ist anzunehmen, dass es zur Bildung von J-Aggregaten gekommen ist. Allerdings deuten die Schulter im Spektrum des Pulvers und das zweite Maximum im Spektrum der Nanostrukturen bei  $\lambda_{F,max} = 591$  nm darauf hin, dass die Moleküle auch in den Festkörpern zum Teil ungeordnet vorliegen. Die Moleküle sind also zumindest teilweise so zueinander angeordnet, dass der Winkel zwischen ihnen im Bereich von  $0^\circ - 54.7^\circ$  liegt.

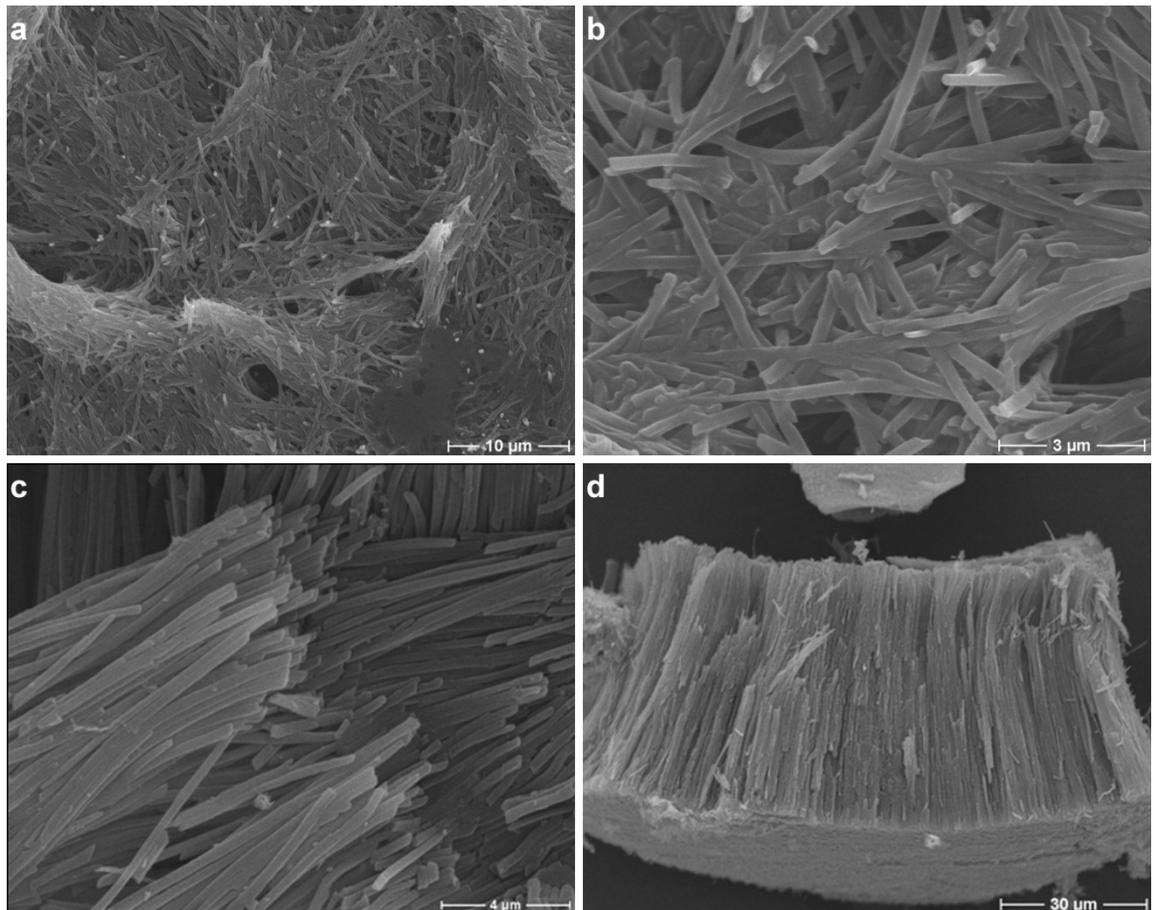
#### 4.1.3 Cumarin 6

Cumarin 6 ist ein orangener Vertreter der fluoreszierenden Cumarinfarbstoffe, der einen Schmelzpunkt von  $209^\circ\text{C}$  besitzt und sich ab ca.  $300^\circ\text{C}$  zersetzt (**Abb. 4-7**). Er ist wasserunlöslich und löslich in z. B. Aceton, Ethanol und DCM. Die Nanostrukturierung



**Abbildung 4-7:** Thermische Analyse von Cumarin 6

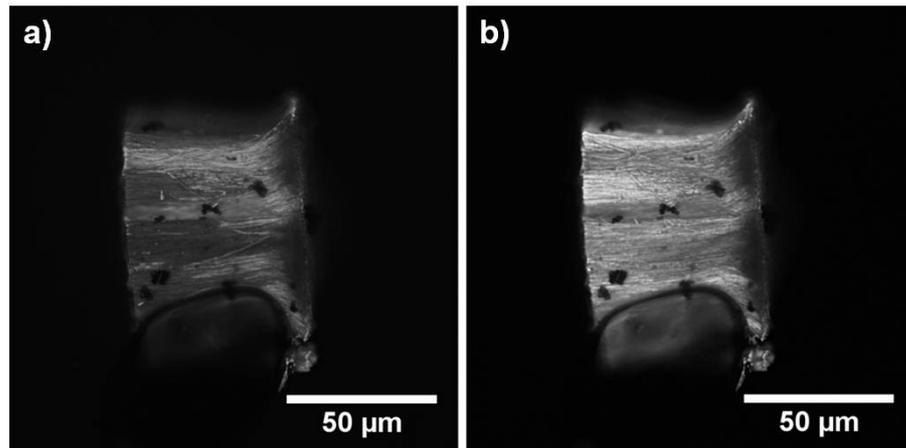
verschiedener Cumarinderivate ist seit längerem in der Literatur bekannt. Beispielsweise konnten durch Lösungsmittelaustausch mit Aceton und Wasser selbstassemblierte Cumarin 6-, 7- und 30-Mikrokristalle bzw. -Nanofasern erhalten werden, die einen hohen Ordnungsgrad aufweisen<sup>[154],[155]</sup>



**Abbildung 4-8:** REM-Aufnahmen von Cumarin 6-Nanostrukturen aus **a/b)** DCM-Lösung und **c/d**<sup>[148])</sup> der Schmelze

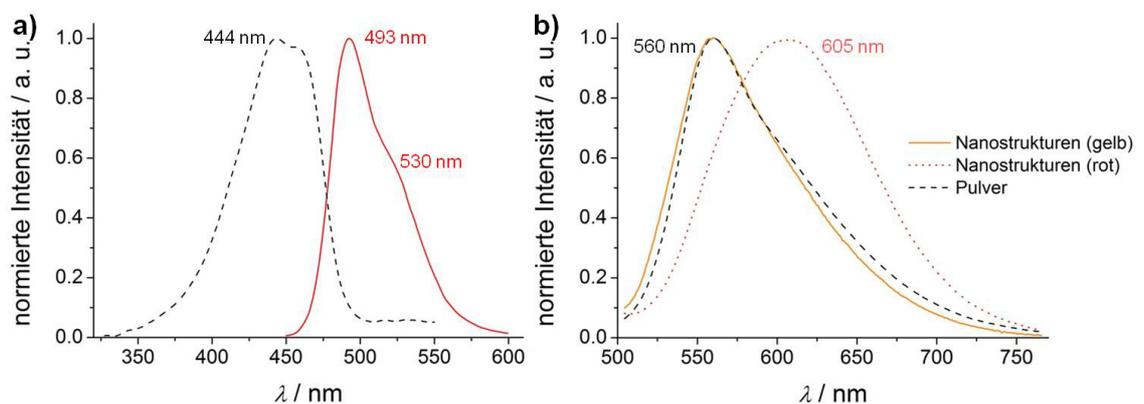
Die Ergebnisse der Templatbenetzung mit einer gesättigten DCM-Lösung und mit einer Schmelze sind in **Abb. 4-8** gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Präparation aus DCM (**a & b**) kollabierte Nanofasern liefert, die erneut stark verklebt und nicht separierbar sind. Bei Benetzung mit einer Schmelze (**c & d**) entstehen dagegen Nanofasern mit guter Qualität, die relativ frei von Verunreinigungen sind und teilweise separiert vorliegen (**c**). Allerdings sind auch diese Fasern nicht vollständig trennbar, da die Bündel von einer Schicht des Farbstoffes und eventuellen Templatresten im Inneren zusammen gehalten werden (**d**). Cumarin 6 eignet sich somit, wie auch Rubicen, prinzipiell gut für die Herstellung von organischen Nanofasern, wobei in beiden Fällen weiter an der Aufarbeitung gearbeitet werden muss, z. B. an der Entfernung der Farbstoffschicht.

Die erhaltenen Cumarin 6-Nanofasern liegen ausschließlich als Bündel vor, wobei diese vorwiegend orangegelb, zum Teil aber auch rot sind. **Abb. 4-9** zeigt zwei CLSM-Aufnahmen von einem orangegelben Bündel, dessen Fluoreszenz mit einem Argon-Ionen-Laser ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) angeregt wurde. Die beiden Bilder wurden dabei mit verschiedenen Detektionsbereichen aufgenommen: **Abb. 4-9 a** zeigt die Emission von



**Abbildung 4-9:** CLSM-Aufnahmen von einem orangegelben Cumarin 6-Nanofaserbündel mit einem Detektionsbereich von **a)**  $\lambda = 500 - 550 \text{ nm}$  und **b)**  $\lambda = 600 - 650 \text{ nm}$ <sup>[148]</sup>

grünem ( $\lambda = 500 - 550 \text{ nm}$ ) und **Abb. 4-9 b)** die von rotem Licht ( $\lambda = 600 - 650 \text{ nm}$ ). Da Bereiche des Bündels, die in **a)** hell erscheinen in **b)** dunkler sind und umgekehrt, ist anzunehmen, dass die Fasern in Form von zwei unterschiedlichen Aggregaten vorliegen. Dieses Ergebnis wurde analog für ein rotes Bündel erhalten.<sup>[148]</sup> Zur näheren Untersuchung wurden an dieser Stelle Fluoreszenzspektren des Cumarin 6 in THF, des unbehandelten Pulvers und der beiden unterschiedlichen Nanofasern gemessen (**Abb. 4-10**). Die Verbindung absorbiert in Lösung in einem Wellenlängenbereich von etwa  $400 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$ , wobei das Maximum bei  $\lambda_{A,\max} = 444 \text{ nm}$  liegt. Die maximale Fluoreszenzemission ist in diesem Fall bei  $\lambda_{F,\max} = 493 \text{ nm}$  zu finden, wobei dieses Signal eine Schulter bei  $\lambda = 530 \text{ nm}$  aufweist (**Abb. 4-10 a**). Das Fluoreszenzmaximum des unbehandelten Cumarin 6-Pulvers und der orangegelben Nanofasern liegt bei  $\lambda_{F,\max} = 560 \text{ nm}$ , während das der roten Nanofasern bei  $\lambda_{F,\max} = 605 \text{ nm}$  auftritt (**Abb. 4-10 b**). Die Anregung erfolgte dabei sowohl für die Lösung als auch für die Feststoffe mit einem Argon-Ionen-Laser ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ).



**Abbildung 4-10:** **a)** UV/Vis- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) von Cumarin 6 in THF und **b)** Fluoreszenzspektren von Cumarin 6-Pulver und -Nanofasern<sup>[148]</sup>

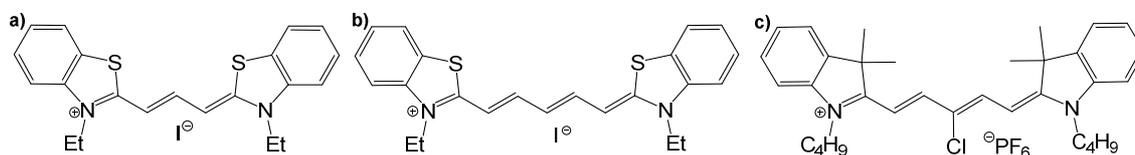
Diese Ergebnisse stimmen gut mit in der Literatur zu findenden Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften des Cumarin 6 überein.<sup>[156]</sup> Das Absorptionsmaximum einer verdünnten Cumarin 6-Lösung liegt demnach bei  $\lambda_{A,max} = 450$  nm und das Fluoreszenzmaximum bei  $\lambda_{F,max} = 500$  nm. Die geringen Abweichungen sind mit der Verwendung eines anderen Lösungsmittels zu erklären. Die maximale Fluoreszenz einer konzentrierten DCM-Lösung besitzt zwei Maxima bei  $\lambda_{F,max} = 500$  nm und  $\lambda_{F,max} = 620$  nm und die des Cumarin 6-Pulvers liegt bei  $\lambda_{F,max} = 630$  nm. Da das Maximum der Feststofffluoreszenz im Vergleich zur Lösung in allen Fällen bathochrom verschoben ist, kommt es auch hier zu Bildung von J-Aggregaten. Allerdings treten keine für diese charakteristischen scharfen Emissionsbanden auf, was durch die unterschiedliche Struktur der Feststoffe zu erklären ist. Die orangegelben Nanofasern und das unbehandelte Pulver besitzen vermutlich die gleiche Kristallstruktur, während die Moleküle in den roten Nanofasern anders angeordnet sein müssen. Einen Hinweis darauf liefert die Literatur<sup>[154]</sup>, nach der selbstassemblierte Cumarin 6-Mikrokristalle mit einer Länge von 1.7  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 100 nm ein Fluoreszenzmaximum von  $\lambda_{F,max} = 564$  nm besitzen. Die Form des Fluoreszenzmaximums entspricht dabei etwa dem der orangegelben Nanofasern in **Abb. 4-10 b**, wobei ebenfalls die Halbwertsbreiten mit 95 nm (Mikrokristalle) und 90 nm (orangegelbe Nanofasern) im selben Bereich liegen.

#### 4.1.4 Cyaninfarbstoffe

Die Cyanine gehören zur Gruppe der Polymethinfarbstoffe, die durch eine ungeradzahlige Folge von Methingruppen charakterisiert sind. An den Enden dieser Kette, die meist in der *all-trans*-Konformation vorliegt, befinden sich eine quartäre Ammoniumgruppe (Elektronenakzeptor) und eine tertiäre Aminogruppe (Elektronendonator). Bei den Cyaninen im eigentlichen Sinne sind die beiden Stickstoffatome dieser Gruppen Teil eines heterocyclischen Ringes. Dabei kann es sich beispielsweise um Derivate des Thiazols, des Indolins oder des Pyrrols handeln. Ist nur ein Stickstoffatom Teil eines solchen Ringes, wird von Hemi-Cyaninen gesprochen. Offenkettige Cyanine werden Strepto-Cyanine genannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Herstellung von organischen Nanofasern mit Hilfe des Templatenetzungsverfahrens für drei Vertreter der geschlossenkettigen Cyanine untersucht (**Abb. 4-11**). Dabei handelt es sich um 3,3'-Diethylthiacarbocyaniniodid

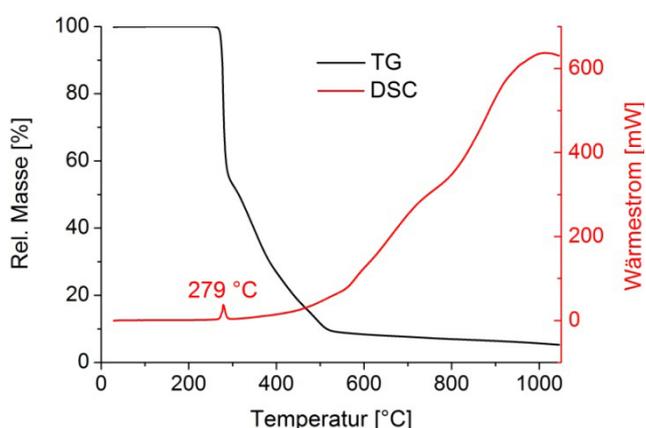
(DTCI, **a**) und 3,3'-Diethylthiadicyaniniodid (DTDCI, **b**), bei deren funktioneller Gruppe es sich um ein Derivat des Benzothiazols handelt, sowie um Dibutylindodicarbocyaninhexafluorosphat (DIDCPF<sub>6</sub>, **c**), an dessen Kettenenden sich zwei Indolenin- gruppen befinden.



**Abbildung 4-11:** Strukturformeln von **a**) DTDCI, **b**) DTDCI und **c**) DIDCPF<sub>6</sub>

- *DTCI*

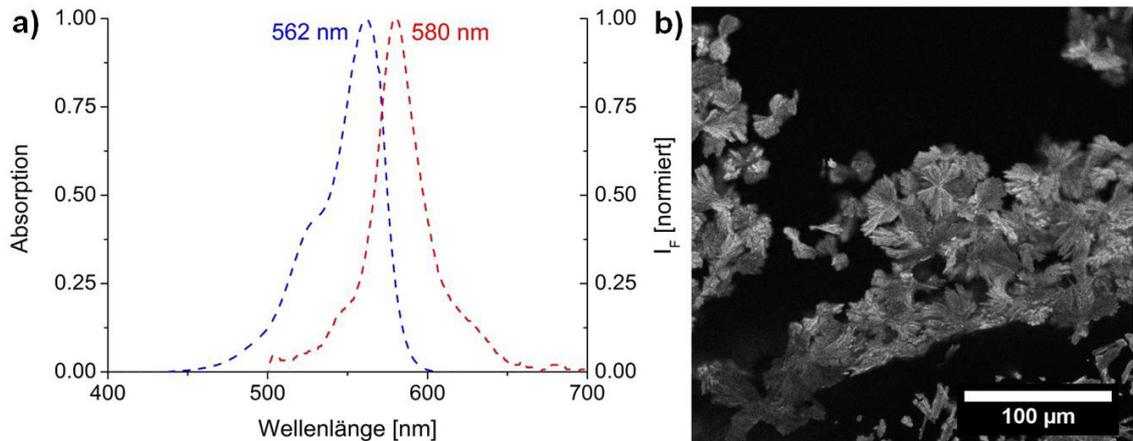
DTCI ist ein intensiv rosafarbener Feststoff, der keinen Schmelzpunkt besitzt und sich ab einer Temperatur von ca. 280 °C zersetzt (**Abb. 4-12**). Er ist wenig löslich in Wasser und gut löslich in organischen Lösungsmitteln, wie DCM und Chloroform. Über Nanofasern oder -röhren aus DCTI wurde in der Literatur bisher nicht berichtet, wohl



**Abbildung 4-12:** Thermische Analyse von DTCI

aber über die Bildung von Dimeren in konzentrierteren wässrigen Lösungen<sup>[157]</sup>. Mit steigender Konzentration des Farbstoffs sinkt dabei die Intensität des Absorptionsmaximums der Monomere (*all-trans*-Konformation), das bei  $\lambda_{A,max} = 556 \text{ nm}$  liegt, und es erscheint ein zweites Maximum der Dimere bei  $\lambda_{A,max} = 514 \text{ nm}$ , das hypsochrom verschoben ist. Die Emission der Monomere ( $\lambda_{F,max} = 575 \text{ nm}$ ) verliert mit steigender Konzentration ebenfalls an Intensität und ein zweites, bathochrom verschobenes Maximum erscheint ( $\lambda_{F,max} = 610 \text{ nm}$ ).<sup>[158]</sup> Zusätzlich besitzt das Absorptionsmaximum von DTCI in Lösung eine Schulter, die im Vergleich hypsochrom verschoben und die auf das *cis*-Isomer zurückzuführen ist. Darüber hinaus bestehen dünne DTCI-Schichten aus einer Mischung der beiden Isomere, der Dimere und aus J-Aggregaten.<sup>[159]</sup>

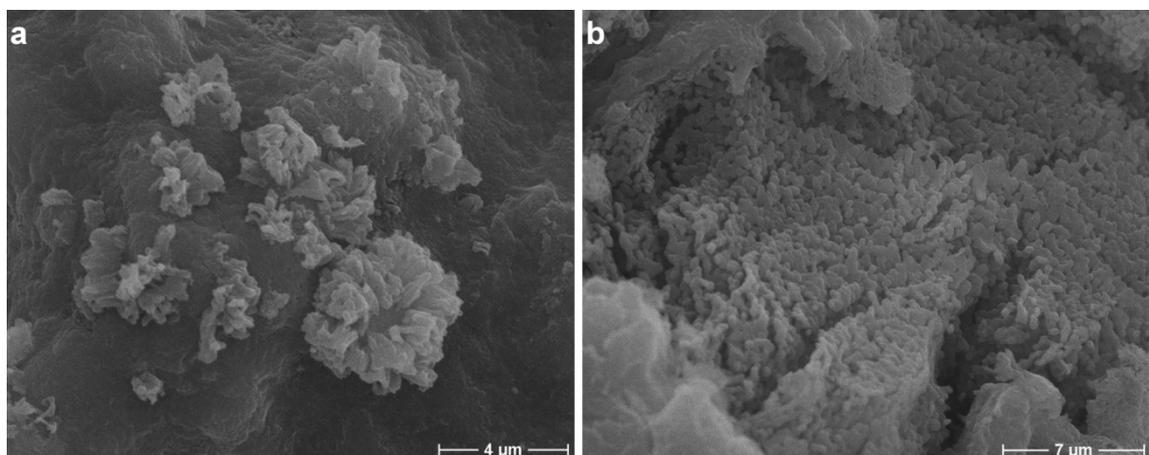
Das UV/Vis- bzw. Fluoreszenz-Spektrum einer DCM-Lösung mit einer Konzentration von  $c = 0.002 \text{ mg ml}^{-1}$  ist in **Abb. 4-13 a** gezeigt, wobei die Anregung der Fluoreszenz



**Abbildung 4-13:** a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DTCl in DCM ( $c = 0.002 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und b) CLSM-Aufnahme von DTCl-Pulver (Anregung bei  $\lambda = 488 \text{ nm}$ )

mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 488 \text{ nm}$  erfolgte. Passend zu den Ergebnissen in der Literatur befindet sich das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{A,\text{max}} = 562 \text{ nm}$  mit einer für das zweite Isomer charakteristischen Schulter. Das Emissionsmaximum ist bei  $\lambda_{F,\text{max}} = 580 \text{ nm}$  zu finden und die CLSM-Aufnahme in **Abb. 4-13 b** zeigt, dass auch das unbehandelte DTCl-Pulver mit einem Argon-Ionen-Laser zur Fluoreszenz angeregt werden kann.

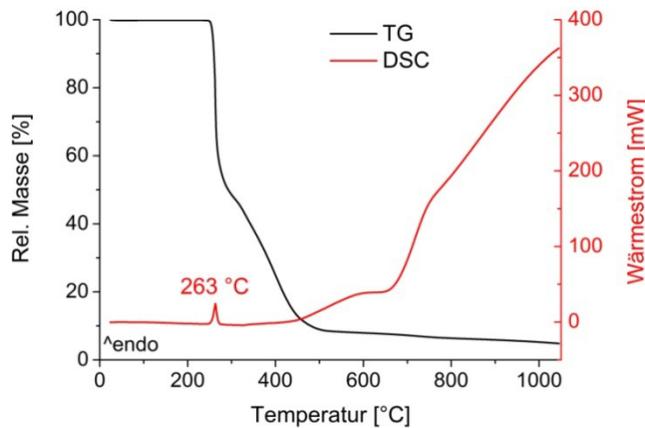
Die Herstellung der Nanostrukturen aus DTCl musste aus Lösung erfolgen, da der Farbstoff keinen Schmelzpunkt besitzt. Dazu wurden die Template mit gesättigter DCM- und Chloroformlösung benetzt und die Template nach dem Verdunsten des Lösungsmittels innerhalb von 20 min entfernt. Anhand von **Abb. 4-14** ist zu erkennen, dass keine Nanoröhren oder -fasern erhalten werden konnten. Die Gestalt der erhaltenen Strukturen ähnelt dem unbehandelten Pulver (vgl. **Abb. 4-13 b**). Zu erklären ist dies damit, dass das Cyanin in einer geringen Menge in Wasser löslich ist. Während des Ätzens der Template in Natronlauge könnten sich eventuell entstandene Nanofasern gelöst haben und nach Trocknen in Form des Pulvers wieder auskristallisiert sein.



**Abbildung 4-14:** REM-Aufnahmen von DTCl-Strukturen nach Benetzung von Templaten mit a) Chloroform- und b) DCM-Lösung

- *DTDCI*

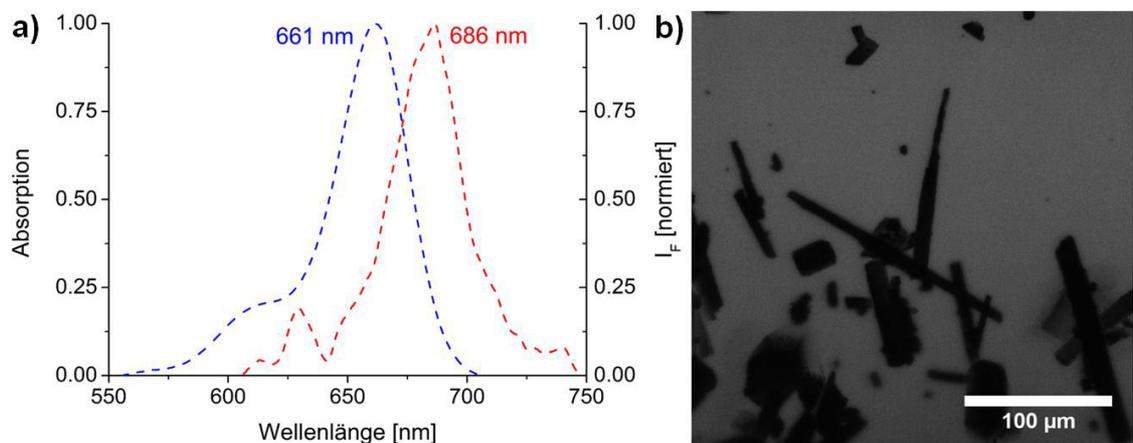
Bei dem Cyaninfarbstoff DTDCI handelt es sich um einen olivgrünen Feststoff mit metallischem Glanz. Wie auch das Cyanin DTDCI besitzt DTDCI keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich ab einer Temperatur von 263 °C endotherm (**Abb. 4-15**). Der Farbstoff



**Abbildung 4-15:** Thermische Analyse von DTDCI

ist schwer löslich in Wasser, Ethanol und Toluol, aber gut in Aceton, DCM und Chloroform. Nanofasern und -röhren, die mittels Templatbenetzung hergestellt wurden, sind bisher literaturunbekannt. Intensiv untersucht wurden dagegen die spektroskopischen Eigenschaften dieses Cyanins und seine Neigung zur Bildung von Aggre-

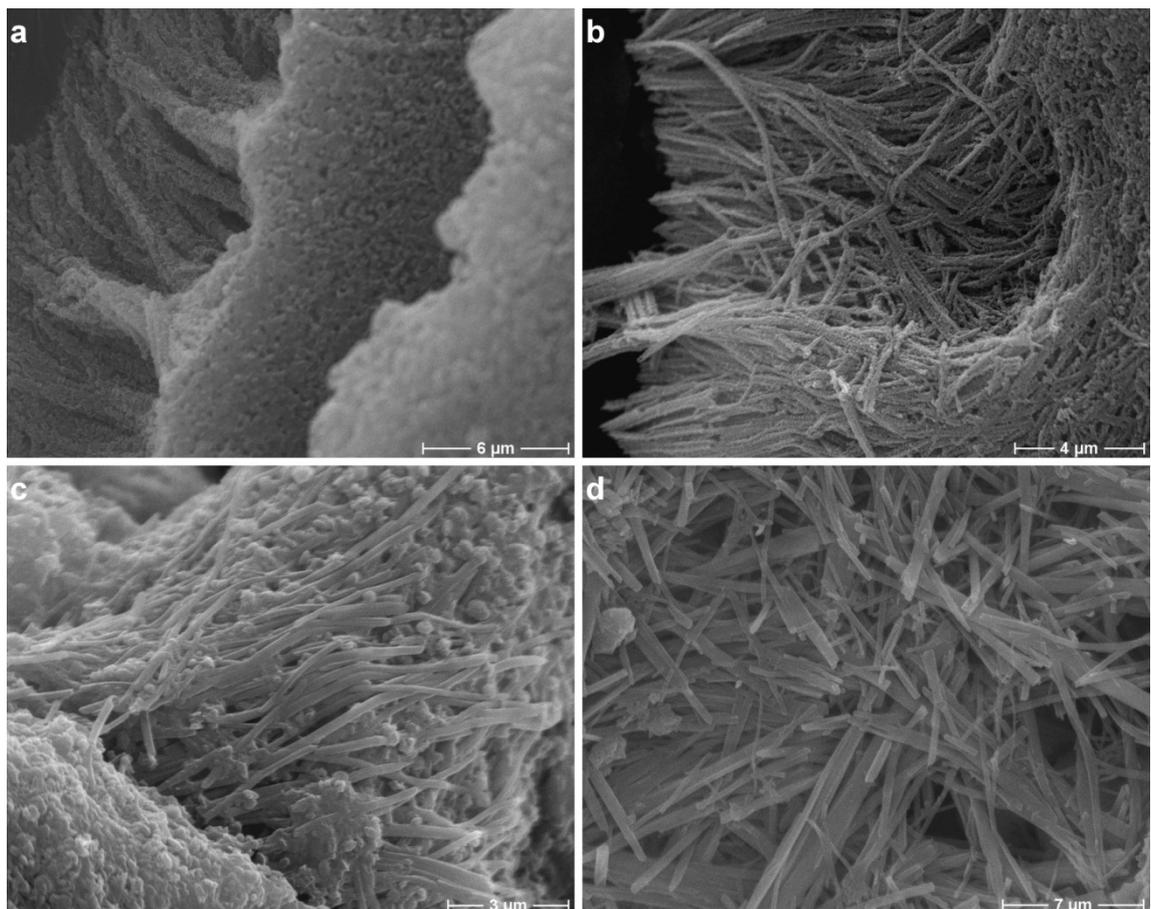
gaten. In wässrigen Lösungen sind im Gegensatz zum DTDCI auch bei geringeren Konzentrationen stets Mono- und Dimere vorhanden. Das Absorptionsmaximum der Monomere liegt dabei bei  $\lambda_{A,max} = 648$  nm und das der Dimere hypsochrom verschoben bei  $\lambda_{A,max} = 578$  nm, wobei die Intensität der Dimerabsorption mit steigender Konzentration zunimmt. Anders als beim DTDCI existiert in den Fluoreszenzspektren unabhängig von der Konzentration nur ein Maximum ( $\lambda_{F,max} = 675$  nm). Es wird angenommen, dass dieses den Monomeren zuzuordnen ist und die gebildeten Aggregate fluoreszenz-inaktiv sind.<sup>[158]</sup> Die Absorptionsspektren von dünnen DTDCI-Filmen zeigen die Absorption der beiden Isomere bei  $\lambda_{A,max} = 673$  nm (*all-trans*) und  $\lambda_{A,max} = 584$  nm ( *$\gamma\beta'$ -di-cis* oder  *$\gamma$ -cis*). Mit steigender Schichtdicke entstehen zwei weitere Komponenten, bei denen es



**Abbildung 4-16:** a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DTDCI in DCM ( $c = 0.002$  mg ml<sup>-1</sup>) und b) CLSM-Aufnahme von DTDCI-Pulver (Anregung bei  $\lambda = 633$  nm)

sich um die Dimere ( $\lambda_{A,max} = 521 \text{ nm}$ ) und J-Aggregate ( $\lambda_{A,max} = 756 \text{ nm}$ ) handelt.<sup>[160]</sup>

In **Abb. 4-16 a** ist das UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum von DTDCI in DCM gezeigt ( $c = 0.002 \text{ mg ml}^{-1}$ ). Die Anregung der Fluoreszenz erfolgte dabei mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Das Maximum der Absorption befindet sich bei  $\lambda_{A,max} = 661 \text{ nm}$  mit einer hypsochrom verschobenen Schulter, die auf ein zweites Isomer hinweist. Das Emissionsmaximum dieser Lösung befindet sich bei  $\lambda_{F,max} = 686 \text{ nm}$ . Beide Signale sind im Vergleich mit der Literatur zu höheren Wellenlängen hin verschoben, was dadurch zu erklären ist, dass ein unpolares Lösungsmittel verwendet wurde. Mit steigender Lösungsmittelpolarität verschiebt sich das Absorptionsmaximum im Allgemeinen zu kürzeren Wellenlängen. Im Einklang mit der Literatur befindet sich dagegen die CLSM-Aufnahme von unbehandeltem DTDCI-Pulver in **Abb. 4-16 b**, wobei die Probe mit einem HeNe-Laser bestrahlt wurde. Die Vermutung, dass die gebildeten Aggregate nicht fluoreszieren, konnte bestätigt werden, da das Pulver als dunkle Substanz zu erkennen ist.

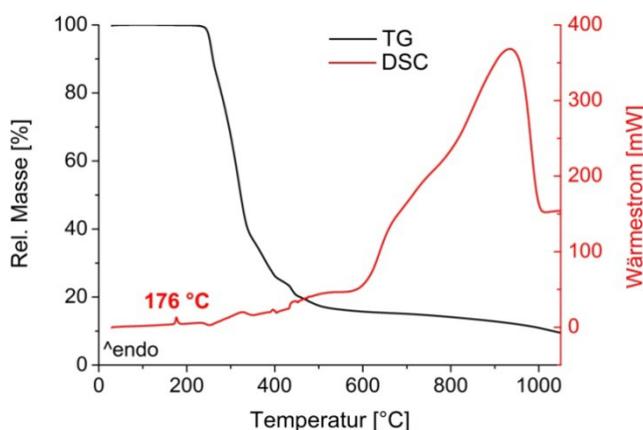


**Abbildung 4-17:** REM-Aufnahmen von DTDCI-Nanostrukturen, die **a)** durch Benetzung von Templaten mit Acetonlösung, **b)** durch Eintauchen von Templaten in Chloroformlösung, **c)** durch Eintauchen von Templaten in DCM-Lösung und **d)** durch Benetzung von Templaten mit DCM-Lösung hergestellt wurden

Die Präparation der Nanofasern musste auch in diesem Fall mit Hilfe von Lösungen erfolgen, da kein Schmelzpunkt vorhanden ist. Dazu wurden die Template mit gesättigten Aceton- und DCM-Lösungen benetzt bzw. in gesättigte Chloroform- und DCM-Lösungen getaucht. In allen Fällen betrug die Ätzzeit nach Verdunsten des jeweiligen Lösungsmittels ca. 30 min. Die Präparation mit einem Tropfen Aceton liefert dabei eine faserartige Struktur, die aus einzelnen Farbstoffplättchen aufgebaut zu sein scheint (**Abb. 4-17 a**). Zusätzlich werden diese Strukturen durch eine Schicht dieser Plättchen zusammengehalten. Eintauchen der Template in eine Chloroformlösung führt dagegen zu Nanofasern, die eine Vielzahl von sphärischen Fremdstrukturen auf der Oberfläche besitzen, bei denen es sich vermutlich um den Farbstoff selbst oder Natriumhydroxid handelt (**Abb. 4-17 b**). Die Ätzdauer scheint in diesem Fall zu kurz gewesen zu sein, da noch Reste des Templates zu erkennen sind (unten links). Ein ähnliches Ergebnis liefert das Eintauchen der Template in DCM (**Abb. 4-17 c**). Die Herstellung von Nanofasern mit guter Qualität ist gelungen, jedoch weist die Probe eine Vielzahl von Verunreinigungen auf. Vielversprechender erwies sich dagegen die Benetzung mit einem Tropfen DCM-Lösung (**Abb. 4-17 d**). Es entstanden flache Nanobänder mit einer glatten Oberfläche, die relativ frei von Fremdstrukturen sind.

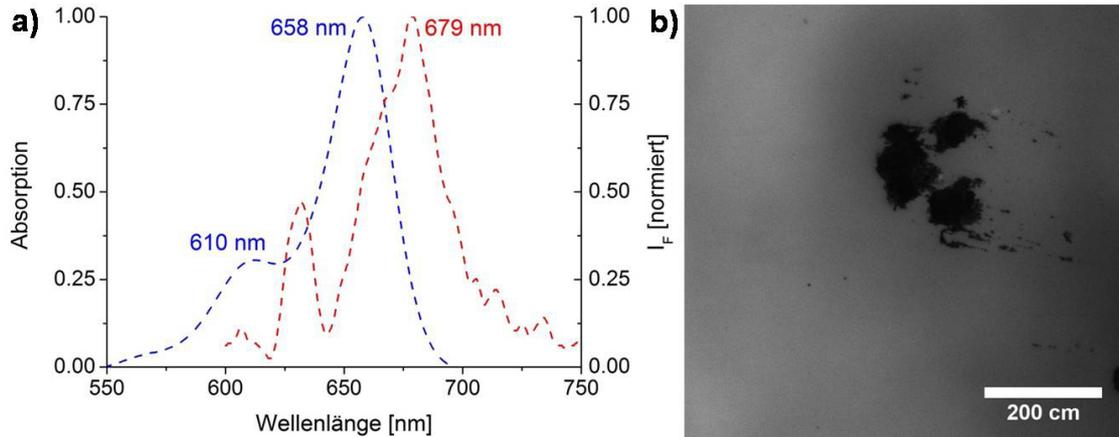
- *DIDCPF<sub>6</sub>*

Der Cyaninfarbstoff DIDCPF<sub>6</sub> liegt als blaugrüner Feststoff mit metallischem Glanz vor, der sich ab einer Temperatur von ca. 240 °C zersetzt (**Abb. 4-18**). Da es trotz des endothermen Signals bei 176 °C in der DSC nicht möglich war, den Farbstoff zu



**Abbildung 4-18:** Thermische Analyse von DIDCPF<sub>6</sub>

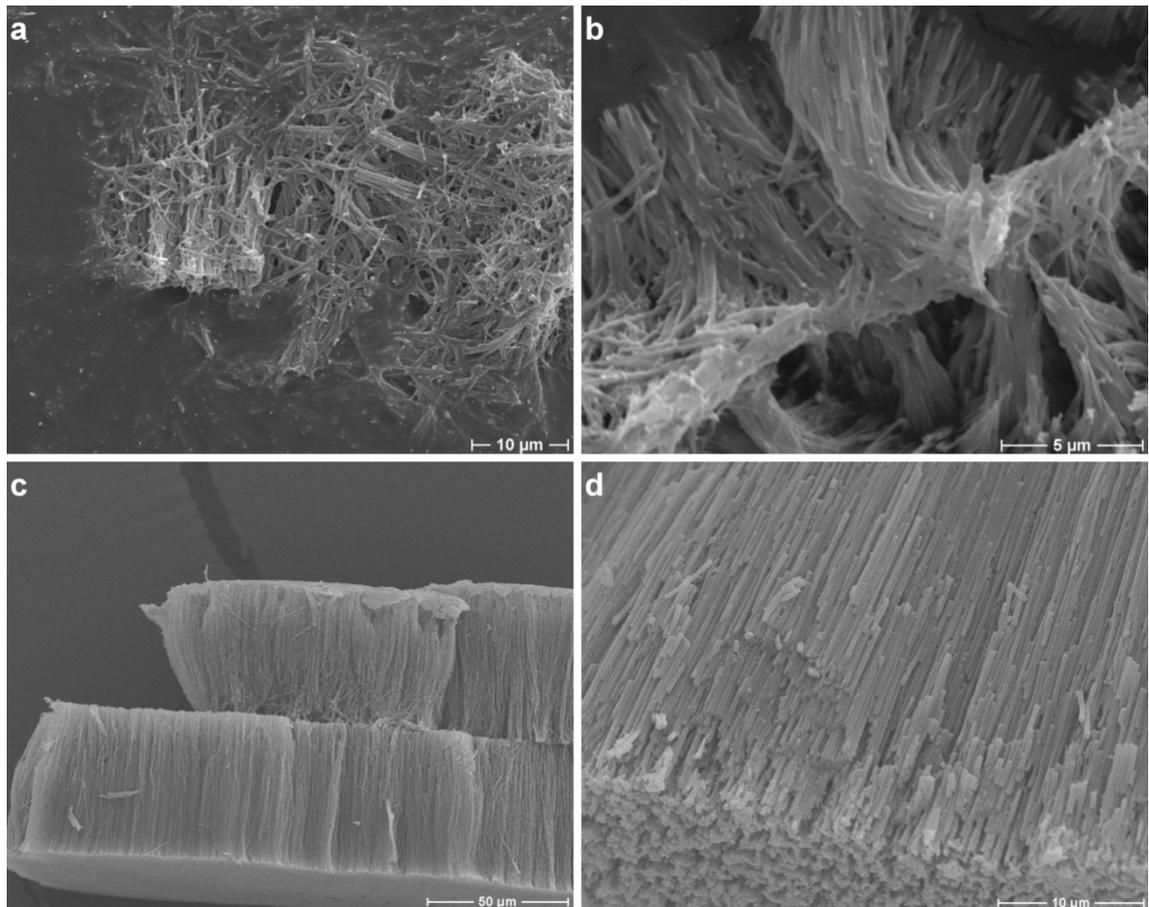
schmelzen, ist anzunehmen, dass es sich dabei um einen anderen endothermen Prozess handelt. DIDCPF<sub>6</sub> löst sich schlecht in Wasser, besser in Toluol und gut in Aceton und DCM. Von Nanostrukturen ist in der Literatur noch nicht berichtet worden. Laut Herstellerangaben liegt das Absorptionsmaximum einer verdünnten Methanollösung bei  $\lambda_{A,max} = 644$  nm und das Emissionsmaximum bei  $\lambda_{F,max} = 661$  nm.<sup>[161]</sup> Das selbst gemessene UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum einer verdünnten DCM-Lösung



**Abbildung 4-19:** a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DIDCPF<sub>6</sub> in DCM ( $c = 0.002 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und b) CLSM-Aufnahme von DIDCPF<sub>6</sub>-Pulver (Anregung bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ )

( $c = 0.002 \text{ mg ml}^{-1}$ ) ist in **Abb. 4-19 a** dargestellt, wobei die Fluoreszenz mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 633 \text{ nm}$  angeregt wurde. Da erneut ein unpolares Lösungsmittel verwendet wurde, sind die Signale geringfügig zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Die Absorptionsmaxima der beiden Isomere sind bei  $\lambda_{A,\max} = 658 \text{ nm}$  und  $\lambda_{A,\max} = 610 \text{ nm}$ , das Maximum der Fluoreszenz bei  $\lambda_{F,\max} = 679 \text{ nm}$  zu finden. Bestrahlung mit einem HeNe-Laser zeigt in der CLSM-Aufnahme (**Abb. 4-19 b**), wie beim DTDCI, dass der Feststoff nicht fluoreszenzaktiv ist.

Da die Template zur Herstellung von Nanofasern oder -röhren auch in diesem Fall nicht mit einer Schmelze benetzt werden konnten, wurden sie mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von DIDCPF<sub>6</sub> in Aceton, Toluol und DCM betropft. Die Template wurden in allen Fällen innerhalb von ca. 20 min selektiv entfernt. Durch die Benetzung mit Aceton ist eine Probe entstanden, auf der eine faserartige Struktur zu erkennen ist (**Abb. 4-20 a**). Diese befindet sich in einer Schicht, in der noch einzelne Fasern zu erkennen sind (links). Es handelt sich also um stark kollabierte Nanofasern, die sehr verklebt sind und auf denen sich eine Vielzahl von sphärischen Fremdstrukturen befindet, entweder aus dem Cyanin selbst oder aus Templatresten bestehend. Ein ähnliches Ergebnis liefert die Benetzung mit Toluol (**Abb. 4-20 b**). Die erhaltenen Nanofasern sind zwar deutlicher zu erkennen, aber ebenfalls stark verklebt. Im Vergleich zur Benetzung mit Aceton weisen sie jedoch deutlich weniger Verunreinigungen auf. Bei der Benetzung mit DCM konnten qualitativ sehr hochwertige Nanofasern synthetisiert werden (**Abb. 4-20 c & d**). Sie sind verhältnismäßig lang, sauber und besitzen eine glatte Oberfläche. Ein Nachteil ist aber, dass sie ausschließlich in Form von Bündeln vorliegen, so dass eine Separation der Fasern nicht gelang.



**Abbildung 4-20:** REM-Aufnahmen von DIDCPF<sub>6</sub>-Nanostrukturen nach Benetzung von Templaten mit a) Aceton-, b) Toluol- und c/d) DCM-Lösung

#### 4.1.5 Squaraine

Als Squaraine werden 1,3-disubstituierte Quadratsäurederivate bezeichnet, die eine starke Absorption im sichtbaren und nahen infraroten Bereich aufweisen. Die Synthese erfolgt meist durch Kondensation von Quadratsäure mit elektronenreichen Aromaten oder Heterocyclen, wie *N,N*-Dialkylanilinen<sup>[162]</sup> oder Pyrrolderivaten<sup>[163]</sup>. Aus diesem Grund werden diese Verbindungen auch Quadratsäurefarbstoffe genannt. Sie besitzen eine hohe Photostabilität, fluoreszieren mit hoher Quantenausbeute und wurden bereits erfolgreich als Donormaterial in organischen Solarzellen eingesetzt.<sup>[164]</sup> In der Literatur sind verschiedene Übersichtsartikel zu dieser Farbstoffklasse zu finden.<sup>[165],[166]</sup>

- *SQIII*

Der Squarainfarbstoff SQIII ist ein dunkelgrüner Feststoff mit metallischem Glanz, der laut Literatur<sup>[162]</sup> einen Schmelzpunkt von 276 °C besitzt. Die thermische Analyse zeigt jedoch, dass er sich ohne zu schmelzen bei einer Temperatur von ca. 290 °C stark exotherm zersetzt (**Abb. 4-21**). SQIII ist unlöslich in nahezu jedem Lösungsmittel, geringe

Mengen lassen sich aber in DCM und Chloroform lösen. Aufgrund seiner zwitterionischen Struktur und der damit verbundenen starken intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkung bildet das Squarain leicht Aggregate und eindimensionale

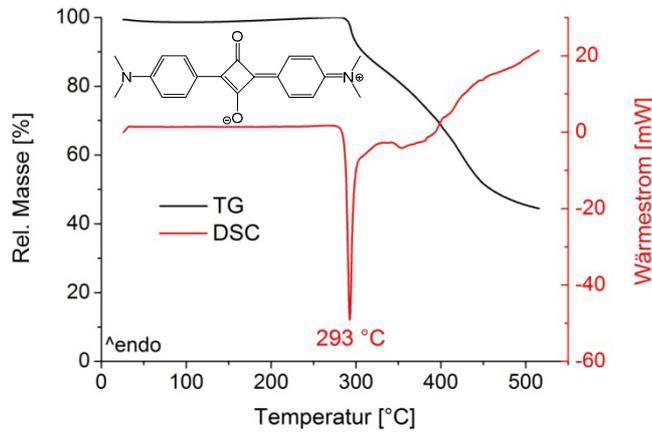


Abbildung 4-21: Thermische Analyse von SQIII

Nanostrukturen. Durch Betropfen oder Tauchbeschichtung mit hoch verdünnter DCM-<sup>[167]</sup> und Chloroformlösung<sup>[168]</sup> konnten bereits kristalline Nanofasern direkt auf dem jeweiligen Substrat erhalten werden, die aufgrund von Selbstabsorption im sichtbaren Bereich keine Feststofffluoreszenz zeigen.

In **Abb. 4-22 a** ist das UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum einer verdünnten SQIII-Lösung in DCM ( $c = 0.005 \text{ mg ml}^{-1}$ ) dargestellt. Das Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda_{\text{A,max}} = 629 \text{ nm}$  und das Fluoreszenzmaximum bei  $\lambda_{\text{F,max}} = 650 \text{ nm}$ , wobei die Anregung mit einem HeNe-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) erfolgte. Dieses Ergebnis deckt sich mit den in der Literatur zu findenden Spektren ( $\lambda_{\text{A,max}} = 628 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{F,max}} = 657 \text{ nm}$ ), die in Chloroform aufgenommen wurden.<sup>[169]</sup> Zusätzlich konnte die durch Verbreiterung der Absorption ausgelöschte Feststofffluoreszenz durch konfokalmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden (**Abb. 4-22 b**). Bei den hellen Bereichen handelt es sich vermutlich nur um Reflexionen.

Die Herstellung von Nanostrukturen aus SQIII erfolgte zunächst mittels Selbstassemblierung. In einem ersten Versuch wurde eine DCM-Lösung mit einer Konzentra-

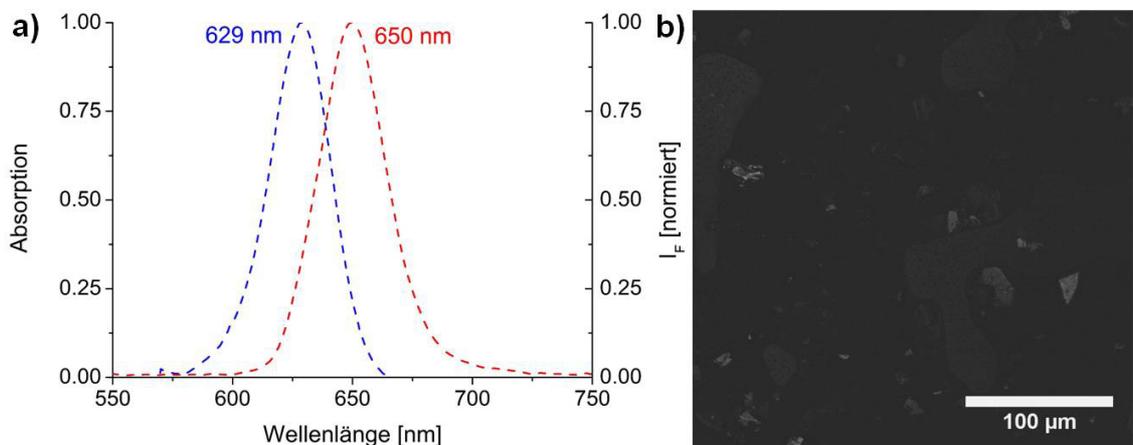
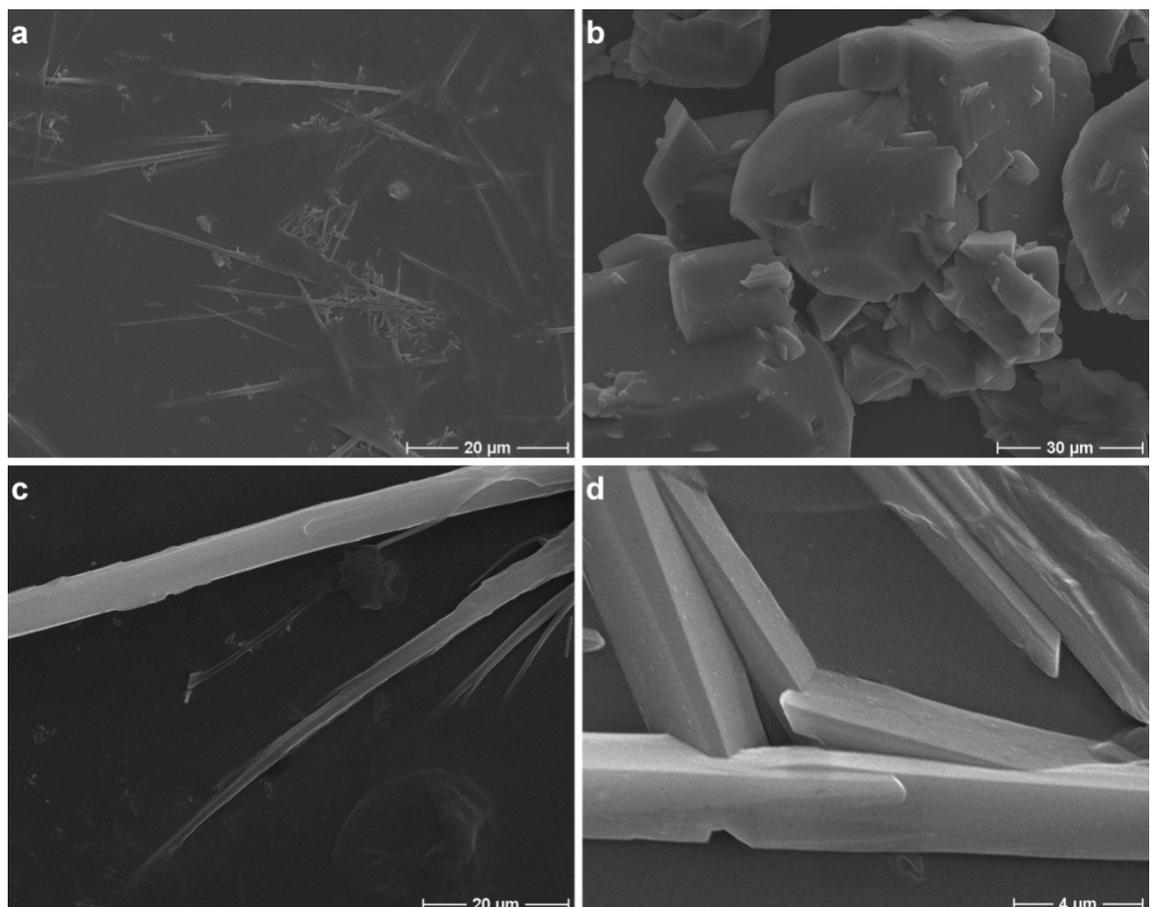
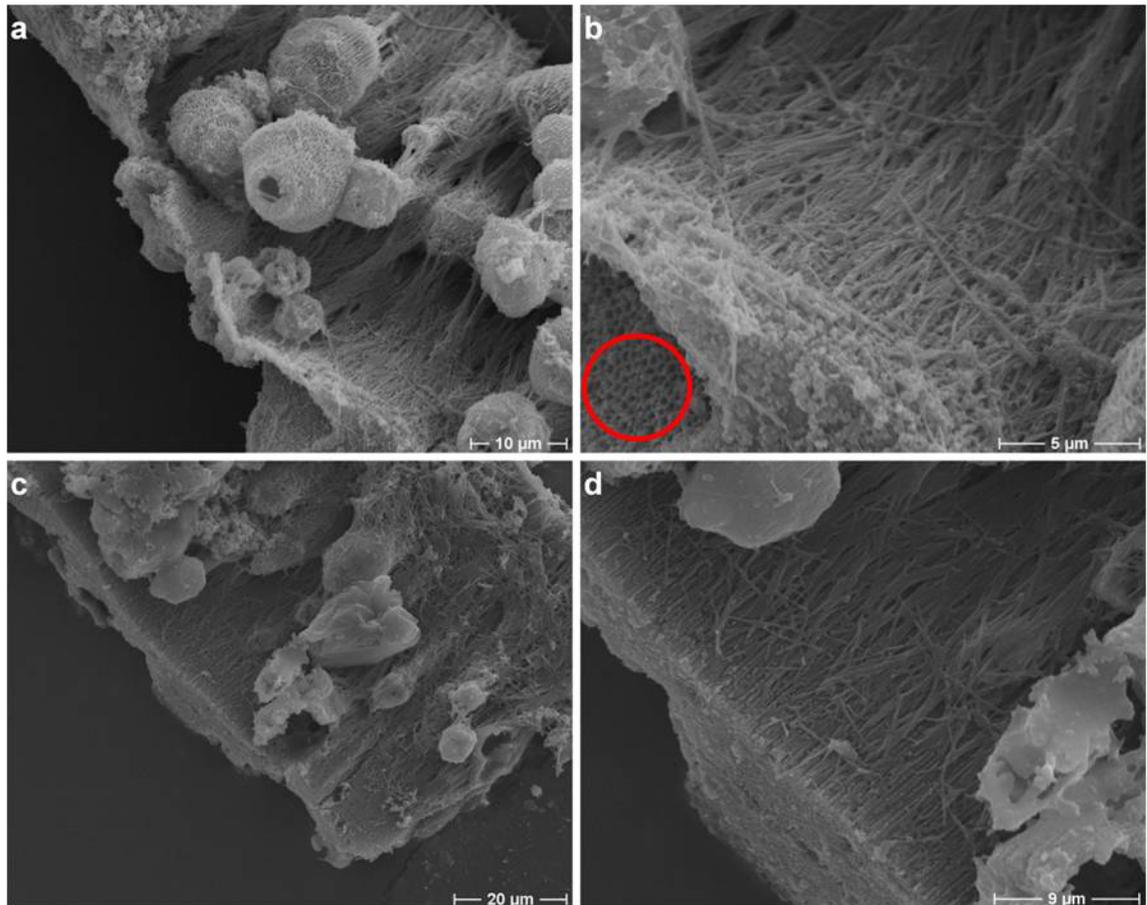


Abbildung 4-22: a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von SQIII in DCM ( $c = 0.005 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und b) CLSM-Aufnahme von SQIII-Pulver (Anregung bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ; zur besseren Darstellung wurde in dieser Aufnahme der Kontrast angepasst)

tion von  $c = 0.01 \text{ mg ml}^{-1}$  auf Glas getropft und nach Verdunsten des Lösungsmittel im REM untersucht (**Abb. 4-23 a**). Es sind Fasern verschiedener Größe zu erkennen, die mit einer Schicht unbekannter Zusammensetzung verbunden zu sein scheinen. Entsprechende Versuche mit Chloroform lieferten dagegen keine Fasern, alle präparierten Proben waren leer. Im nächsten Schritt wurden zu 0.5 ml einer gesättigten Chloroformlösung 5 ml Wasser gegeben (**Abb. 4-23 b**). Der gelöste Farbstoff bildete nach Verdunsten des Lösungsmittels seine bevorzugte ursprüngliche Form aus. Zum Vergleich befinden sich in **Abb. 4-25** REM-Aufnahmen des unbehandelten SQIII-Pulvers. Entsprechende Versuche mit verdünnter DCM- (**Abb. 4-23 c**) und Chloroformlösung (**Abb. 4-23 d**) ergaben dagegen faserartige Strukturen. Im Fall des DCM sind diese verzweigt und erneut mit einer Schicht verbunden, bei der es sich möglicherweise um Verunreinigungen im Lösungsmittel handelt. Die Fasern, die aus verdünnter Chloroformlösung hergestellt wurden sind dagegen eckig und weisen eine glatte Oberfläche auf. Es lässt sich somit sagen, dass sich Chloroform besser für die Selbstassemblierung von SQIII-Strukturen eignet als DCM. Dabei führt jedoch nur eine sehr geringe



**Abbildung 4-23:** REM-Aufnahmen von SQIII-Strukturen, die durch Selbstassemblierung erhalten wurden: **a**) durch Betropfen von Glas mit DCM-Lösung ( $c = 0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und durch Bildung an der Grenzfläche zwischen Wasser und **b**) gesättigter Chloroformlösung, **c**) verdünnter DCM-Lösung ( $c = 0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und **d**) verdünnter Chloroformlösung ( $c = 0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ )



**Abbildung 4-24:** REM-Aufnahmen von SQIII-Strukturen nach Benetzung von Templaten mit a) DCM- und b) Chloroformlösung

Konzentration zu Fasern, während sich bei höherer Konzentration die normalen kompakten Kristallite des Farbstoffs bilden.

Die Benetzung von Templaten erfolgte durch Eintauchen in gesättigte DCM- und Chloroformlösungen. Die Template wurden dazu dreimal 10 Sekunden lang in die Lösungen gehalten und nach Verdunsten des Lösungsmittels innerhalb von 20 - 30 min selektiv entfernt. Durch Betropfen der Template konnten keine Nanofasern oder -röhren erhalten werden. Die Benetzung mit DCM-Lösung liefert eine faserartige Struktur, bei der es sich um SQIII oder Templatreste handeln könnte (**Abb. 4-24 a & b**). Zusätzlich sind die Poren des Templates noch erkennbar (z. B. in **b** unten links). Die Fasern weisen eine Vielzahl kleiner sphärischer Verunreinigungen auf der Oberfläche und in besonderem Maße an den Enden auf. Da diese Struktur bereits bei mehreren Farbstoffen beobachtet wurde, ist anzunehmen, dass es sich dabei ebenfalls um Templatreste handelt. Die Präparation aus Chloroform führt dagegen zu einer eindeutigen Faserstruktur (**Abb. 4-24 c & d**), wobei die Fasern stark verklebt sind. Neben den sphärischen Verunreinigungen sind hier größere Partikel unbekannter Zusammensetzung erkennbar.

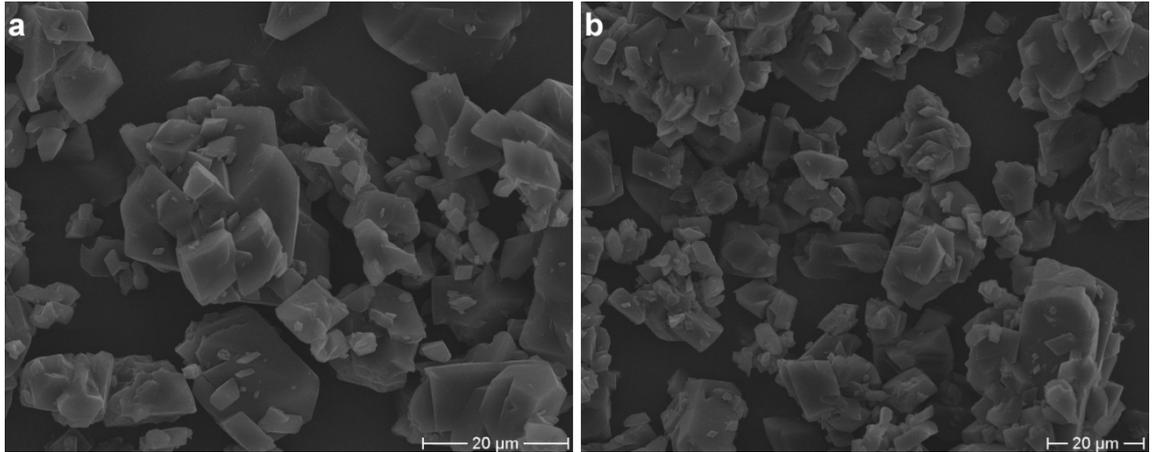


Abbildung 4-25: : REM-Aufnahmen von unbehandeltem SQIII-Pulver

Mit Hilfe der Templatbenetzung lassen sich somit prinzipiell Nanofasern aus SQIII herstellen, deren Qualität allerdings unzureichend ist.

- *SQOH*

SQOH ist ein olivgrüner Feststoff mit metallischem Glanz, der anhand der thermischen Analyse keinen Schmelzpunkt besitzt und sich bei einer Temperatur von etwa 260 °C exotherm zersetzt (Abb. 4-26). Der Farbstoff ist nahezu unlöslich in allen Lösungsmitteln, es ist lediglich möglich, hoch verdünnte Lösungen aus beispielsweise Metha-

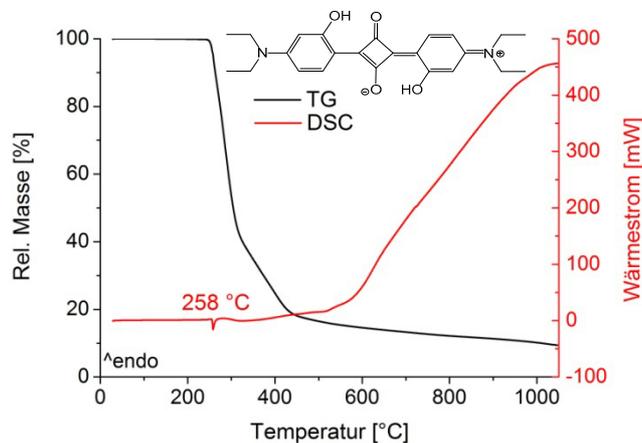
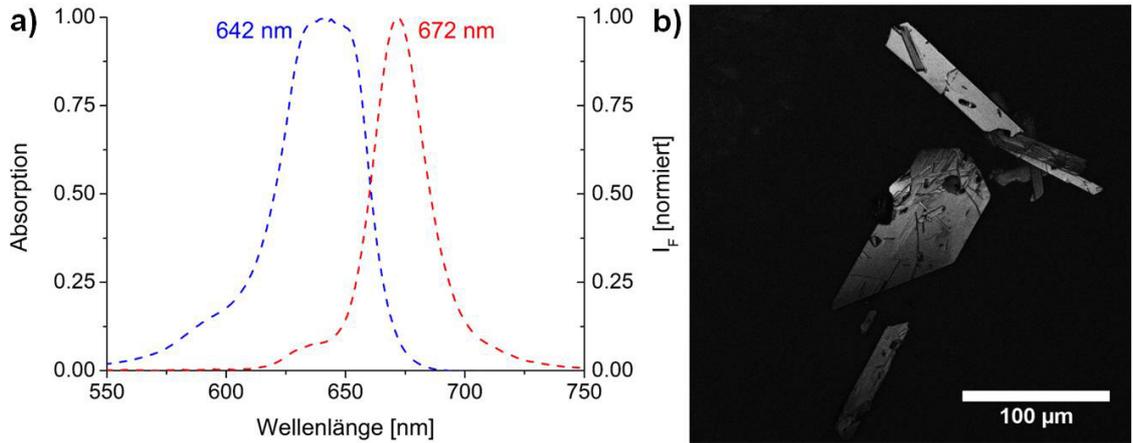


Abbildung 4-26: Thermische Analyse von SQOH

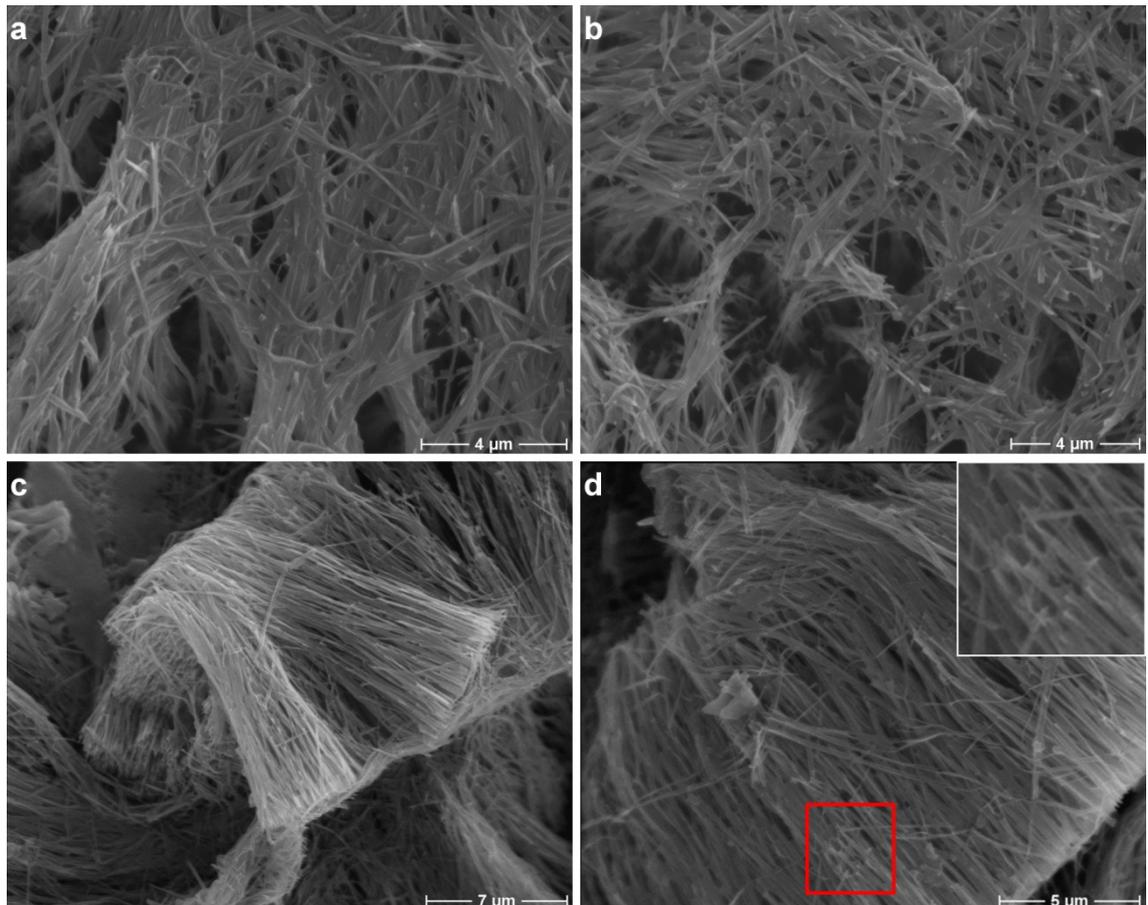
anol, Toluol, DCM oder Aceton herzustellen. Aufgrund der zwitterionischen Struktur bilden auch die Hydroxysquaraine leicht Aggregate und Nanostrukturen. Die Präparation kann auch in diesem Fall durch Betropfen oder Tauchbeschichtung eines Substrates erfolgen. Zusätzlich ist es aufgrund der durch Wasserstoffbrückenbindung bedingten

höheren Stabilität möglich, Nanofasern mittels Dampfabscheidung herzustellen, wie von Balzer et al. gezeigt wurde.<sup>[168]</sup> Zu diesem Zweck wurde von ihnen ein Substrat aus Muskovit Mica in einer UHV-Kammer auf eine Temperatur zwischen 330 K und 420 K erwärmt und das Squarain im Anschluss aus der Gasphase darauf abgeschieden.



**Abbildung 4-27:** a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von SQOH in DCM ( $c = 0.008 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und b) CLSM-Aufnahme von SQOH-Pulver (Anregung bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ )

In **Abb. 4-27 a** ist das UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum von SQOH in DCM gezeigt ( $c = 0.008 \text{ mg ml}^{-1}$ ). Das Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda_{A,\text{max}} = 642 \text{ nm}$  und das Emissionsmaximum bei  $\lambda_{F,\text{max}} = 672 \text{ nm}$ . Die Anregung erfolgte hier ebenfalls mit einem HeNe-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). Laut Literatur befinden sich die beiden Signale einer SQOH-Lösung in DCM bei  $\lambda_{A,\text{max}} = 641 \text{ nm}$  und  $\lambda_{F,\text{max}} = 662 \text{ nm}$ .<sup>[170]</sup> Die konfokal-



**Abbildung 4-28:** REM-Aufnahmen von der Templatbenetzung mit gesättigten SQOH-Lösungen: a/b) Aceton und c/d) DCM

mikroskopische Untersuchung (**Abb. 4-27 b**) zeigt helle Feststoffoberflächen, wobei es sich hierbei vermutlich um Reflexionen handelt.

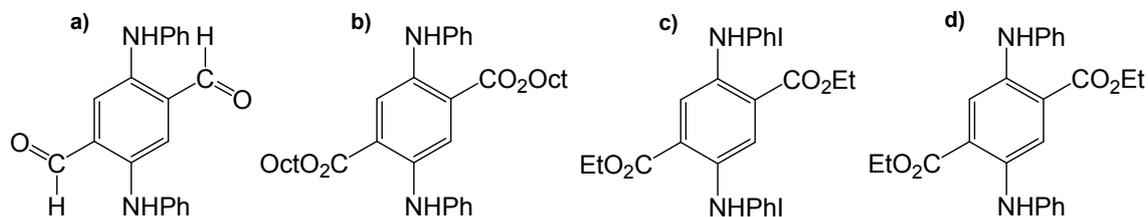
Für die Herstellung von Nanofasern oder -röhren aus SQOH wurden die Template je fünfmal mit gesättigter Aceton- und DCM-Lösung betropft. Nach Verdunsten des Lösungsmittels betrug die Ätzdauer in NaOH etwa 20 min. In beiden Fällen wurde eine faserartige Struktur erhalten, bei der es sich vermutlich um Reste der Template handelt (**Abb. 4-28**). Bei der Benetzung mit Aceton (**a & b**) entsteht eine stark verklebte Struktur, in der zwar einzelne Fasern erkennbar sind, es sich dabei aber um mit Farbstoff umhüllte Templatreste handeln könnte. Die Präparation aus DCM liefert dagegen aufgrund einer genaueren Analyse eindeutig Reste des unvollständig entfernten Templates (**c & d**). Zurückzuführen ist dieses Ergebnis auf die geringe Löslichkeit des SQOH. Da die Benetzung aufgrund des fehlenden Schmelzpunktes nicht in Form einer Schmelze erfolgen kann, hat sich die Präparation von Nanofasern aus SQOH mit der Templatbenetzung als ungeeignet erwiesen. In der Zukunft müsste wie beim SQIII auf Selbstassemblierung zurückgegriffen werden. Insgesamt lässt sich an dieser Stelle somit sagen, dass sich ionische Verbindungen, wie die Cyanine und Squaraine, prinzipiell nicht für die Präparation von Nanofasern aus der Schmelze eignen, da sie sich vor dem Schmelzen zersetzen. Auch aus Lösung gelingt die Präparation nur ansatzweise, da sie schwer in organischen Lösungsmitteln löslich sind bzw. eine gewisse Wasserlöslichkeit zeigen, die dazu führt, dass die Fasern beim Entfernen der Template angelöst werden.

#### 4.1.6 Diaminoterephthalate

Bei den Diaminoterephthalaten handelt es sich um intensiv gefärbte Substanzen mit ausgeprägter Fluoreszenz, deren Synthese meist durch Aminolyse von Succinylsuccinaten mit anschließender oxidativer Aromatisierung erfolgt.<sup>[171]</sup> Sie sind wichtige Ausgangsverbindungen in der industriellen Herstellung von Chinacridon-Pigmenten<sup>[172]</sup> und wurden bereits erfolgreich in Sensoren für Wasserstoffperoxid<sup>[173]</sup> getestet und als Hybridmaterial in Verbindung mit Fullerenen hinsichtlich ihrer optoelektronischen Eigenschaften<sup>[174]</sup> untersucht. Nanofasern bzw. -röhren aus Diaminoterephthalaten sind in der Literatur nicht bekannt, lediglich solche aus Polyethylen-<sup>[175]</sup> und Polybutylen-terephthalat<sup>[176]</sup>.

Für die Herstellung von Nanoröhren bzw. -fasern mit dem Templatbenetzungsverfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit das 2,5-Bis(phenylamino)terephthalaldehyd (DAT-A,

**Abb. 4-29 a)**, sowie die drei Diaminoterephthalate Dioctyl 2,5-Bis(phenylamino)- (DAT-1, **b**), Diethyl 2,5-Bis(4-iodphenylamino)- (DAT-2, **c**) und Diethyl 2,5-Bis(phenylamino)terephthalat (DAT-3, **d**) verwendet.

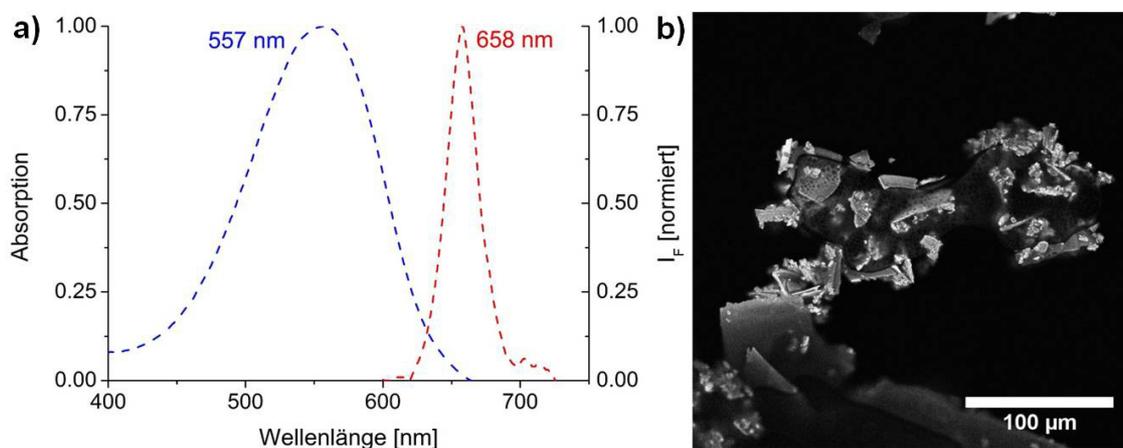


**Abbildung 4-29:** Strukturformeln von a) DAT-A, b) DAT-1, c) DAT-2 und d) DAT-3

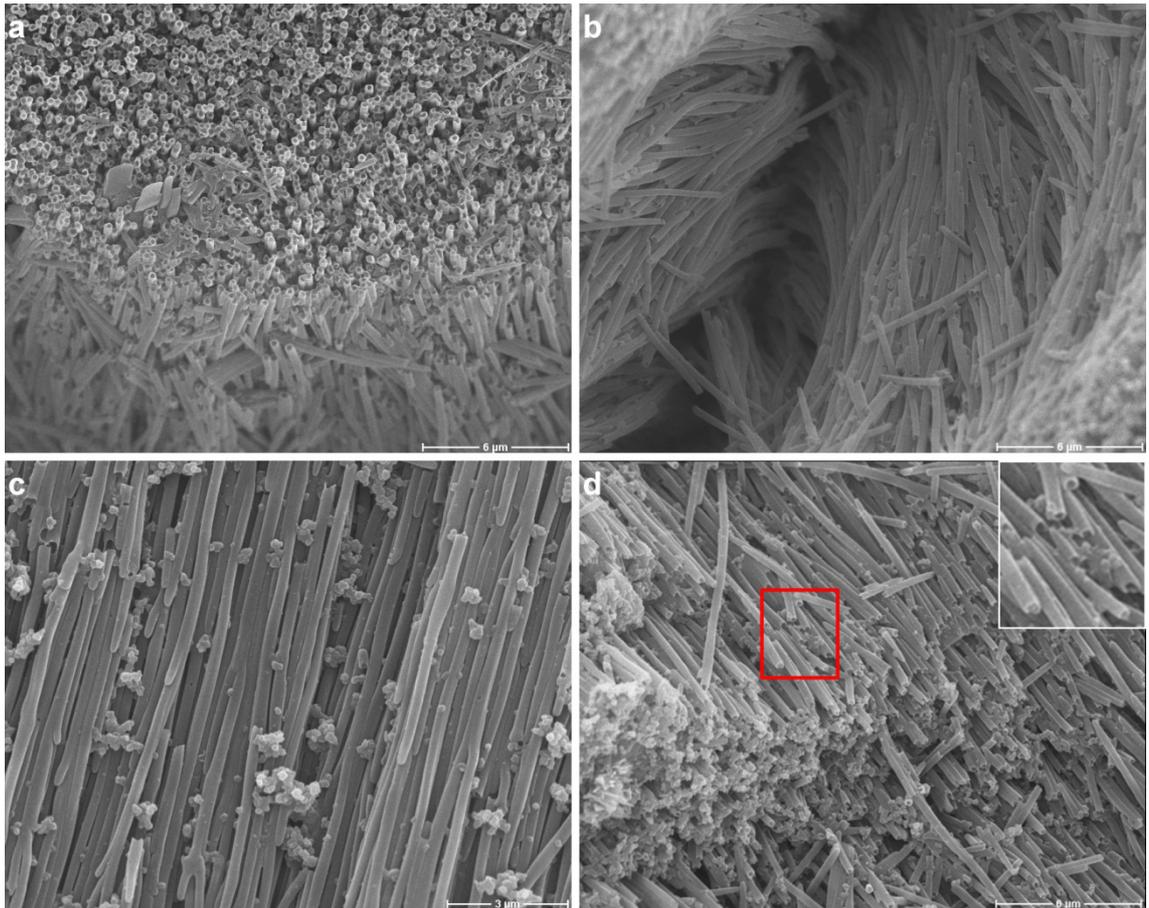
- *DAT-A*

Der Dialdehyd DAT-A ist ein dunkler violetter Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 206 °C<sup>[136]</sup>. In **Abb. 4-30** sind das UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum in DCM ( $c = 0.033 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und eine CLSM-Aufnahme des unbehandelten Pulvers gezeigt. Die Anregung erfolgte in beiden Fällen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Das Maximum der Absorption befindet sich bei  $\lambda_{A,\text{max}} = 557 \text{ nm}$  und das der Emission bei  $\lambda_{F,\text{max}} = 658 \text{ nm}$ .

Die nach Benetzung von Templaten mit einer Schmelze erhaltenen Nanostrukturen sind in **Abb. 4-31** dargestellt. Die Ätzdauer betrug dabei 30 (**a & b**) bzw. 60 Minuten (**c & d**). Unabhängig von dieser Zeit sind dabei Nanoröhren mit guter Qualität erhalten worden, d. h. diese sind verhältnismäßig lang und besitzen eine glatte Oberfläche. Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses sind jedoch einige Röhrenbruchstücke zu erkennen. Überraschenderweise befindet sich auf den Nanostrukturen, die länger mit Lauge behandelt wurden, eine Vielzahl von sphärischen Fremdstrukturen, bei denen bisher angenommen wurde, dass es sich um Templatrete oder Natriumhydroxid handelt. Da



**Abbildung 4-30:** a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DAT-A in DCM ( $c = 0.033 \text{ mg ml}^{-1}$ ) und b) CLSM-Aufnahme von DAT-A-Pulver (Anregung bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ )

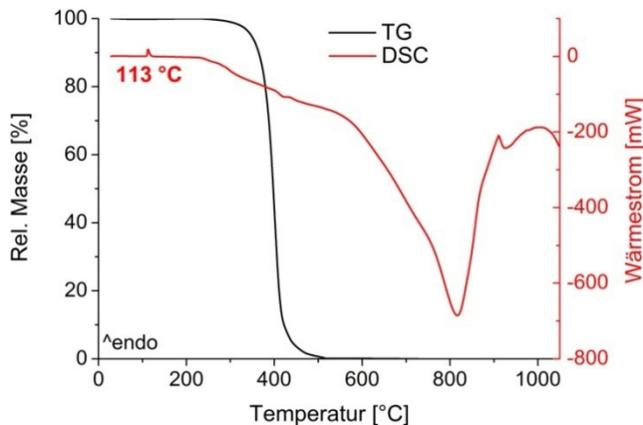


**Abbildung 4-31:** REM-Aufnahmen von der Templatbenetzung mit einer DAT-A-Schmelze; Ätzdauer **a/b)** 30 bzw. **c/d)** 60 Minuten

diese Präparation nicht wiederholt wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich dabei lediglich um einen Zufall handelt. Die Verzweigungen der Röhren, die in **Abb. 4-31 c** gut zu sehen sind, lassen sich auf die Poren der Template zurückführen.

- *DAT-1*

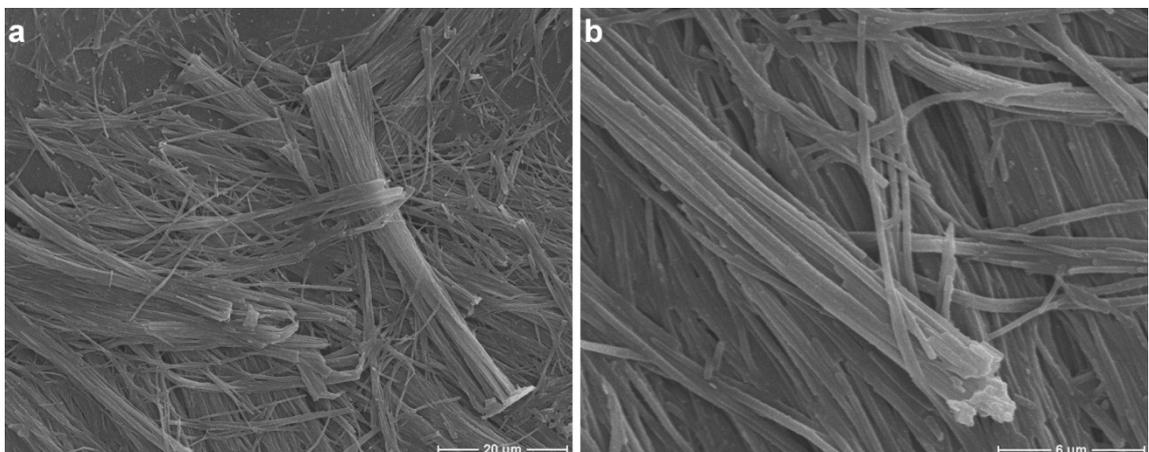
Der orange Feststoff DAT-1 besitzt laut thermischer Analyse einen Schmelzpunkt von 113 °C und zersetzt sich ab einer Temperatur von etwa 300 °C (**Abb. 4-32**). Laut



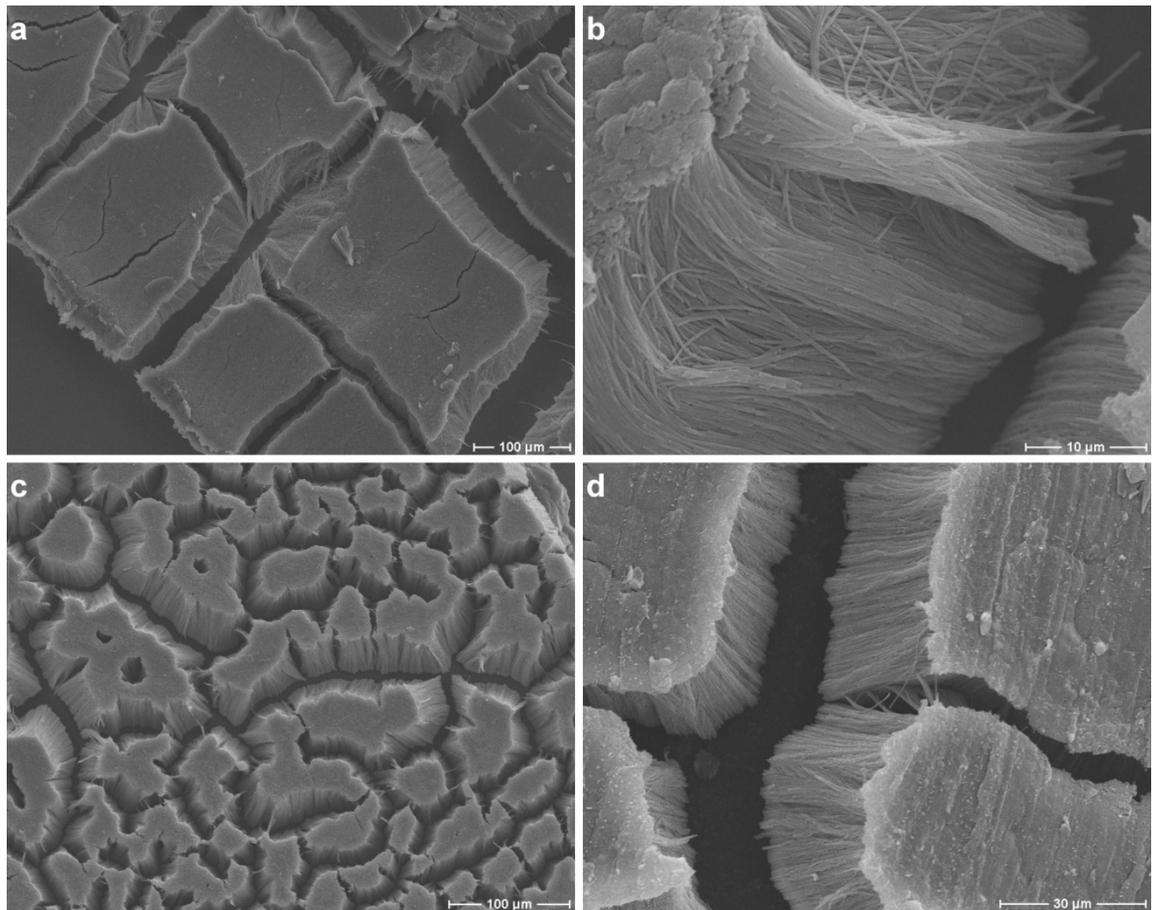
**Abbildung 4-32:** Thermische Analyse von DAT-1

Literatur<sup>[171]</sup> liegt der Schmelzpunkt bei einer Temperatur von 109 °C. Der Farbstoff ist nicht löslich in Wasser, schwer in Ethanol und gut in den organischen Lösungsmitteln Toluol und DCM. Die Benetzung der Template erfolgte mit gesättigter Toluollösung und mit einer Schmelze. Die Präparation aus der Lösung ergab in diesem Fall lange Nanofasern,

die allerdings sehr ungeordnet vorliegen und miteinander verklebt zu sein scheinen (**Abb. 4-33**). Sie sind dabei nach einer Ätzdauer von 30 min relativ frei von Verunreinigungen. Unabhängig von der Ätzdauer liegen die Nanofasern bei der Benetzung mit einer Schmelze dagegen in Form von Inseln vor (**Abb. 4-34**). Die Ätzzeit betrug dabei 30 min (**a & b**) bzw. 21.5 h (**c & d**). In beiden Fällen besitzen die Nanofasern eine gute Qualität, sind jedoch an der Oberfläche durch eine Schicht miteinander verbunden, bei der es sich vermutlich um überschüssigen Farbstoff handelt. Alle Versuche, die DAT-1-Nanofasern voneinander zu separieren, führten zu etwas kleineren Bündeln oder zu einer Zusammenlagerung ein paar weniger Fasern, die in kurze Stücke zerbrochen sind (**Abb. 4-35**). Es war somit nicht möglich, sie vollständig voneinander zu trennen. Als mögliche Gründe sind in diesem Zusammenhang die



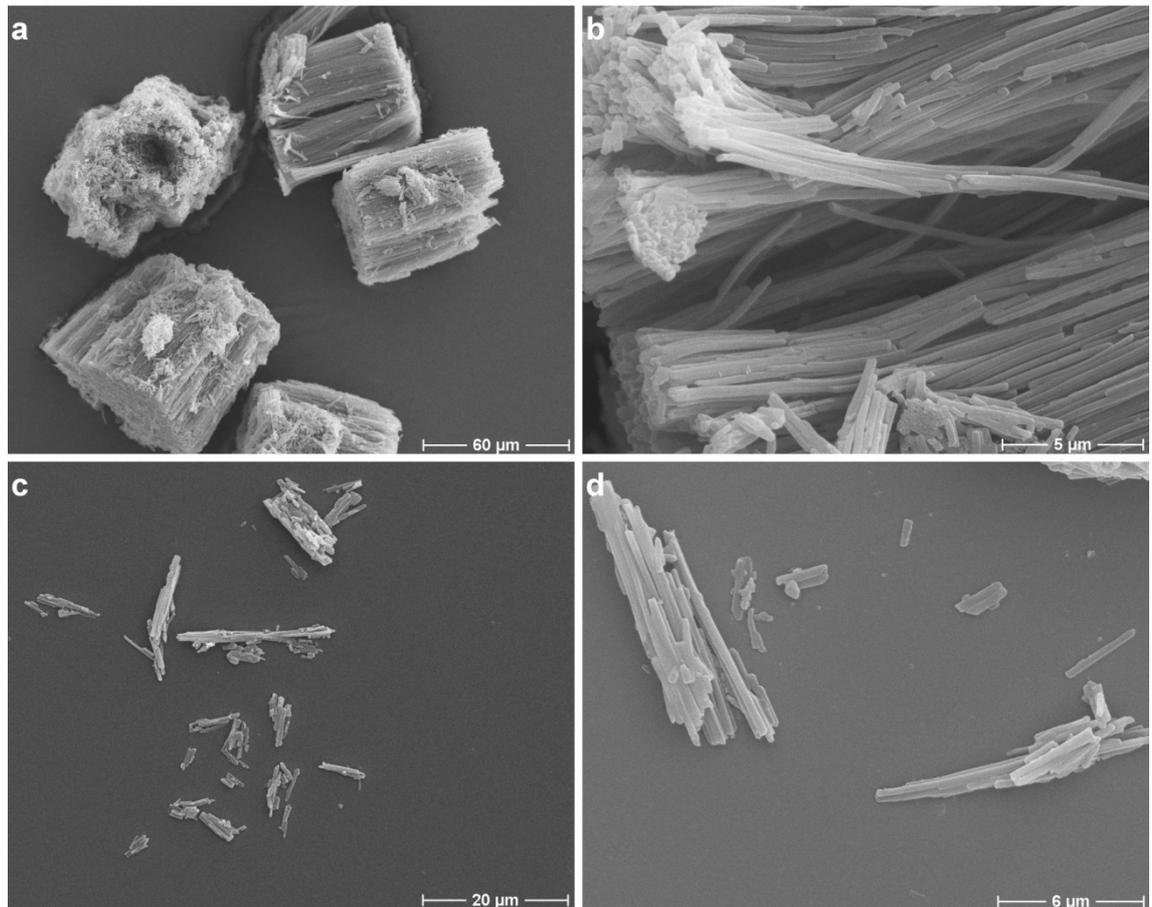
**Abbildung 4-33:** REM-Aufnahmen von DAT-1-Nanofasern durch Benetzung mit gesättigter Toluollösung; Porendurchmesser der Template 200 nm



**Abbildung 4-34:** REM-Aufnahmen von DAT-1-Nanofasern aus der Schmelze; Porendurchmesser der Template 200 nm, Ätzdauer zur Entfernung der Template: **a/b)** 30 min und **c/d)** 21.5 h

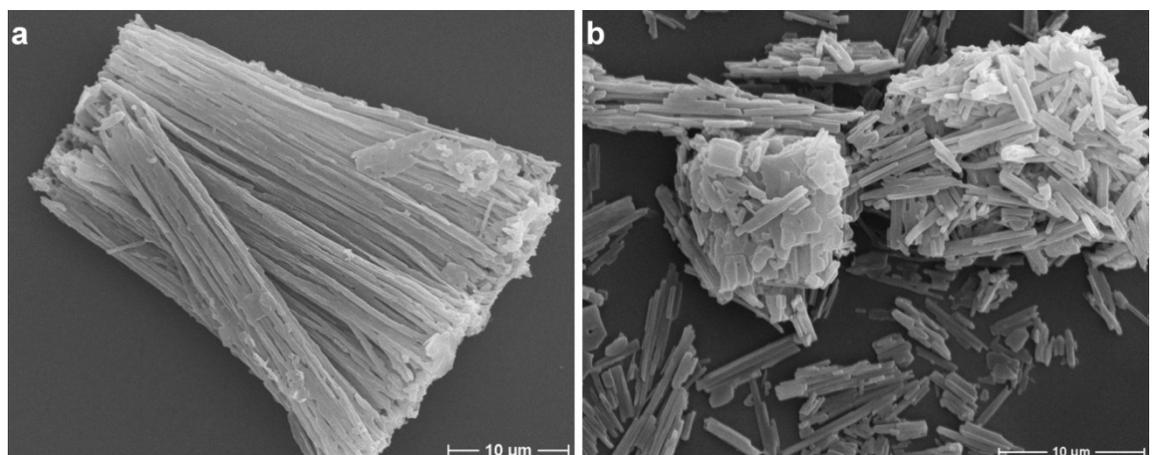
verbindende Farbstoffschicht auf der Oberfläche und starke anziehende Kräfte zwischen den einzelnen Fasern zu nennen. Auch die Verwendung anderer Template führte bei der Herstellung von DAT-1-Nanofasern aus der Schmelze zu einem ähnlichen Ergebnis (**Abb. 4-36**). So lieferten Template mit einem Porendurchmesser von 160 nm Bündel, deren Fasern nicht klar voneinander abzugrenzen sind. Aufgrund der Form der Templateporen besitzen sie in diesem Fall eine wellenartige Struktur und sind am Ende ebenfalls durch eine Farbstoffschicht miteinander verbunden (**a**). Ähnlich verhält es sich bei der Benutzung von Templaten mit einem Porendurchmesser von 100 nm (**b**). Neben einigen wenigen vereinzelt Faserbruchstücken besteht der Großteil der Proben aus Faserbündeln oder aus Zusammenlagerungen mehrerer Faserbruchstücke.

Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen des DAT-1 bzw. der zugehörigen Nanofasern befinden sich in **Abb. 4-37**. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgte dabei in allen Fällen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 488$  nm. Das UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum einer verdünnten DCM-Lösung ( $c = 0.033$  mg ml<sup>-1</sup>) zeigt das Maximum der Absorption bei  $\lambda_{A,max} = 469$  nm und das der Fluoreszenz bei  $\lambda_{F,max} = 558$  nm (**a**). Im festen Zustand

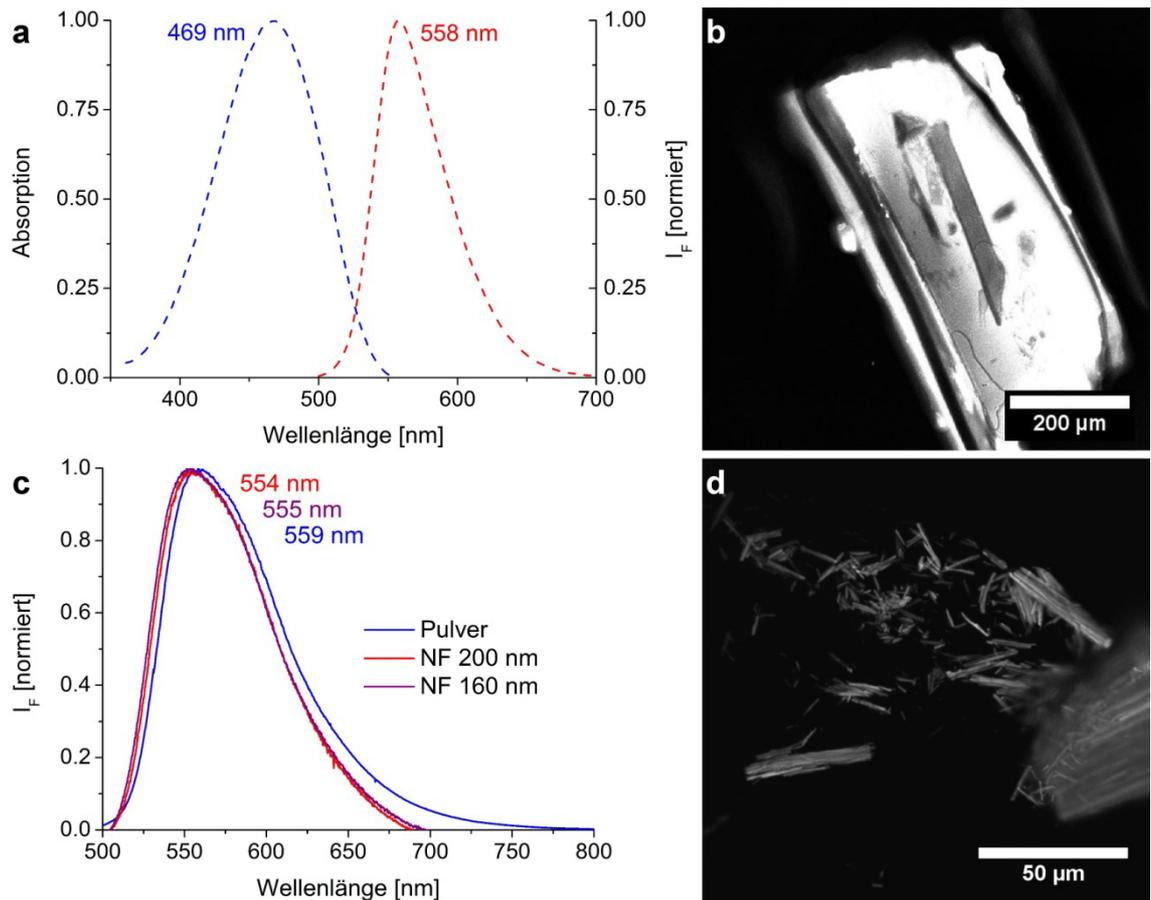


**Abbildung 4-35:** REM-Aufnahmen von separierten DAT-1-Nanofasern aus der Schmelze; Porendurchmesser der Template 200 nm, Ätzdauer ca. 24 h

fluoreszieren bei Anregung mit einem Argon-Ionen-Laser sowohl das unbehandelte Pulver (**b**), als auch die Nanofasern (**d**). Die Fluoreszenzspektren des Pulvers und der Nanofasern mit verschiedenen Durchmessern (**c**) weisen dabei Maxima im Bereich von  $\lambda_{F,max} = 554 \text{ nm} - 559 \text{ nm}$  auf. Da es im Vergleich zur Lösung zu keiner Verschiebung gekommen ist, ist anzunehmen, dass sich keine Aggregate gebildet haben. Die Mole-



**Abbildung 4-36:** REM-Aufnahmen von separierten DAT-1-Nanofasern aus der Schmelze; Porendurchmesser der Template **a**) 160 nm, **b**) 100 nm; Ätzdauer ca. 21.5 h

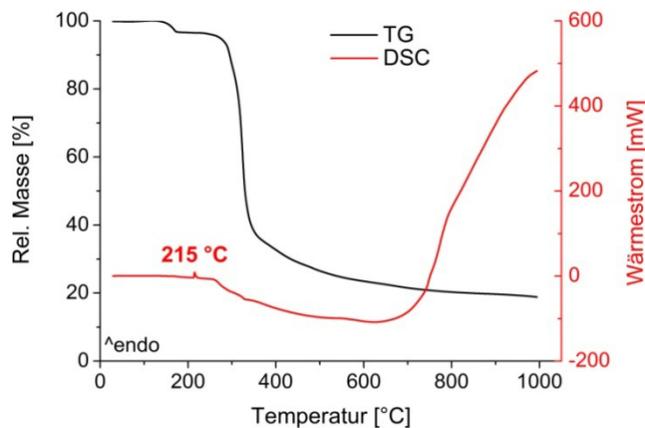


**Abbildung 4-37:** Optische Untersuchung von DAT-1: **a)** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in DCM ( $c = 0.033 \text{ mg ml}^{-1}$ ), **b)** CLSM-Aufnahme von unbehandeltem Pulver, **c)** Fluoreszenzspektren von unbehandeltem Pulver und Nanofasern, **d)** CLSM-Aufnahme von Nanofasern mit einem Durchmesser von 200 nm (Anregung in allen Fällen bei  $\lambda = 488 \text{ nm}$ )

küle liegen in den Fasern somit entweder ungeordnet oder in einem Winkel von  $54.7^\circ$  zueinander vor, so dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gerade Null wird.

- *DAT-2*

DAT-2 ist ein matter, hellroter Feststoff, der laut Literatur<sup>[171]</sup> einen Schmelzpunkt von 209 - 210 °C besitzt. Die thermische Analyse zeigt dagegen, dass dieser bei 215 °C

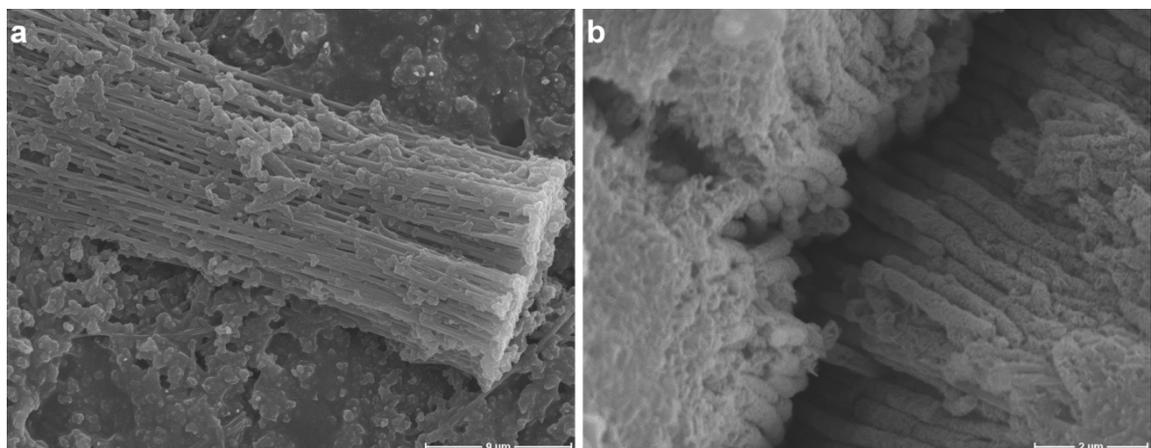


**Abbildung 4-38:** Thermische Analyse von DAT-2

liegt und sich der Farbstoff ab einer Temperatur von etwa 275 °C zersetzt (**Abb. 4-38**). Die Verbindung ist wasserunlöslich, aber gut löslich in den organischen Lösungsmitteln DCM und Chloroform. Die Templatbenetzung konnte erneut sowohl mit einer Lösung<sup>[149]</sup>, als auch mit der Schmelze erfolgen. Die durch Verwendung einer gesättigten

Chloroformlösung erhaltenen Fasern sind in **Abb. 4-39** gezeigt.

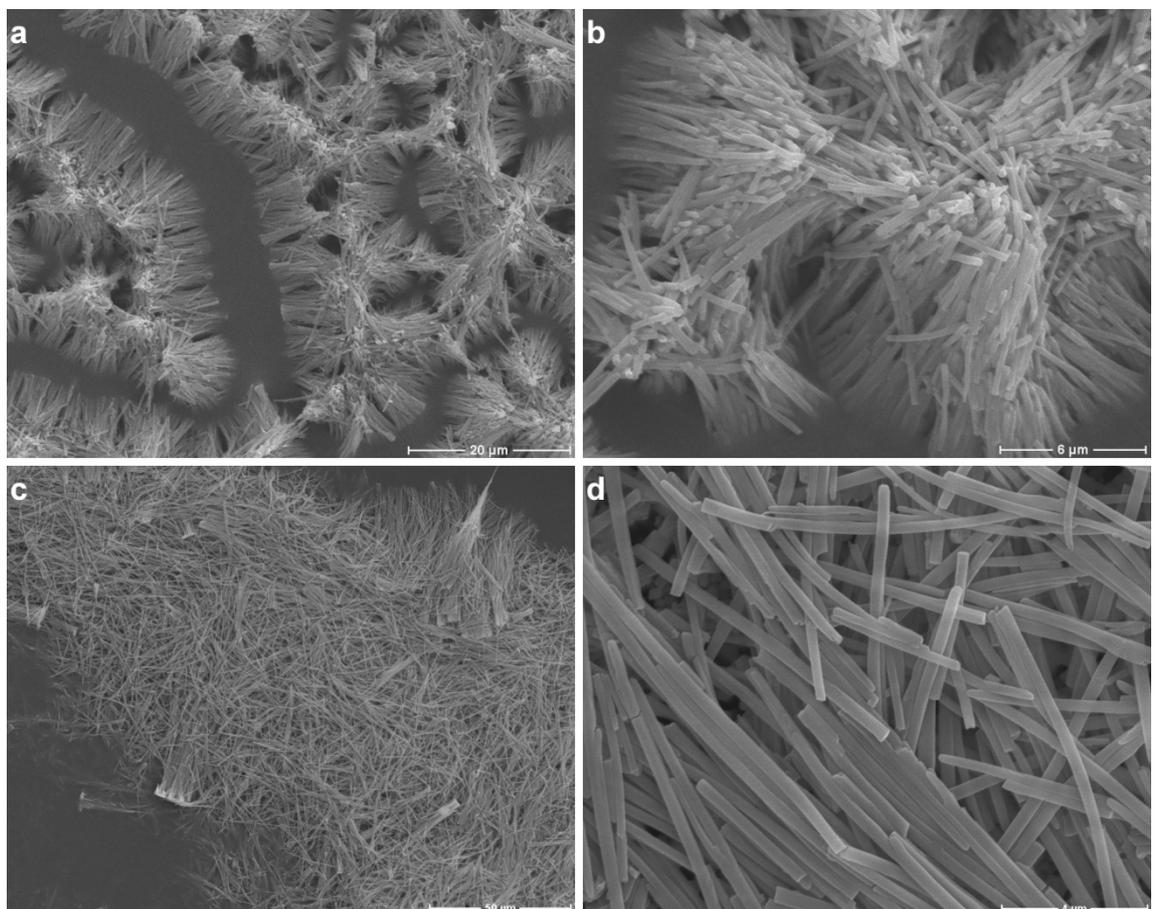
Bei Verwendung von Templaten mit einem Porendurchmesser von 100 nm sind dabei relativ lange Fasern entstanden, die allerdings durch eine Schicht von überschüssigem Farbstoff miteinander verbunden sind und eine Vielzahl von Fremdstrukturen aufweisen, bei denen es sich um Natriumhydroxid- oder Templatreste handeln könnte (**a**). Im Gegensatz dazu konnte durch Template mit einem Porendurchmesser von 200 nm lediglich eine faserartige Struktur erhalten werden, die aus einzelnen Farbstoffpartikeln zusammengesetzt zu sein scheint (**b**). In beiden Fällen betrug die Ätzdauer etwa 60 min. Wurden die Template dagegen mit einer Schmelze benetzt, konnten defektfreie Nanofasern präpariert werden, die frei von Fremdstrukturen sind (**Abb. 4-40**). Nach Entfernen der Template fallen diese entweder zu kleinen Bündeln zusammen (**a & b**)



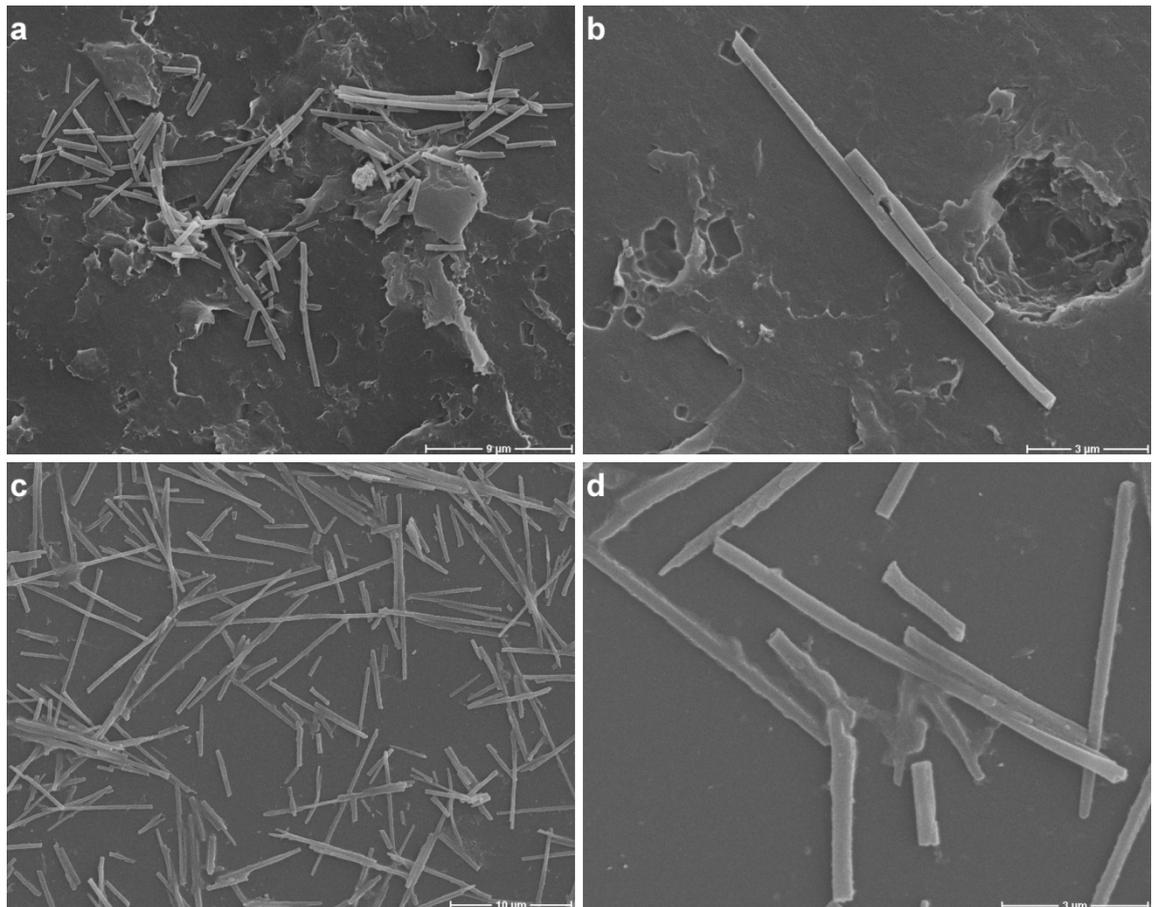
**Abbildung 4-39:** REM-Aufnahmen von DAT-2-Nanofasern durch Benetzung mit gesättigter Chloroformlösung<sup>[149]</sup>, Porendurchmesser der Template **a**) 100 nm, **b**) 200 nm

oder liegen bereits relativ separiert voneinander vor (**c & d**). Auch in diesem Fall zerbrechen die Fasern aufgrund des hohen Aspektverhältnisses in kürzere Stücke, jedoch sind hier im Gegensatz zum DAT-1 einige Fasern mit einer Länge von über 10  $\mu\text{m}$  zu finden. Diese hohe Stabilität zeigt sich selbst nach Separation der Nanofasern im Ultraschallbad (**Abb. 4-41**). Sie sind nach wie vor relativ defektfrei und es sind neben den kurzen Faserbruchstücken eine Reihe von längeren Fasern zu erkennen. Bei den erkennbaren Fremdstrukturen handelt es sich um Membranfilter aus Polycarbonat, auf denen sich die Fasern für die elektronenmikroskopische Untersuchung befinden.

Aufgrund der guten Trennbarkeit der DAT-2-Nanofasern konnten Histogramme erstellt werden, die die Häufigkeitsverteilung von Durchmesser und Länge zeigen. Diese sind in **Abb. 4-42** dargestellt. Unabhängig von den vom Hersteller angegebenen Porendurchmessern der Template ist die Verteilung der Durchmesser für Nanofasern, die mithilfe von Templaten mit einem Porendurchmesser von 100 nm und 200 nm hergestellt wurden, nahezu identisch (**a**). Im Fall der Template mit einem Porendurchmesser von 100 nm wurden 98 Nanofasern vermessen und der Mittelwert beträgt  $\varnothing = 303 \text{ nm} \pm 60 \text{ nm}$ . Ähnlich verhält es sich bei den Templaten mit einem Porendurchmesser von

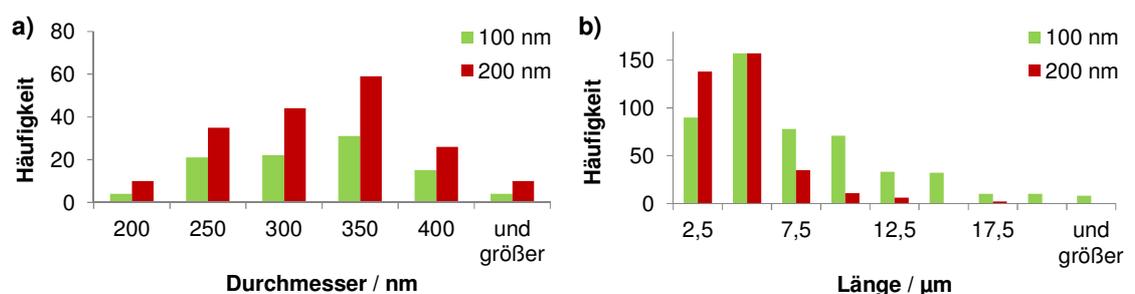


**Abbildung 4-40:** REM-Aufnahmen von DAT-2-Nanofasern aus der Schmelze; Porendurchmesser der Template **a/b**) 200 nm, Ätzdauer ca. 21.5 h; **c/d**) 100 nm, Ätzdauer ca. 1 - 1.5 h



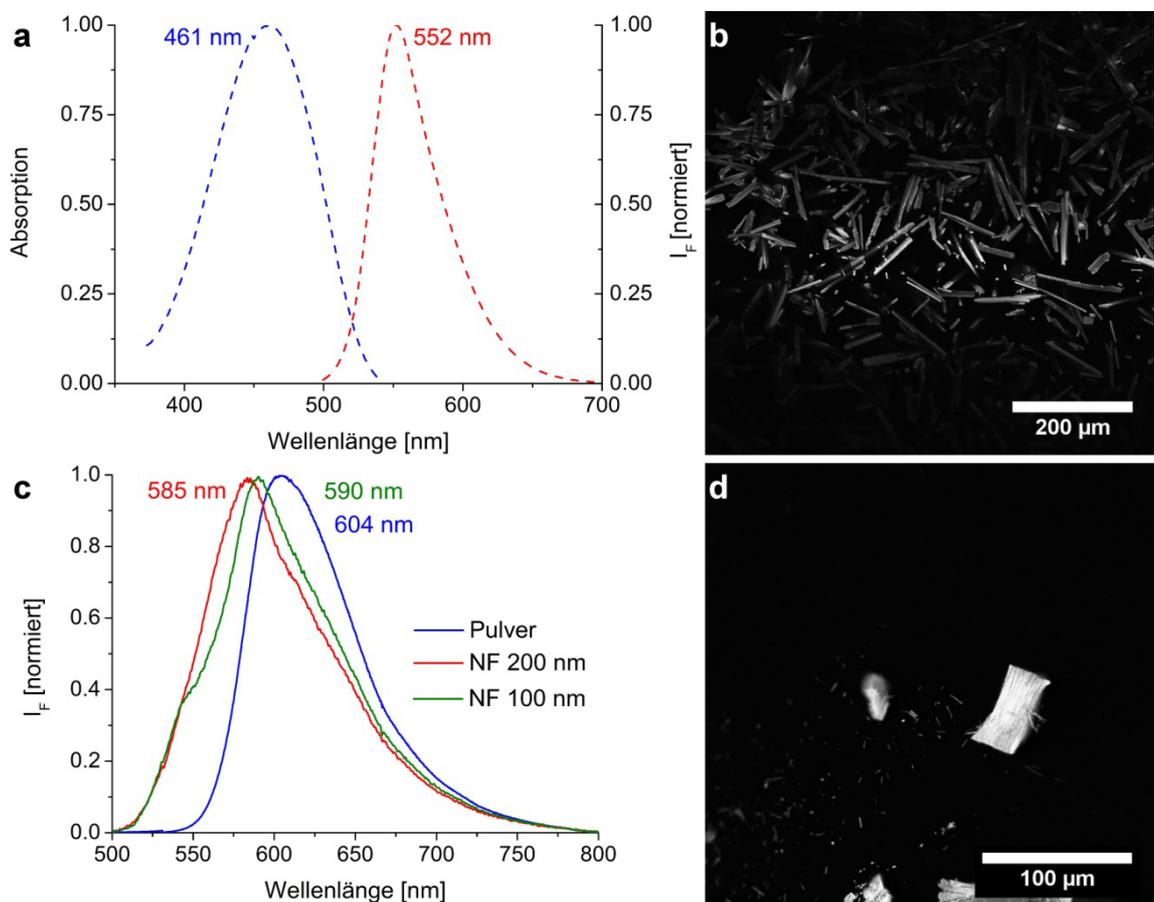
**Abbildung 4-41:** REM-Aufnahmen von separierten DAT-2-Nanofasern aus der Schmelze; Porendurchmesser der Template **a/b)** 200 nm, Ätzdauer ca. 60 min; **c/d)** 100 nm, Ätzdauer ca. 1 h

200 nm. Der mittlere Durchmesser von 185 Nanofasern beträgt hier  $\varnothing = 303 \text{ nm} \pm 63 \text{ nm}$ . Bezüglich der Länge der Nanofasern ist zu erkennen, dass diese in viele kleine Stücke zerbrechen und die volle Länge von  $60 \mu\text{m}$  nicht erreichen, die sie aufgrund der Templatdicke haben könnten. Die mittlere Länge von 489 Nanofasern, die mit Templaten hergestellt wurden, die einen Porendurchmesser von 100 nm besitzen, beträgt  $l = 6,44 \mu\text{m} \pm 4,78 \mu\text{m}$ . Im Fall der Template mit einem Porendurchmesser von 200 nm beträgt diese  $l = 3,46 \mu\text{m} \pm 2,25 \mu\text{m}$ , wobei hier 349 Fasern vermessen wurden.



**Abbildung 4-42:** Häufigkeitsverteilung des **a)** Durchmessers und **b)** der Länge von DAT-2-Nanofasern, die mit verschiedenen Templaten hergestellt wurden; Porendurchmesser 100 nm:  $\varnothing = 303 \text{ nm} \pm 60 \text{ nm}$ ,  $n = 98$ ,  $l = 6,44 \mu\text{m} \pm 4,78 \mu\text{m}$ ,  $n = 489$ ; Porendurchmesser 200 nm:  $\varnothing = 303 \text{ nm} \pm 63 \text{ nm}$ ,  $n = 185$ ,  $l = 3,46 \mu\text{m} \pm 2,25 \mu\text{m}$ ,  $n = 349$

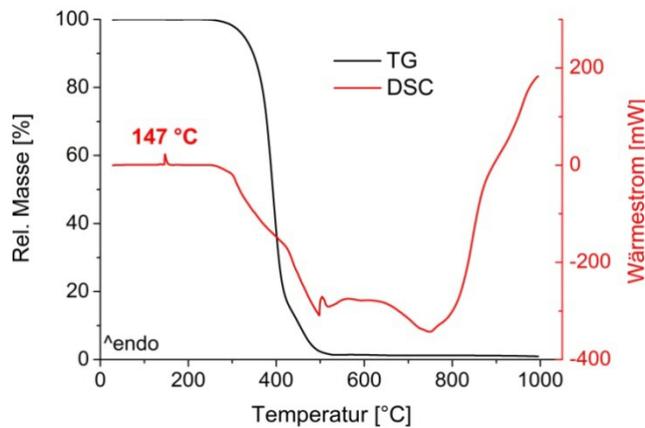
In **Abb. 4-43** sind die Ergebnisse der optischen Untersuchungen des DAT-2 und der zugehörigen Nanofasern gezeigt. Auch in diesem Fall wurde die Fluoreszenz mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 488$  nm angeregt. Das Absorptionsmaximum einer verdünnten DCM-Lösung ( $c = 0.033$  mg ml<sup>-1</sup>) liegt bei  $\lambda_{A,max} = 461$  nm und das Fluoreszenzmaximum bei  $\lambda_{F,max} = 552$  nm (**a**). Nach Anregung mit einem Argon-Ionen-Laser fluoreszieren sowohl das unbehandelte Pulver (**b**) als auch die Nanofasern (**d**). Im Vergleich zur Lösung sind die Maxima der Fluoreszenz der Festkörper bathochrom verschoben und liegen im Bereich von  $\lambda_{F,max} = 585$  nm - 604 nm (**c**). Es ist also anzunehmen, dass es sich hier um J-Aggregate handelt.



**Abbildung 4-43:** Optische Untersuchung von DAT-2: **a**) UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in DCM ( $c = 0.033$  mg ml<sup>-1</sup>), **b**) CLSM-Aufnahme von unbehandeltem Pulver, **c**) Fluoreszenzspektren von unbehandeltem Pulver und Nanofasern, **d**) CLSM-Aufnahme von Nanofasern mit einem Durchmesser von 100 nm (Anregung in allen Fällen bei  $\lambda = 488$  nm)

- *DAT-3*

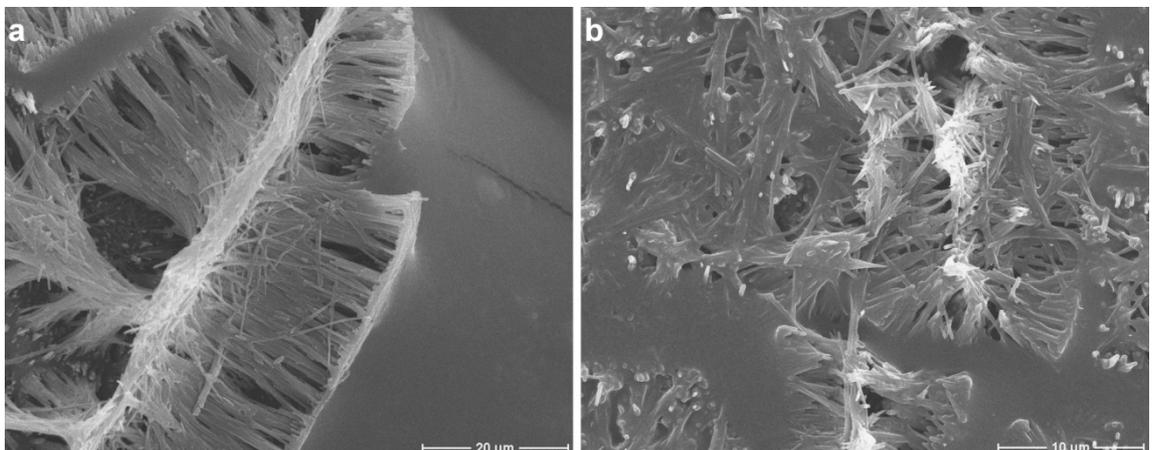
Bei DAT-3 handelt es sich um einen roten Feststoff, der laut Literatur<sup>[171]</sup> bei einer Temperatur von 140 °C und laut thermischer Analyse bei 147 °C schmilzt (**Abb. 4-44**). Die Zersetzung dieser Verbindung beginnt bei etwa 250 °C. DAT-3 ist nicht löslich in



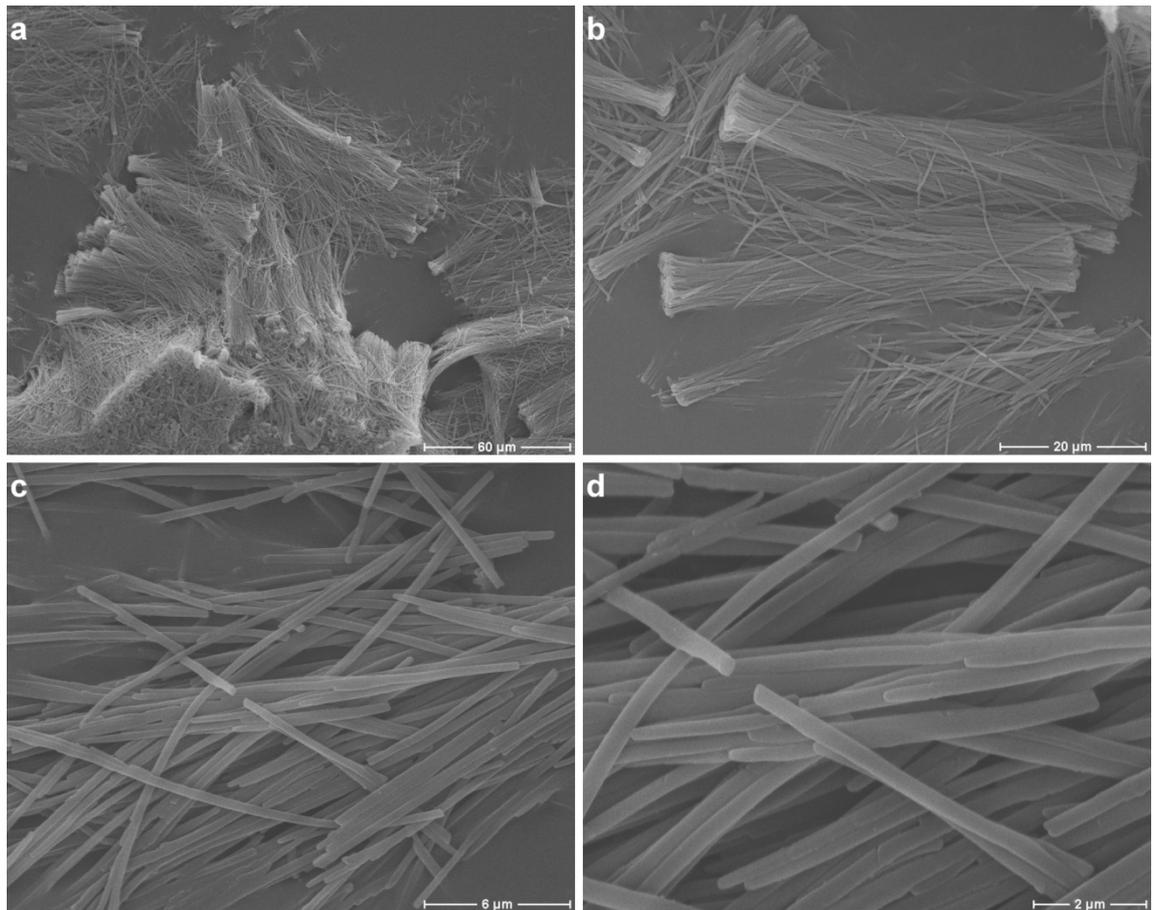
**Abbildung 4-44:** Thermische Analyse von DAT-3

Wasser, schlecht in Ethanol und gut in den organischen Lösungsmitteln Toluol und DCM. Die Benetzung der Template wurde sowohl mit der Schmelze als auch mit gesättigter Toluollösung durchgeführt, wobei die Präparation aus der Lösung zu kollabierten Nanofasern führte, die stark verklebt und nicht separierbar sind (**Abb. 4-45**). Die

Ätzzeit zur Entfernung der Template betrug dabei etwa 1 h (**a**) bzw. 3 h (**b**). Die Ergebnisse der Benetzung mit einer Schmelze sind in **Abb. 4-46** gezeigt. Die Nanofasern liegen teilweise in Form von Bündeln (**a & b**) und teilweise bereits relativ separiert voneinander vor (**c & d**). Es handelt sich um verhältnismäßig lange, defektfreie Fasern mit einer glatten Oberfläche, die frei von Verunreinigungen oder Fremdstrukturen sind. Selbst die lange Ätzdauer von 21.5 h besitzt keinen Einfluss auf die Qualität der Nanofasern. Nachdem die anschließende Separation der Nanofasern, die mit den Templaten mit einem Porendurchmesser von 200 nm (Whatman, vgl. **Abb. 3-1 a**) hergestellt wurden, im Ultraschallbad gelang (**Abb. 4-47**), wurden Präparation und Separation zusätzlich mit den qualitativ hochwertigeren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Templaten durchgeführt,

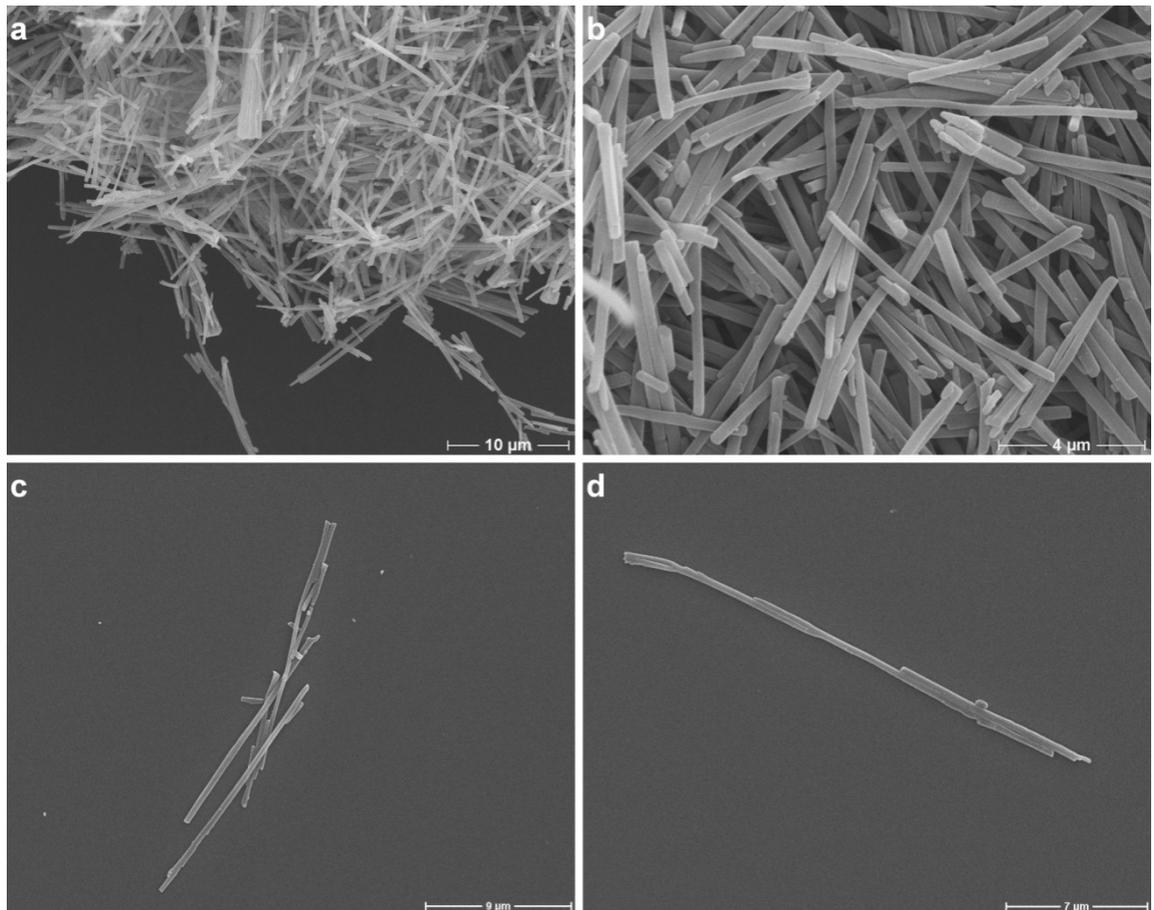


**Abbildung 4-45:** REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern durch Benetzung mit gesättigter Toluollösung; Porendurchmesser der Template 200 nm



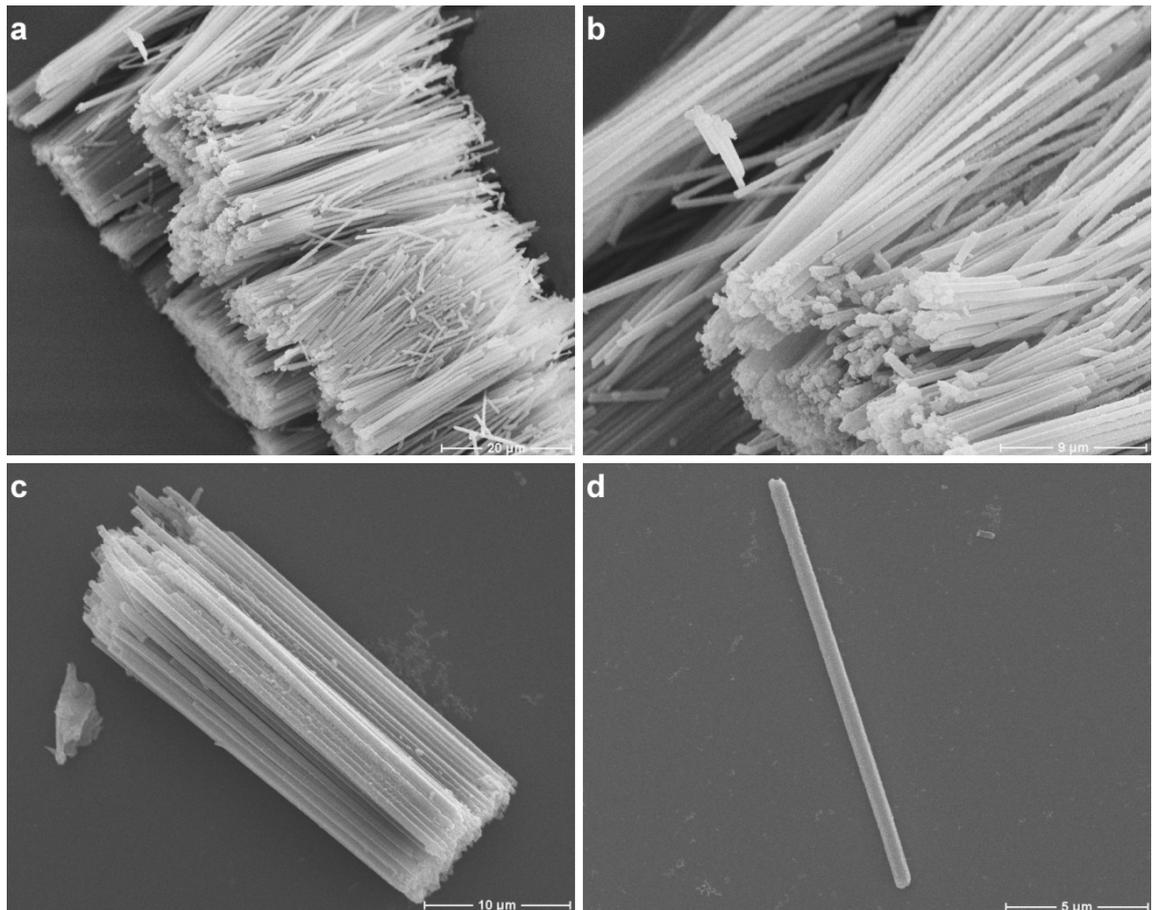
**Abbildung 4-46:** : REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze; Porendurchmesser der Template 200 nm, Ätzdauer etwa 21.5 h

die einen Porendurchmesser von 160 nm (SmartMembranes, vgl. **Abb. 3-1 c & d**) besitzen (**Abb. 4-48**). Beide Abbildungen zeigen getrocknete Nanofasern, die nach der Filtration mit einem Skalpell vom Membranfilter entfernt und auf einem Leit-Tab fixiert wurden (**a & b**), sowie Nanofasern, die mit Wasser vom Filter gespült und anschließend als verdünnte Suspension auf Glas getropft wurden (**c & d**). **Abb. 4-47** zeigt, dass die Fasern bereits im getrockneten Pulver relativ separiert vorliegen. Es ist lediglich zu erkennen, dass sie teilweise in kürzere Stücke zerbrochen sind. Die gute Trennbarkeit weist darauf hin, dass die Fasern in der Suspension weitestgehend voneinander separiert sind. Die Ätzdauer betrug hier 2 h (**a & b**) bzw. 1.5 h (**c & d**). In **Abb. 4-48** ist erkennbar, dass die Fasern in Form von Bündeln vorliegen, aber nicht durch eine Schicht des Farbstoffs miteinander verbunden sind. In diesem Fall befinden sich in der Suspension sowohl kleinere Faserbündel, als auch einzelne Fasern. Diese besitzen auf der Oberfläche eine Vielzahl von kleinen sphärischen Fremdstrukturen, bei denen es sich vermutlich um Reste der oder Verunreinigungen innerhalb der Template handelt. Selbst die Erhöhung der Ätzzeit auf 21.5 h führte nicht zur Auflösung dieser Verunreinigungen.



**Abbildung 4-47:** REM-Aufnahmen von separierten DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze als **a/b**) Pulver, Ätzdauer 1.5 h und **c/d**) getrocknete Suspension, Ätzdauer 2 h; Porendurchmesser der Template 200 nm

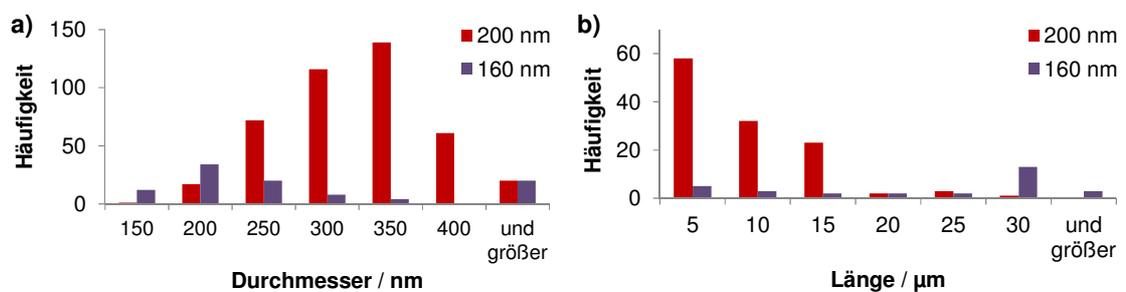
Auch für diese Verbindung war es möglich, Histogramme zu erstellen, die die Größenverteilung des Durchmessers und der Länge der Nanofasern zeigen (**Abb. 4-49**). Für die Template mit einem Porendurchmesser von 200 nm beträgt der mittlere Durchmesser von 426 Nanofasern  $\varnothing = 305 \text{ nm} \pm 60 \text{ nm}$ . Für die Fasern, die mit Templaten hergestellt wurden, die einen Porendurchmesser von 160 nm besitzen, beträgt dieser  $\varnothing = 277 \text{ nm} \pm 152 \text{ nm}$ , wobei hier nur 98 Nanofasern vermessen werden konnten. Anhand der Histogramme ist allerdings zu erkennen, dass die meisten Nanofasern, die in den Templaten der Firma Whatman hergestellt wurden, deutlich dicker sind, als die angegebenen 200 nm. Im Fall der Firma SmartMembranes befinden sich dagegen viele Durchmesser im Bereich von 150 nm - 250 nm und nur einige sind deutlich dicker als 400 nm. Ein Vergleich der Längen zeigt, dass die Verwendung von Templaten der Firma Whatman zu vielen kleinen Bruchstücken führt, wobei die meisten eine Länge von 5  $\mu\text{m}$  nicht erreichen. Hierbei wurden die Längen von 119 Fasern ermittelt. Im Gegensatz dazu sind die meisten Nanofasern, die mit den Templaten der Firma SmartMembranes hergestellt wurden, bis zu 30  $\mu\text{m}$  lang. Dazu muss allerdings



**Abbildung 4-48:** REM-Aufnahmen von separierten DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze als **a/b**) Pulver und **c/d**) getrocknete Suspension; Porendurchmesser der Template 160 nm, Ätzdauer 21.5 h

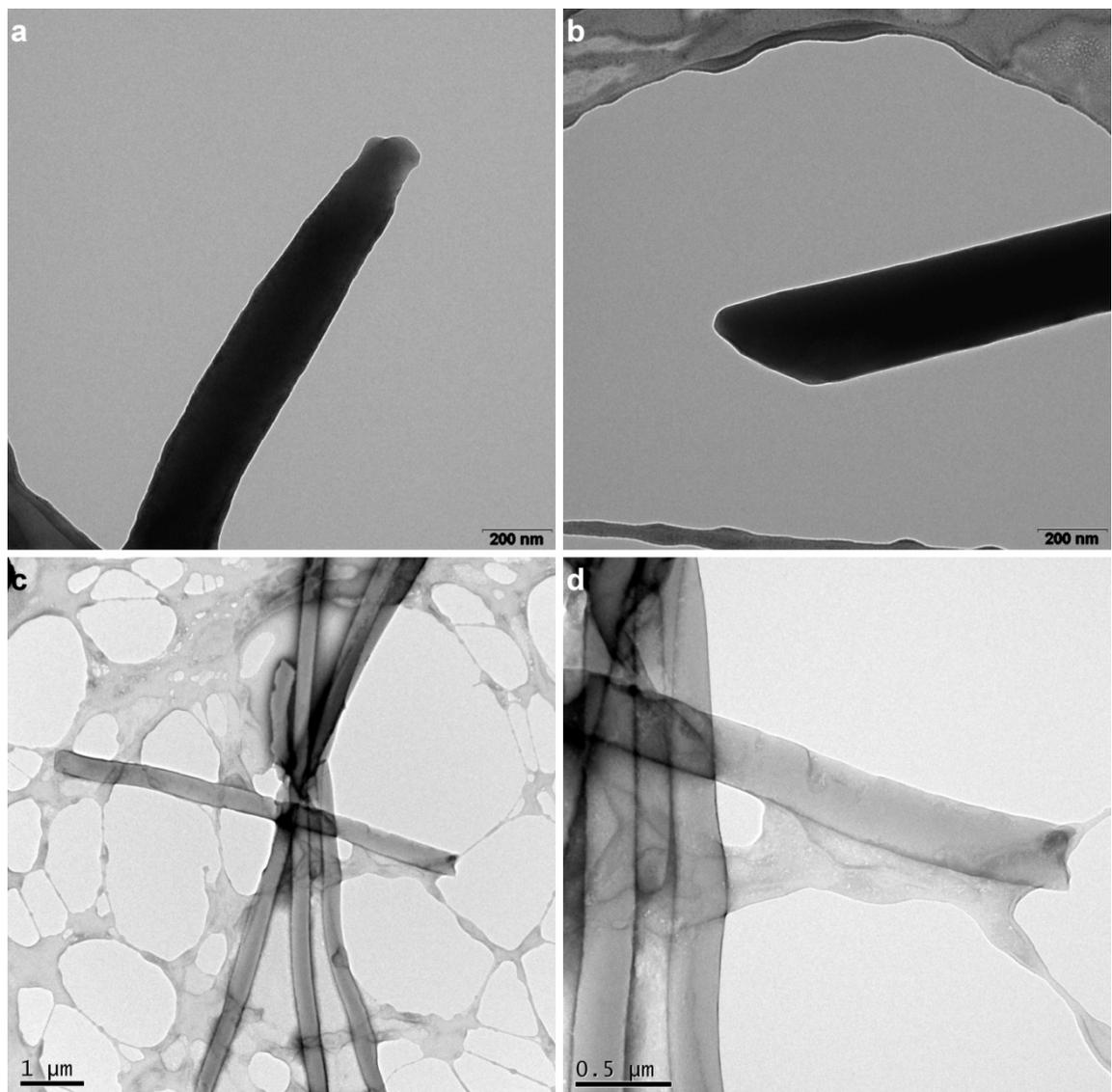
angemerkt werden, dass nur 30 Nanofasern vermessen werden konnten und diese sich oft innerhalb von Bündeln befanden, die stabilisierend wirken (vgl. **Abb. 4-48 c**).

Die weiterführende Charaktisierung der separierten DAT-3-Nanofasern mit dem TEM bzw. HR-TEM (**Abb. 4-50**) zeigt, dass es sich tatsächlich um Nanofasern und nicht um -röhren handelt. Innerhalb der Fasern sind keine Hohlräume erkennbar, die in den Aufnahmen heller erscheinen müssten. Ein Röntgendiffraktogramm zur Bestimmung der

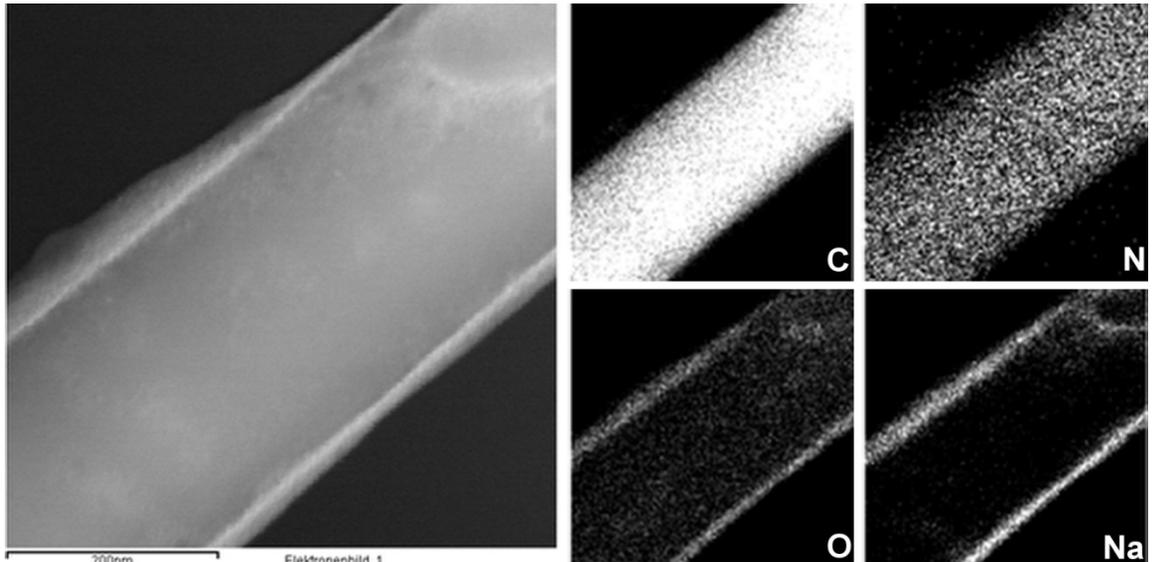


**Abbildung 4-49:** Häufigkeitsverteilung des **a**) Durchmessers und **b**) der Länge von DAT-3-Nanofasern, die mit verschiedenen Templaten hergestellt wurden; Porendurchmesser 200 nm:  $\varnothing = 305 \text{ nm} \pm 60 \text{ nm}$ ,  $n = 426$ ,  $l = 6.77 \text{ µm} \pm 5.14 \text{ µm}$ ,  $n = 119$ ; Porendurchmesser 160 nm:  $\varnothing = 277 \text{ nm} \pm 152 \text{ nm}$ ,  $n = 98$ ,  $l = 19.60 \text{ µm} \pm 10.48 \text{ µm}$ ,  $n = 30$

Kristallinität konnte nicht aufgenommen werden, da die Fasern nach zu langer intensiver Bestrahlung mit Elektronen zu schmelzen scheinen. Möglich war jedoch die Untersuchung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zur Darstellung der räumlichen Zusammensetzung (**Abb. 4-51**). Auf der linken Seite befindet sich dabei die Originalaufnahme einer einzelnen DAT-3-Nanofaser und auf der rechten Seite deren elementare Zusammensetzung. Auffällig dabei ist, dass sich auf der Oberfläche neben den zu erwartenden Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff noch eine verhältnismäßig große Menge Natrium befindet. Da an diesen Stellen zusätzlich vermehrt Sauerstoff zu finden ist, wird es sich bei dieser Schicht vermutlich um nicht vollständig entferntes Natriumhydroxid handeln. Denkbar wäre aber auch, dass sich während bzw. nach der Entfernung der Template das Natriumsalz des DAT-3 gebildet hat.

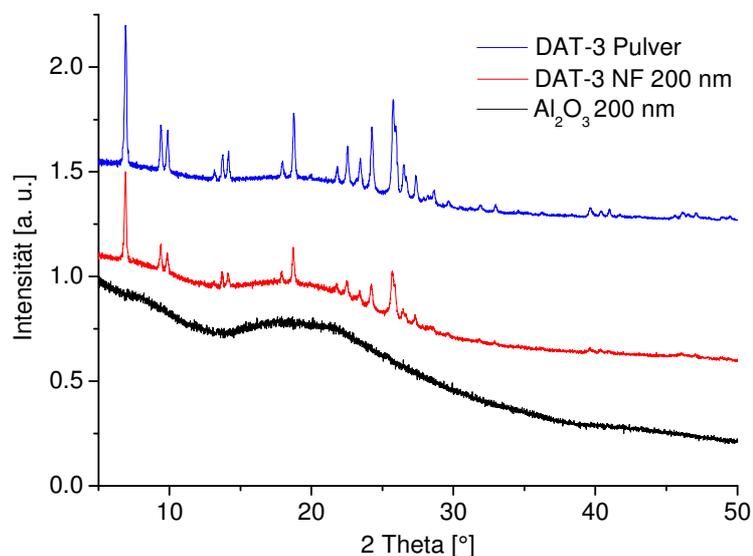


**Abbildung 4-50:** a/b) TEM- und c/d) HR-TEM-Aufnahmen der DAT-3-Nanofasern

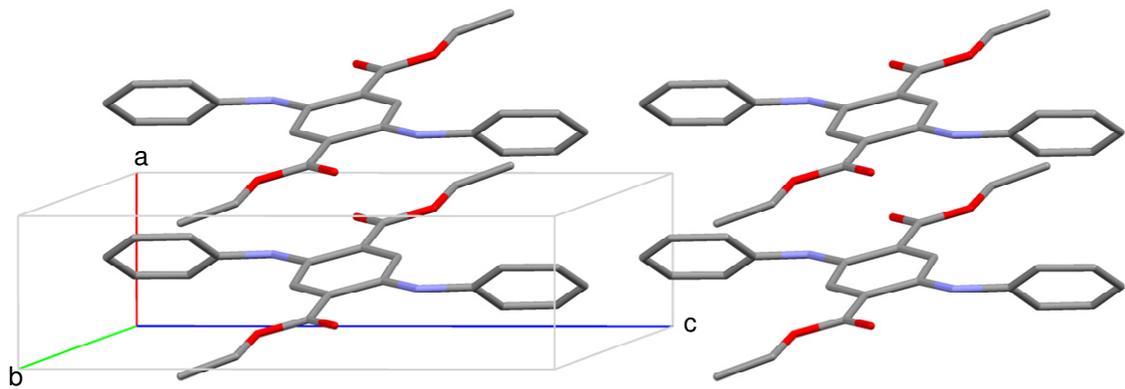


**Abbildung 4-51:** EDX einer einzelnen DAT-3-Nanofaser

Um zumindest einen Hinweis auf die molekulare Ordnung der Nanofasern zu erhalten, wurden Pulverdiffraktogramme dieser als getrocknetes Pulver, der pulverförmigen Ausgangsverbindung und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template gemessen (**Abb. 4-52**). Aufgrund der fehlenden Reflexe von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe ist dabei anzunehmen, dass die Template röntgenamorph sind und dass es sich bei dem unbehandelten Pulver um eine kristalline Verbindung handelt. Da die Reflexe der Nanofasern und des Pulvers gleich sind, werden diese wahrscheinlich dieselbe kristalline Struktur besitzen. Die Kristallstruktur mit molekularer Packung des unbehandelten DAT-3, die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten wurde, befindet sich in **Abb. 4-53** und die entsprechenden Kristalldaten sind im Anhang (**Kap. 8**) zu finden.

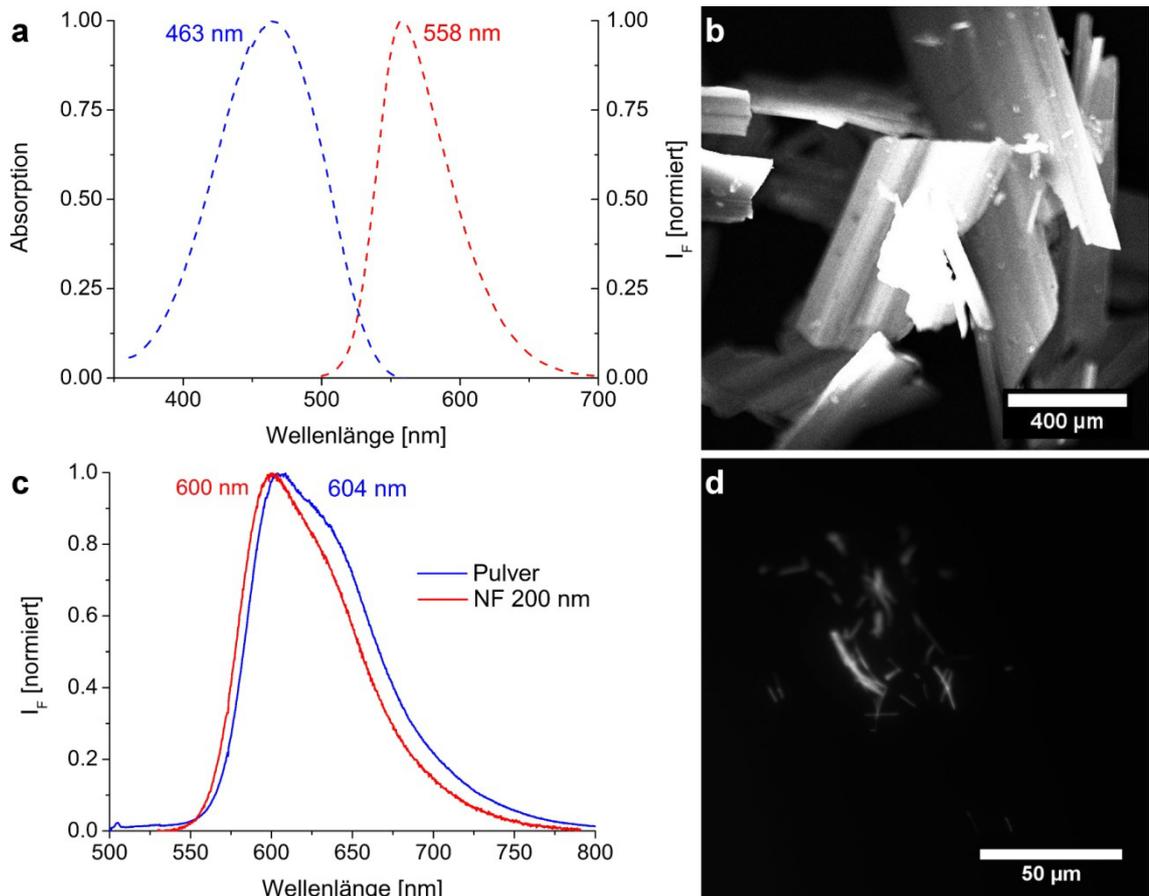


**Abbildung 4-52:** XRPD der DAT-3-Nanofasern, des unbehandelten DAT-3-Pulvers und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template



**Abbildung 4-53:** Packung der DAT-3-Ausgangsverbindung im Kristall:  $a = 3.915 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.048 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.553 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106.96^\circ$ ,  $\beta = 90.10^\circ$ ,  $\gamma = 100.29^\circ$  (keine H-Atome gezeigt)

Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen des DAT-3 und der entsprechenden Nanofasern sind in **Abb. 4-54** dargestellt. In allen Fällen erfolgte die Anregung der Fluoreszenz mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . Das UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektrum einer verdünnten DCM-Lösung ( $c = 0.033 \text{ mg ml}^{-1}$ ) zeigt das Absorptionsmaximum  $\lambda_{A,\text{max}}$  bei  $463 \text{ nm}$  und das der Fluoreszenz bei  $\lambda_{F,\text{max}} = 558 \text{ nm}$  (**a**). Beide Feststoffe,



**Abbildung 4-54:** Optische Untersuchung von DAT-3: **a)** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum in DCM ( $c = 0.033 \text{ mg ml}^{-1}$ ), **b)** CLSM-Aufnahme von unbehandeltem Pulver, **c)** Fluoreszenzspektren von unbehandeltem Pulver und Nanofasern, **d)** CLSM-Aufnahme von Nanofasern mit einem Durchmesser von 200 nm (Anregung in allen Fällen bei  $\lambda = 488 \text{ nm}$ )

d. h. das unbehandelte Pulver (**b**) und die Nanofasern (**d**), fluoreszieren bei Bestrahlung mit einem Argon-Ionen-Laser. Die Fluoreszenzmaxima sind dabei bathochrom zu  $\lambda_{F,max} = 604$  nm bzw.  $\lambda_{F,max} = 600$  nm verschoben, so dass angenommen werden kann, dass es zur Bildung von J-Aggregaten gekommen ist. Beide Signale besitzen zusätzlich eine Schulter bei  $\lambda = 625$  nm und  $\lambda = 630$  nm, bei denen es sich vermutlich um andere vibronische Übergänge handeln wird. Für eine Zuordnung zu einer möglichen Davydov-Aufspaltung müssten an dieser Stelle die entsprechenden Absorptionsspektren aufgenommen werden.

Insgesamt eignen sich die Diaminoterephthalate somit sehr gut für die Herstellung von Nanofasern mit Hilfe des Templatbenetzungsverfahrens. Sie besitzen einen definierten Schmelzpunkt und sind zusätzlich relativ leicht separierbar, was vermutlich auf ihre negative Oberflächenladung nach Verseifung der Ester während des Auflöses der Template in NaOH zurückzuführen ist. Darüber hinaus besitzen sie den Vorteil, dass Absorption und Fluoreszenz verhältnismäßig weit auseinander liegen (große Stokes-Verschiebung) und damit die Selbstabsorption weitgehend unterdrückt wird. Dies ist für die Funktion als Wellenleiter von besonderer Bedeutung.

## 4.2 Nanohybridmaterialien

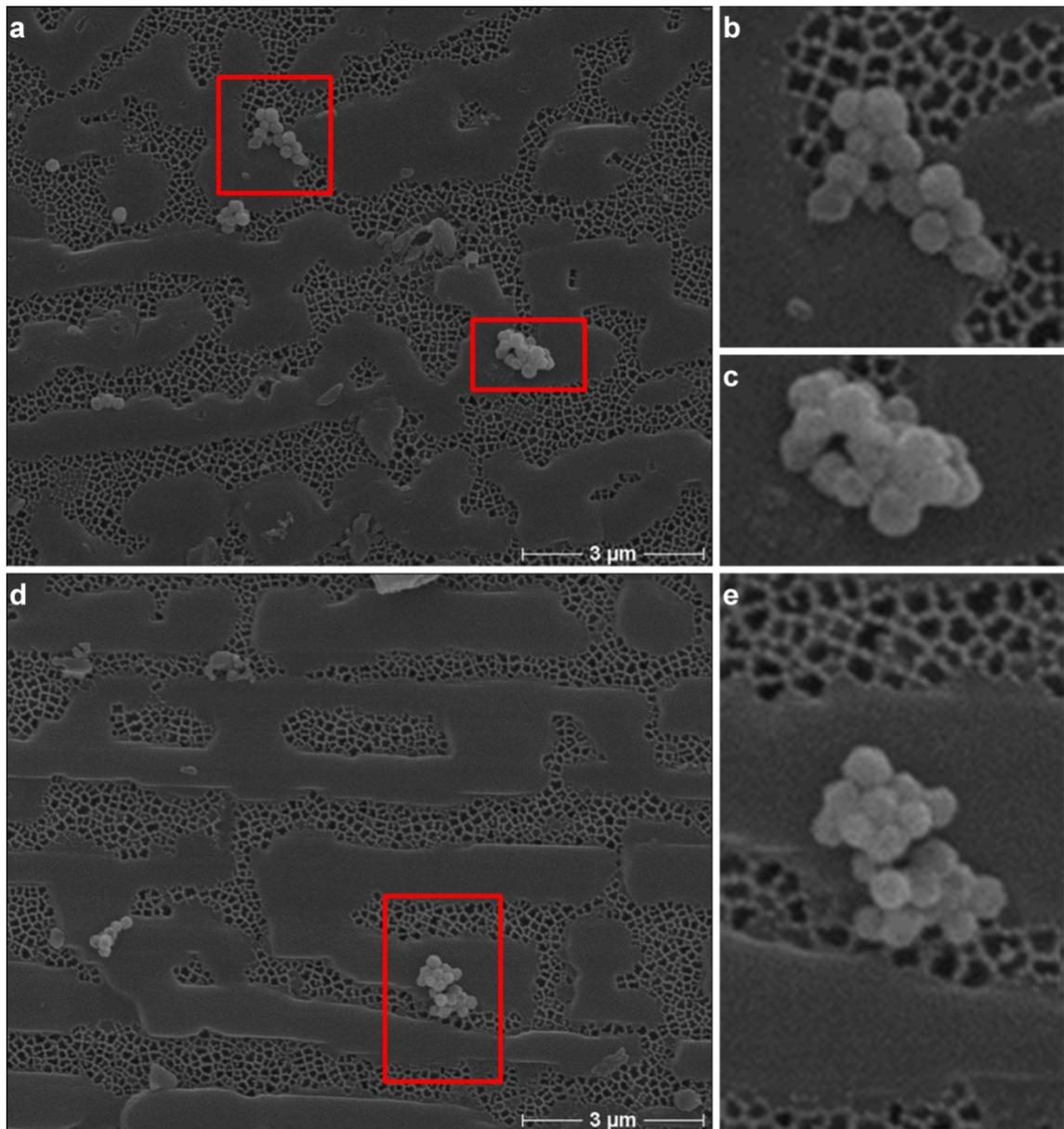
Aufgrund der guten Qualität und der Separierbarkeit der DAT-3-Nanofasern wurden diese für die Herstellung der Nanohybridmaterialien verwendet. Das Ziel war es dabei, Silbernanopartikel mit dem Liganden bPEI mit Hilfe verschiedener Reaktionen kovalent an die Fasern zu binden, bzw. Gold- und Silbernanopartikel mit verschiedenen Liganden durch nicht-kovalente Bindungen an der Oberfläche der Nanofasern zu fixieren.

### 4.2.1 Kovalente Bindungen

- *Carbodiimid-Kupplung*

Für die Erzeugung einer kovalenten Bindung zwischen den Enden der DAT-3-Nanofasern und Silbernanopartikeln mit dem Liganden bPEI durch Carbodiimid-Kupplung wurde der Farbstoff zunächst in die Template eingeschmolzen und diese anschließend mit einem Skalpell von überschüssigem Feststoff befreit. Um den Ester zu verseifen, wurden die gefüllten Template wiederholt mit 1.5 M Natronlauge gespült und jeweils in 1 ml EDC-Lösung (Puffer DPBS oder MES) gegeben. Die Zugabe der Silbernanopartikel erfolgte sowohl mit als auch ohne vorangehende Reaktion des EDC mit sulfo-NHS. Die Nanofasern wurden im Anschluss selektiv von den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Templaten befreit und im Ultraschallbad separiert.

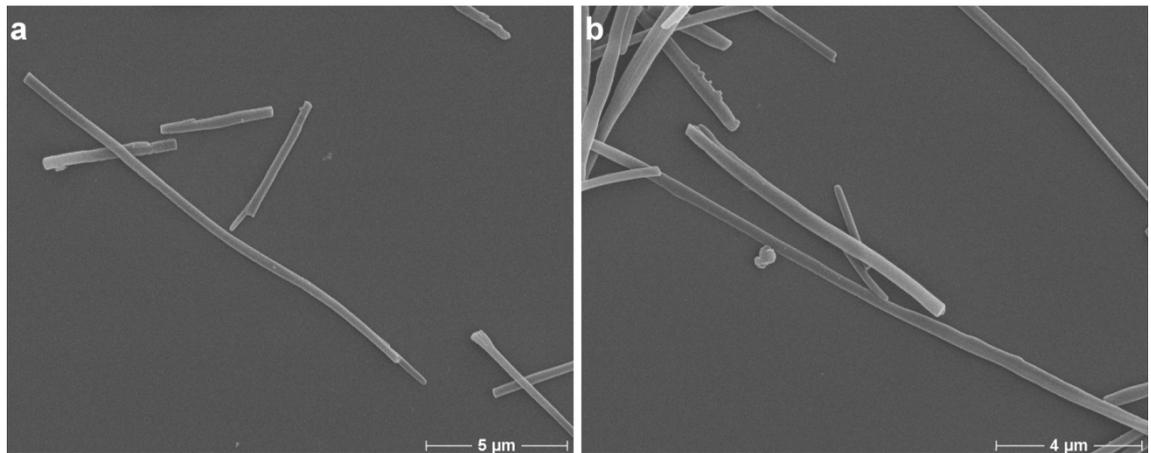
Die Ergebnisse der Carbodiimid-Kupplungen, die in der Pufferlösung DPBS durchgeführt wurden, befinden sich in **Abb. 4-55** und **Abb. 4-56**. Die auf die präparierte Templatoberflächen gegebenen Silbernanopartikel sind dabei auch nach wiederholtem Spülen mit Wasser noch auf der Oberfläche der Template zu finden (**Abb. 4-55**). Allerdings befinden sie sich nicht an den Enden der Nanofasern, sondern auf der überschüssigen Farbstoffschicht, die nicht vollständig entfernt wurde. Meist liegen sie in Form kleinerer Agglomerate vor und es sind nur wenige einzelne Partikel erkennbar. Trotz einer ausreichenden Menge des DAT-3 sind sehr viele Templatporen nicht vollständig gefüllt, was auf eine nicht ausreichende Temperzeit oder eine zu geringe Temperatur im Ofen schließen lassen könnte. Anhand der Abbildung ist nicht erkennbar, ob die Nanopartikel aufgrund einer kovalenten Bindung oder aufgrund nicht-kovalenter Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden sind. Einen Hinweis darauf, dass es sich dabei um Adsorption handeln muss, liefert in diesem Zusammenhang **Abb. 4-56**. Zu sehen sind die separierten Nanofasern, die sich nach Filtration, Spülen



**Abbildung 4-55:** REM-Aufnahmen von mit DAT-3 gefüllten Templaten nach Carbodiimid-Kupplung in DPBS: **a-c)** ohne und **d/e)** mit Zugabe von sulfo-NHS

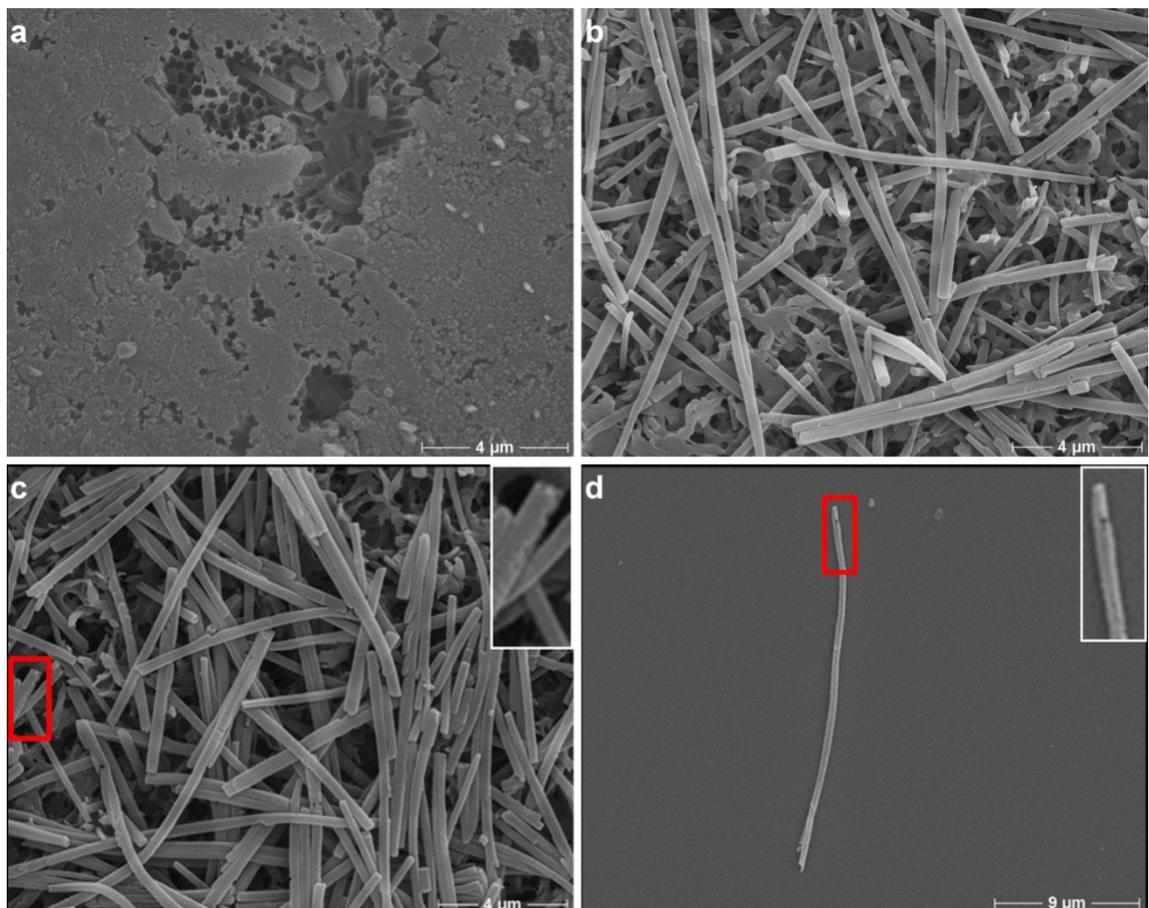
mit Wasser und Abspülen des Filters mit Wasser in einer verdünnten Suspension befunden haben und auf ein Stück Glas getropft wurden. Die Fasern besitzen eine gute Qualität und liegen gut separiert voneinander vor. Es sind allerdings keine Silbernanopartikel zu finden, so dass anzunehmen ist, dass diese durch den Spritzenvorsatz zusammen mit dem überschüssigen Farbstoff von den Nanofasern getrennt wurden.

Die Verwendung des Puffers MES führte ebenfalls, sowohl unter Zugabe von sulfo-NHS (**Abb. 4-57**), als auch bei Abwesenheit (**Abb. 4-58**), zu gut separierten Nanofasern, an die keine Silbernanopartikel gebunden sind. In beiden Fällen konnten diese auch nicht auf der Oberfläche der Template gefunden werden, da diese mit der Schicht

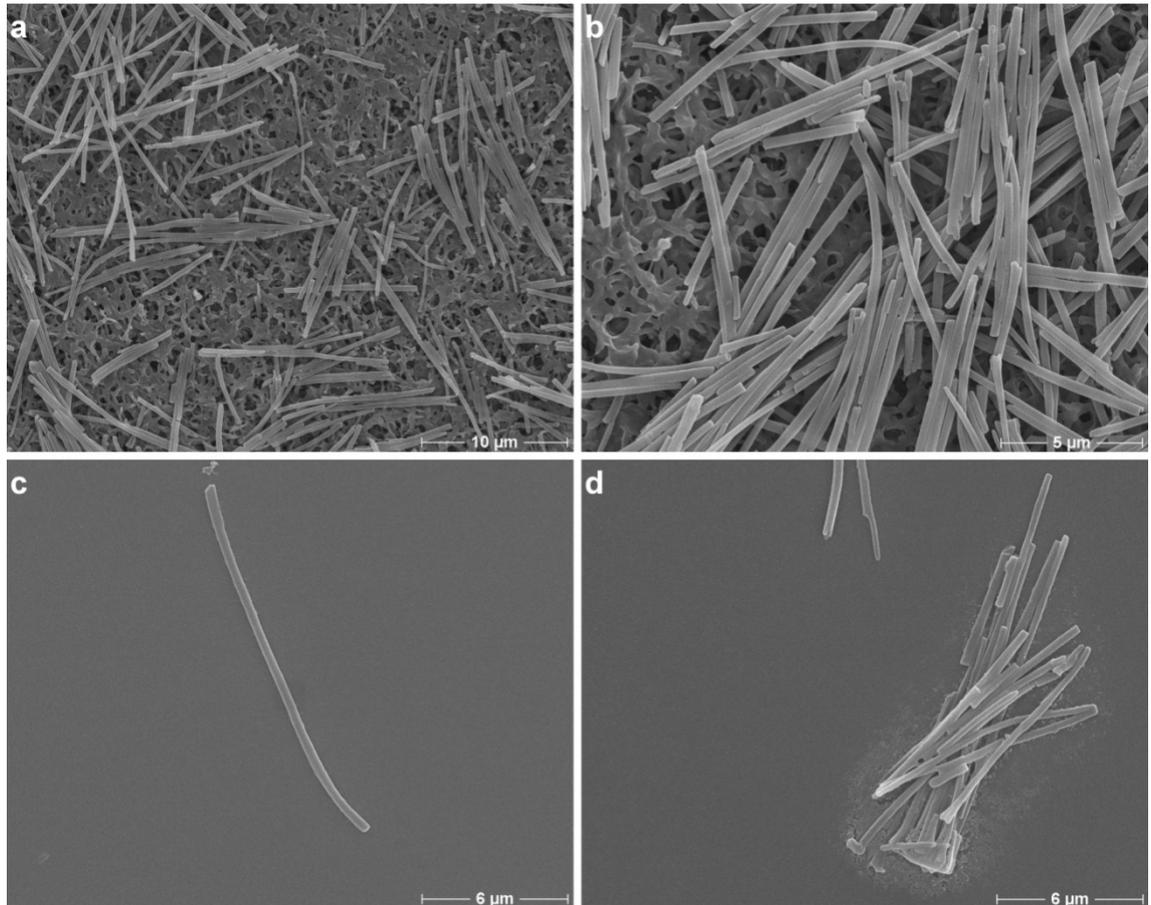


**Abbildung 4-56:** REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern nach Carbodiimid-Kupplung in DPBS: **a)** ohne und **b)** mit Zugabe von sulfo-NHS

einer Fremdschubstanz bedeckt sind (**Abb. 4-57 a**). Bei dieser wird es sich vermutlich um MES handeln, das selbst durch Spülen mit Wasser nicht entfernt werden konnte. Möglicherweise wäre es nötig gewesen, die Template über einen längeren Zeitraum im Wasser zu belassen. Alternativ könnte es sich auch um überschüssiges DAT-3 handeln, das allerdings, wie in **Abb. 4-55** zu erkennen ist, eine glatte Oberfläche besitzt. Die



**Abbildung 4-57:** REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern nach Carbodiimid-Kupplung in MES unter Zugabe von sulfo-NHS: **a)** Oberfläche eines gefüllten Templates, **b/c)** Nanofasern auf einem Filter aus PVDF und **d)** eine einzelne Nanofaser auf Glas



**Abbildung 4-58:** REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern nach Carbodiimid-Kupplung in MES ohne Zugabe von sulfo-NHS: **a/b)** Nanofasern auf einem Filter aus PVDF und **c/d)** einzelne Nanofasern auf Glas

Fasern selbst befinden sich erneut auf einem Filter aus PVDF oder vereinzelt auf Glas. Einige weisen unter Verwendung dieser Pufferlösung Defekte in Form von Bruchstellen und Löchern auf (**Abb. 4-57 c & d**), oder scheinen von einer Fremdsubstanz, vermutlich erneut bestehend aus MES, umgeben zu sein (**Abb. 4-58 c & d**).

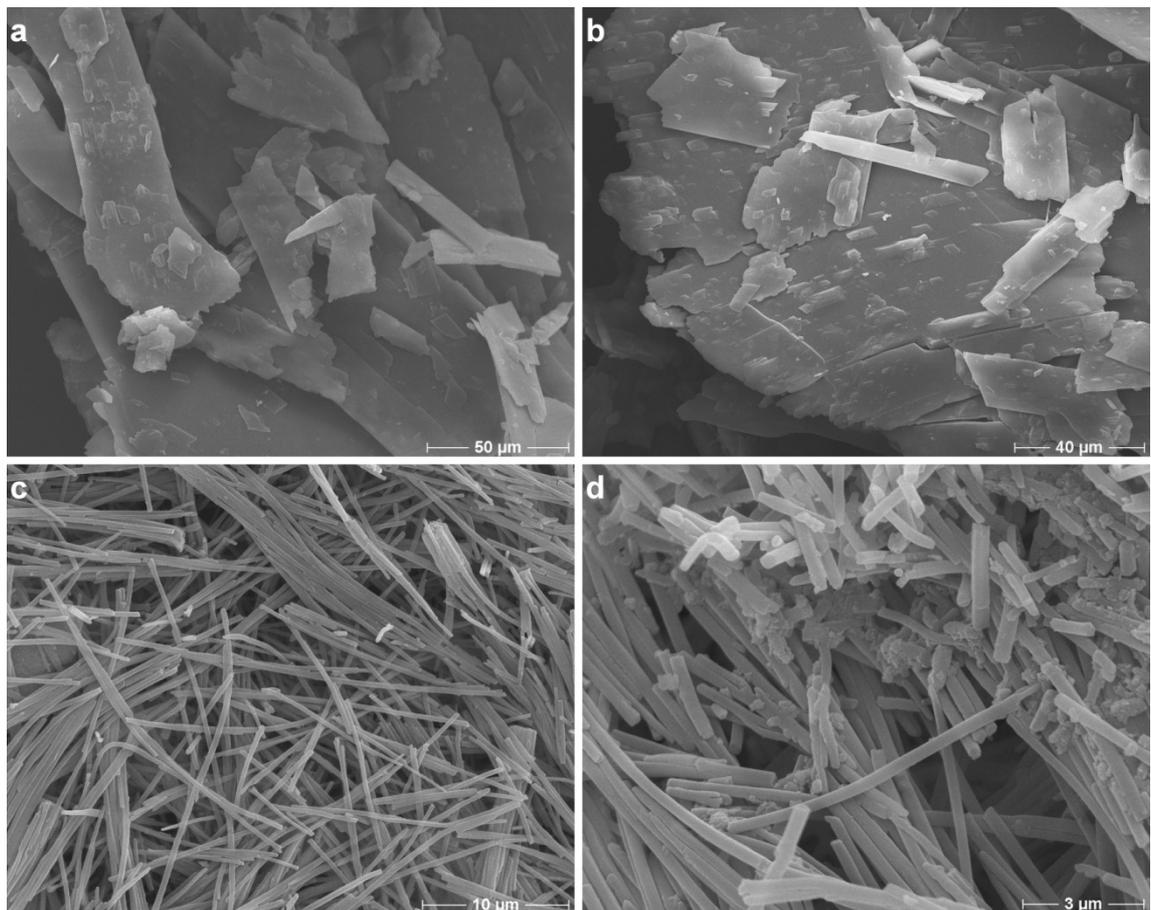
Anhand dieser Ergebnisse lässt sich somit sagen, dass die Herstellung von Nanohybridmaterialien durch Carbodiimid-Kupplung unabhängig vom verwendeten Puffer und der Anwesenheit von sulfo-NHS nicht gelungen ist. Allerdings konnte die Reaktion im Rahmen dieser Arbeit lediglich einmal durchgeführt werden, so dass weitere, intensivere Untersuchungen unter veränderten Reaktionsbedingungen erfolgversprechend sein könnten (vgl. **Abb. 4-55**).

- *1,2-Dibromethan*

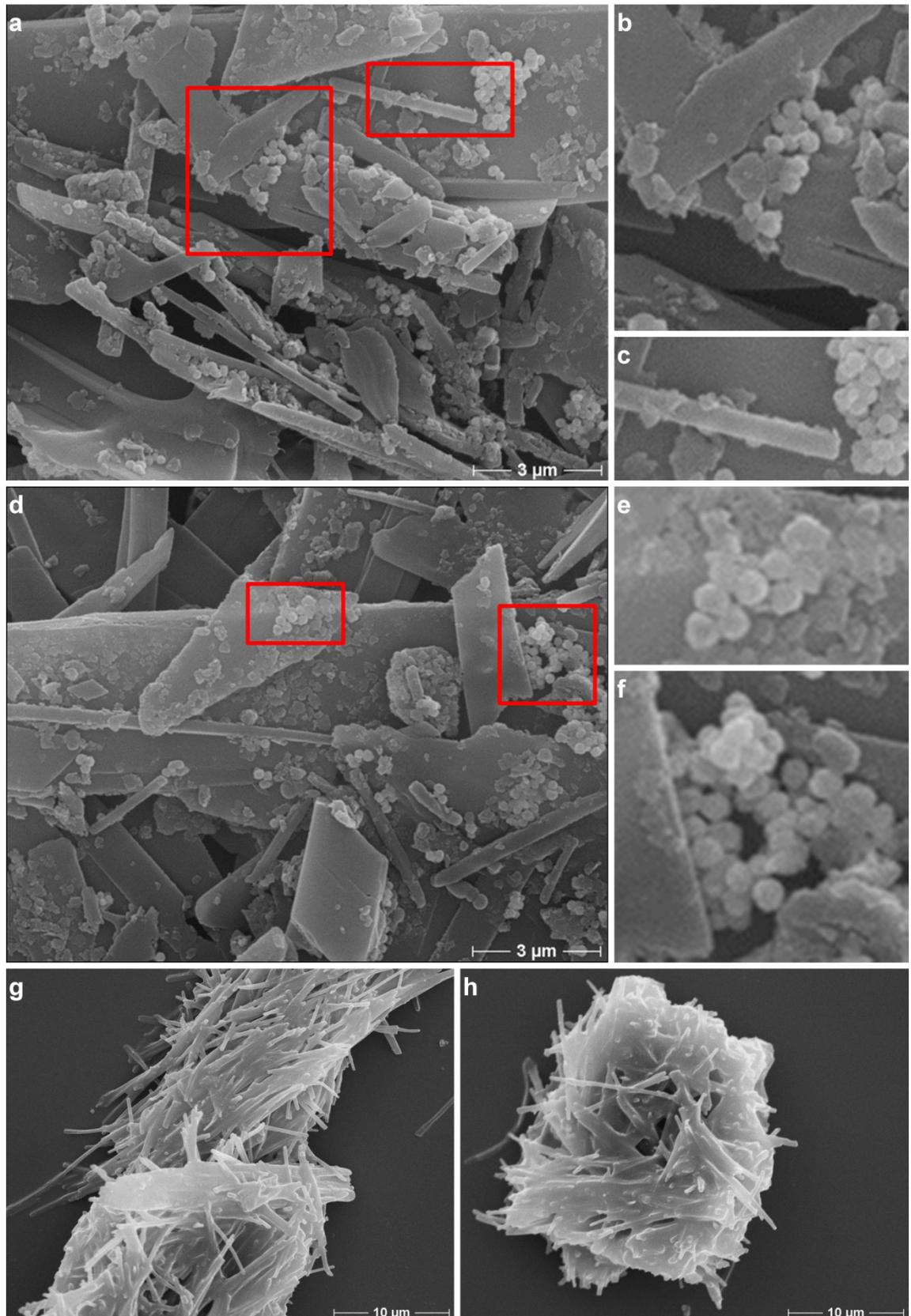
Die Reaktion zwischen separierten DAT-3-Nanofasern und DBE wurde in Wasser an einem Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von 40 - 50 °C mit den Massenverhältnissen 1:10 und 1:1 durchgeführt. Nach Filtration und Waschen der Fasern wurden

diese in Wasser, ebenfalls bei einer Temperatur von 40 - 50 °C an einem Rotationsverdampfer, mit den Silbernanopartikeln (Ligand bPEI) in Kontakt gebracht.

Um die Ergebnisse der Kupplung zwischen DAT-3-Nanofasern und Silbernanopartikeln (Ligand bPEI) mit DBE als Linker besser erläutern zu können, befinden sich in **Abb. 4-59** REM-Aufnahmen von unbehandeltem DAT-3-Pulver (**a & b**), sowie von DAT-3-Nanofasern, die zur Überprüfung der Reaktion denselben Reaktionsbedingungen unterworfen wurden, lediglich unter Abwesenheit von DBE. Bei dem unbehandelten Pulver handelt es sich um flache Strukturen, die im Vergleich mit den Nanomaterialien sehr groß sind. Die Nanofasern sind trotz der Behandlung im Rotationsverdampfer gut voneinander getrennt und verhältnismäßig lang (**c**). Lediglich einige wenige sind in kurze Stücke zerbrochen und weisen eine Verunreinigung auf, die nach Verwendung der Silbernanopartikellösung häufiger beobachtet werden konnte (**d**). Es ist also anzunehmen, dass sich diese bereits in der gekauften Lösung befindet. Es könnte sich dabei z. B. um den Liganden bPEI handeln. Auf der Oberfläche der Nanofasern sind keine adsorbierten Silbernanopartikeln zu finden.



**Abbildung 4-59:** REM-Aufnahmen von **a/b**) unbehandeltem DAT-3-Pulver und **c/d**) DAT-3-Nanofasern nach Zugabe von Silbernanopartikellösung und 4 h Rühren am Rotationsverdampfer bei 40 - 50 °C



**Abbildung 4-60:** REM-Aufnahmen von Kupplungsversuchen zwischen DAT-3-Nanofasern und Silbernanopartikeln mit DBE als Linker; Massenverhältnis von Fasern zu DBE: **a-f)** 1:10 und **g/h)** 1:1

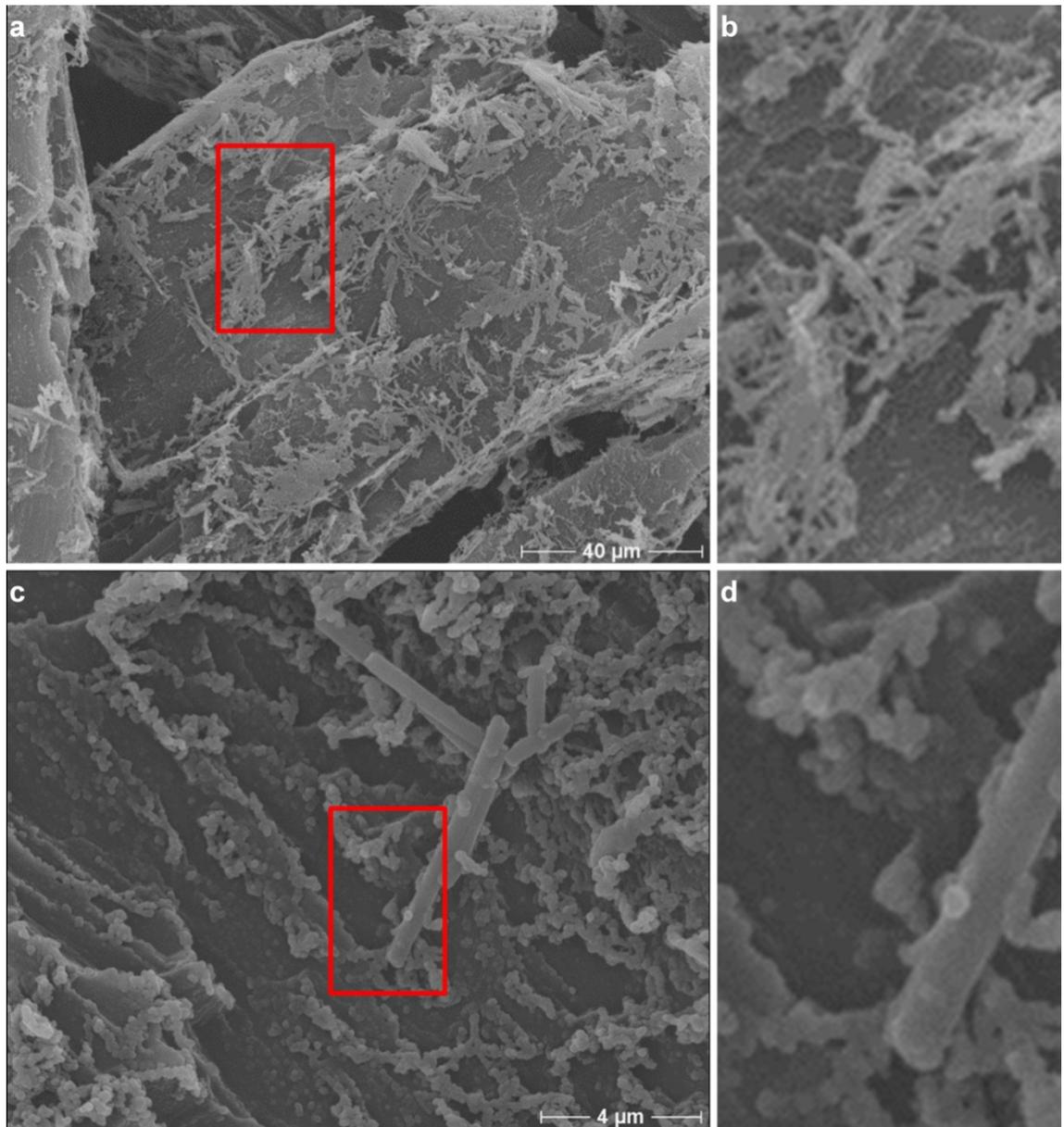
Die Ergebnisse der Kupplungsversuche sind in **Abb. 4-60** zu finden. Wurde die vorangehende Reaktion der Fasern mit DBE in einem Massenverhältnissen von 1:10 durchge-

führt, sind auf der Probe neben einigen Nanofasern und Nanopartikeln zusätzlich flache Fremdstrukturen erkennbar (**a-f**). Die Nanofasern haben sich vermutlich in dem flüssigen DBE gelöst und sind anschließend in der ursprünglichen DAT-3-Form wieder auskristallisiert. Unterstützt wird diese Vermutung durch die gute Löslichkeit des DAT-3 im strukturell ähnlichen DCM. Die Silbernanopartikel befinden sich, wie bereits bei der Carbodiimid-Kupplung, an größeren Oberflächen des Farbstoffes und nicht an den Nanofasern. Es ist anzunehmen, dass diese erneut adsorbiert und nicht kovalent gebunden sind. Um dem Problem der Löslichkeit entgegenzuwirken, wurde die Reaktion mit einem Massenverhältnis von 1:1 zwischen Nanofasern und DBE wiederholt (**g & h**). In diesem Fall scheint sich zumindest die Oberfläche der Fasern gelöst zu haben und diese sind nach Entfernen des Lösungsmittels zu einer Struktur zusammengeschmolzen, in der die Fasern noch erkennbar sind. Es ist nicht auszuschließen, dass sich Inneren dieser Struktur Nanopartikel befinden.

- *4-(Bromomethyl)benzaldehyd*

Die Kupplung mit Hilfe des Linkers BMBA wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich einmal durchgeführt, wobei die DAT-3-Nanofasern und das BMBA in einem Verhältnis von 1:10 eingesetzt wurden. Die Ergebnisse dieser Präparationsmethode in **Abb. 4-61** zeigen, dass die Nanofasern (**a & b**) und eine sphärische Struktur (**c & d**), vermutlich die Silbernanopartikel oder Verunreinigungen aus der Nanopartikellösung, an die Oberfläche einer weiteren Substanz gebunden sind, die im Vergleich deutlich größer ist, als die Nanomaterialien. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um das BMBA handelt. Dieses könnte sich nicht vollständig im Wasser gelöst haben oder bei Erniedrigung der Temperatur, bedingt durch das Entfernen des Reaktionsgemisches vom Rotationsverdampfer, ausgefallen sein. Im Anschluss wurden die Nanomaterialien an die Oberfläche des BMBA gebunden, entweder durch Adsorption oder durch eine der gewünschten kovalenten Bindungen. Zu einer Kupplung von DAT-3-Nanofasern und Silbernanopartikeln ist es dagegen nicht gekommen.

In einen nächsten Schritt müsste nun zunächst einmal geprüft werden, ob es sich bei den sphärischen Strukturen um Nanopartikel oder Verunreinigungen handelt, beispielsweise mittels EDX. Danach müssten die präparierten Proben intensiver mit Wasser gewaschen werden, um überschüssiges BMBA zu entfernen. Dieses sollte zusätzlich in einer deutlich geringeren Konzentration eingesetzt werden.



**Abbildung 4-61:** REM-Aufnahmen von Kupplungsversuchen zwischen DAT-3-Nanofasern und Silbernanopartikeln mit BMBA als Linker

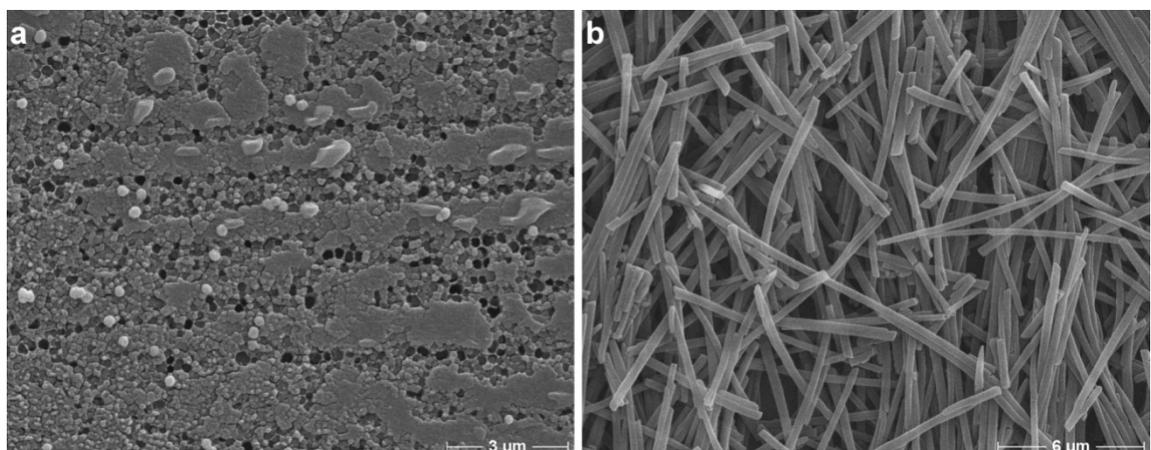
#### 4.2.2 Nicht-kovalente Bindungen

- *Silbernanopartikel*

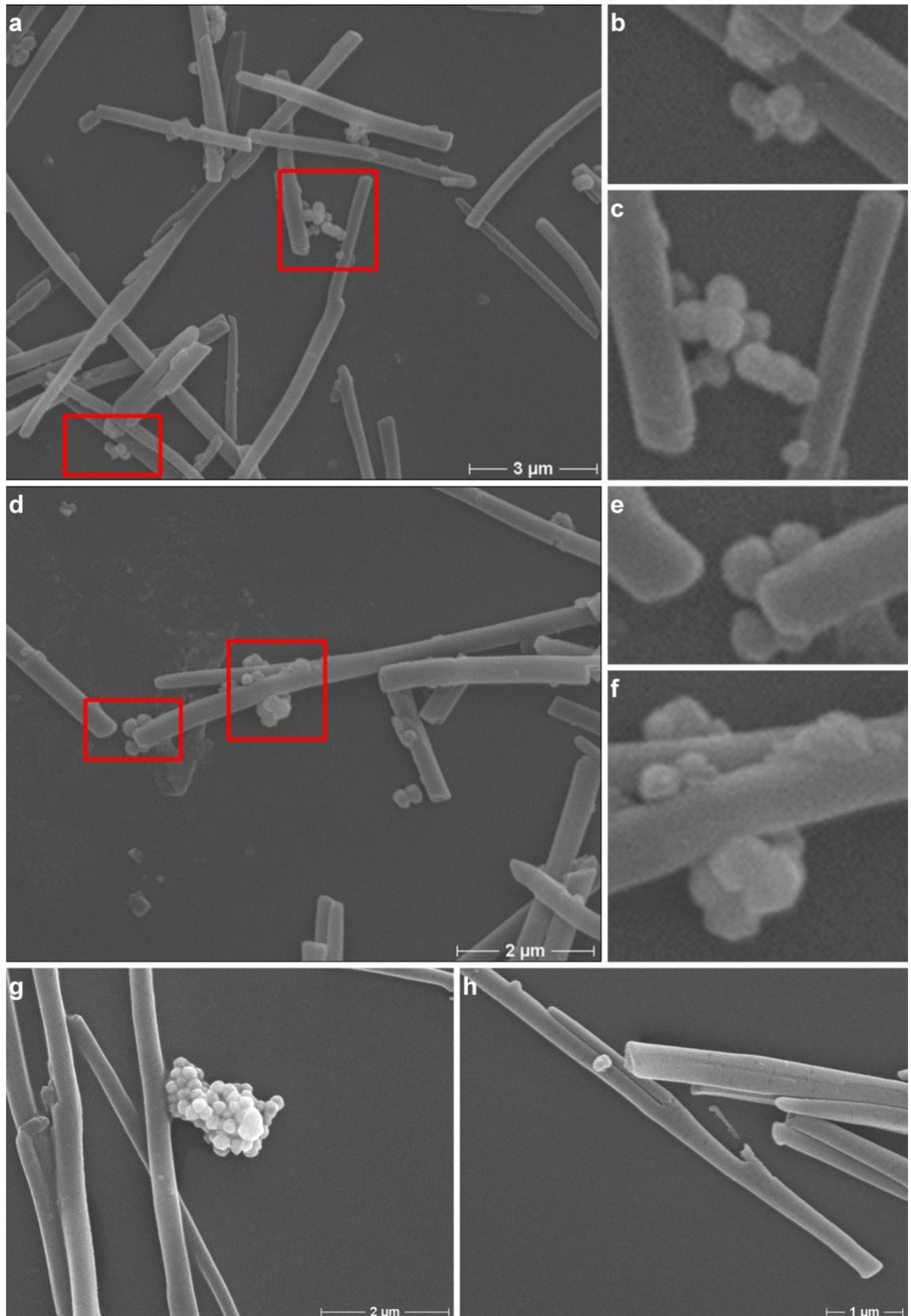
Für die Adsorption von Silbernanopartikeln an DAT-3-Nanofasern durch nicht-kovalente Bindungen wurden die Fasern in separierter Form und noch im Templat befindlich eingesetzt. Es wurden Silbernanopartikel mit drei unterschiedlichen Liganden und Oberflächenladungen verwendet, die in Wasser mit den Fasern in Kontakt gebracht wurden.

In **Abb. 4-62** befinden sich die Ergebnisse mit den Liganden Liponsäure (**a**) und PEG (**b**). Im Fall der Liponsäure war es lediglich möglich, die Nanopartikel auf einem mit Nanofasern gefüllten Templat zu finden. Die Partikel befinden sich dabei nicht ausschließlich, wie in **Abb. 4-55** bei der Carbodiimid-Kupplung, auf den überschüssigen Farbstoffresten, sondern auch an den Enden der Nanofasern. Diese Bindung wurde selbst durch eine 10-minütige Behandlung mit Natronlauge und anschließendes Spülen mit Wasser nicht gebrochen. Eine Adsorption der Partikel an die separierten Fasern konnte dagegen weder vor, noch nach dem Waschen der Fasern mit Wasser beobachtet werden. Vermutlich ist die Wechselwirkungsfläche zwischen einem einzelnen Nanofaserende und einem Nanopartikeln zu klein für eine ausreichend starke Bindung. Gleiches gilt für die Adsorption mit dem Liganden PEG. Hier konnten allerdings weder auf dem Templat, noch auf den separierten Nanofasern Silbernanopartikeln beobachtet werden.

Die Verwendung von Silbernanopartikeln mit dem Liganden bPEI liefert dagegen ein etwas positiveres Ergebnis (**Abb. 4-63**). Auch hier konnten keine Partikel auf der Oberfläche der Template gefunden werden, allerdings befinden sich sowohl vor (**a-f**), als auch nach dem Waschen mit Wasser (**g & h**) kleinere Agglomerate in der Nähe der



**Abbildung 4-62:** REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Silbernanopartikeln an DAT-3-Nanofasern: **a**) Oberfläche eines gefüllten Templates mit Silbernanopartikeln (Ligand Liponsäure) und **b**) separierte DAT-3-Nanofasern ohne Silbernanopartikel (Ligand PEG)



**Abbildung 4-63:** REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Silbernanopartikeln (Ligand bPEI) an DAT-3-Nanofasern: separierte DAT-3-Nanofasern **a-f**) vor und **g/h**) nach der Reinigung mit Wasser

Nanofasern. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die meisten der gereinigten Nanofasern

leer sind und Hybridstrukturen nur sehr schwer zu finden sind. Zusätzlich befinden sich dann meist keine einzelnen Silbernanopartikel, sondern größere Agglomerate in der Nähe der Fasern.

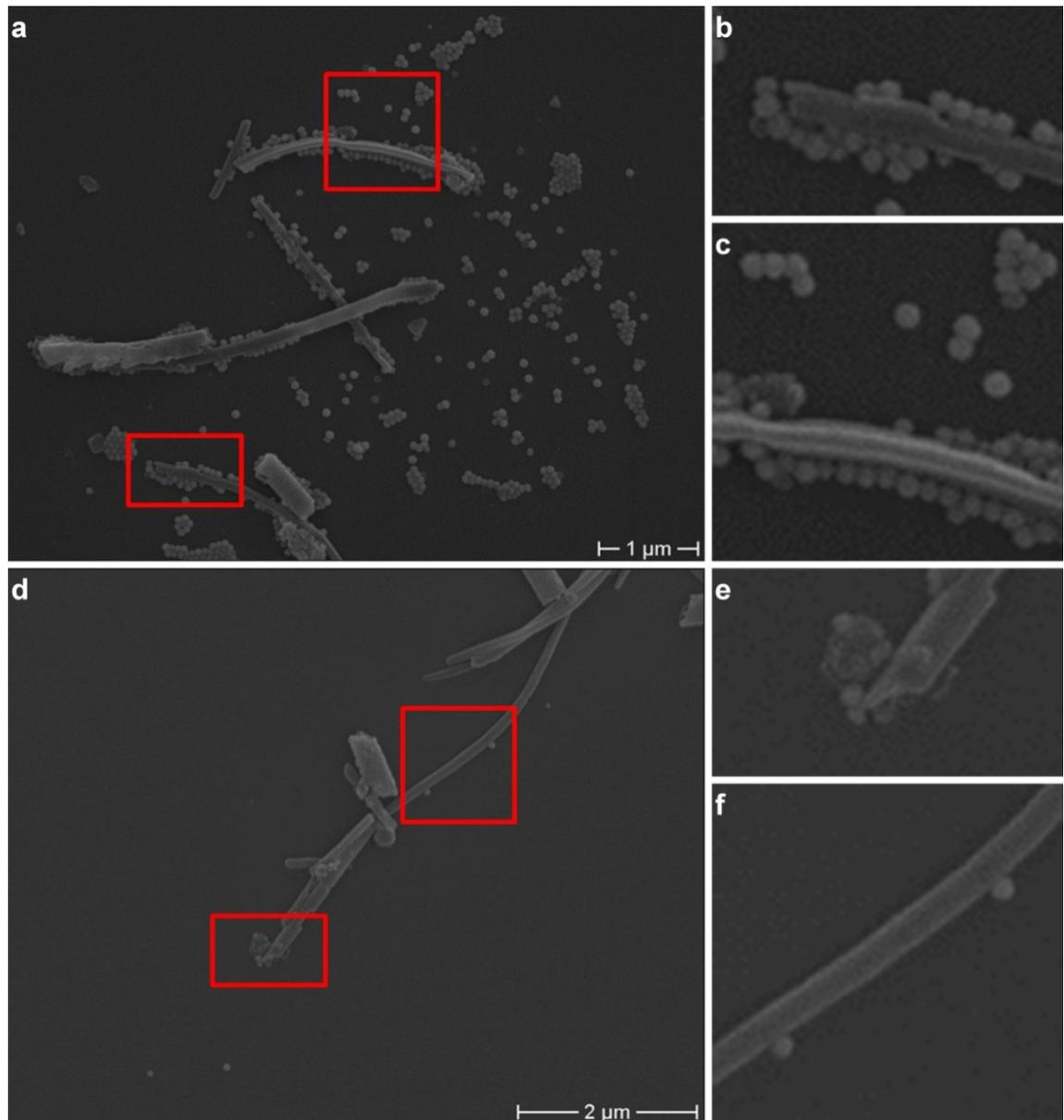
Insgesamt lässt sich somit sagen, dass Silbernanopartikel mit einem Durchmesser von 200 nm unabhängig von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liganden für die Adsorption an DAT-3-Nanofasern ungeeignet sind. Die meisten Partikel und Agglomerate werden durch den Reinigungsprozess entfernt. Neben dem Metall an sich spielen hierbei vermutlich auch die Größe und das Gewicht der Partikel eine entscheidende Rolle. Dieser Effekt wird durch Agglomerate, die aufgrund der Instabilität der Silbernanopartikel entstehen, noch zusätzlich verstärkt.

- *Goldnanopartikel*

Um die Wechselwirkungen zwischen DAT-3-Nanofasern und Goldnanopartikeln mit drei verschiedenen Liganden und Oberflächenladungen zu untersuchen, wurden die separierten Fasern in Wasser mit den Partikeln in Kontakt gebracht. Die anschließenden Untersuchungen erfolgten jeweils vor und nach dem Spülen mit Wasser.

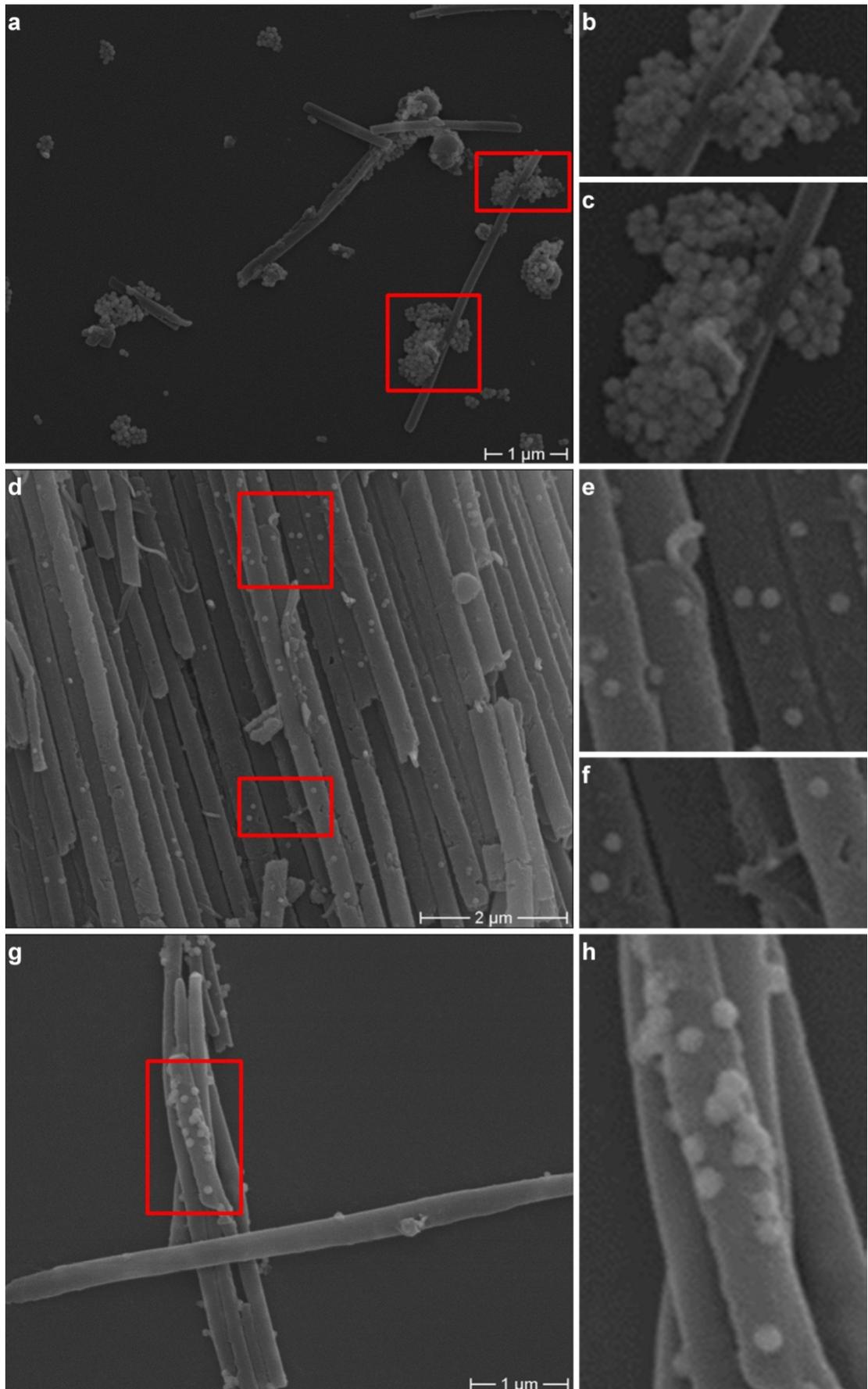
Vor der Reinigung legen sich die Goldnanopartikel mit dem Liganden Liponsäure in Form von dichten Ketten direkt an die Oberfläche der Nanofasern (**Abb. 4-64 a-c**). Auf den Proben sind sehr viele Nanopartikel zu finden, die vereinzelt oder als kleinere Agglomerate vorliegen. Grund hierfür könnte die negative Oberflächenladung in Wasser sein, die die Partikeln aufgrund der Carboxylgruppe des Liganden besitzen. Die elektrostatische Abstoßung verhindert die Entstehung größerer Agglomerate oder Aggregate der Nanopartikel und führt vermutlich zu einer ionischen Bindung zu den Natriumionen, die sich auf der Oberfläche der Nanofasern befinden (vgl. **Abb. 4-51**). Bestätigt wird diese Vermutung durch die Untersuchung der gereinigten Fasern (**Abb. 4-64 d-f**). Es sind nach dem Spülen mit Wasser nur noch vereinzelt Nanofasern zu finden, in deren Nähe sich Nanopartikel befinden. Die entstandene ionische Bindung zwischen der Nanofaseroberfläche und den Goldnanopartikeln könnte durch das Wasser gelöst worden sein.

Im Fall der Goldnanopartikel mit dem Liganden PEG befinden sich diese vor der Reinigung mit Wasser meist in Form größerer Agglomerate in der Nähe der Nanofasern (**Abb. 4-65 a-c**). Zusätzlich sind auf den Proben kleinere Agglomerate und selten auch einzelne Partikel zu finden. Durch das Spülen mit Wasser werden die meisten dieser

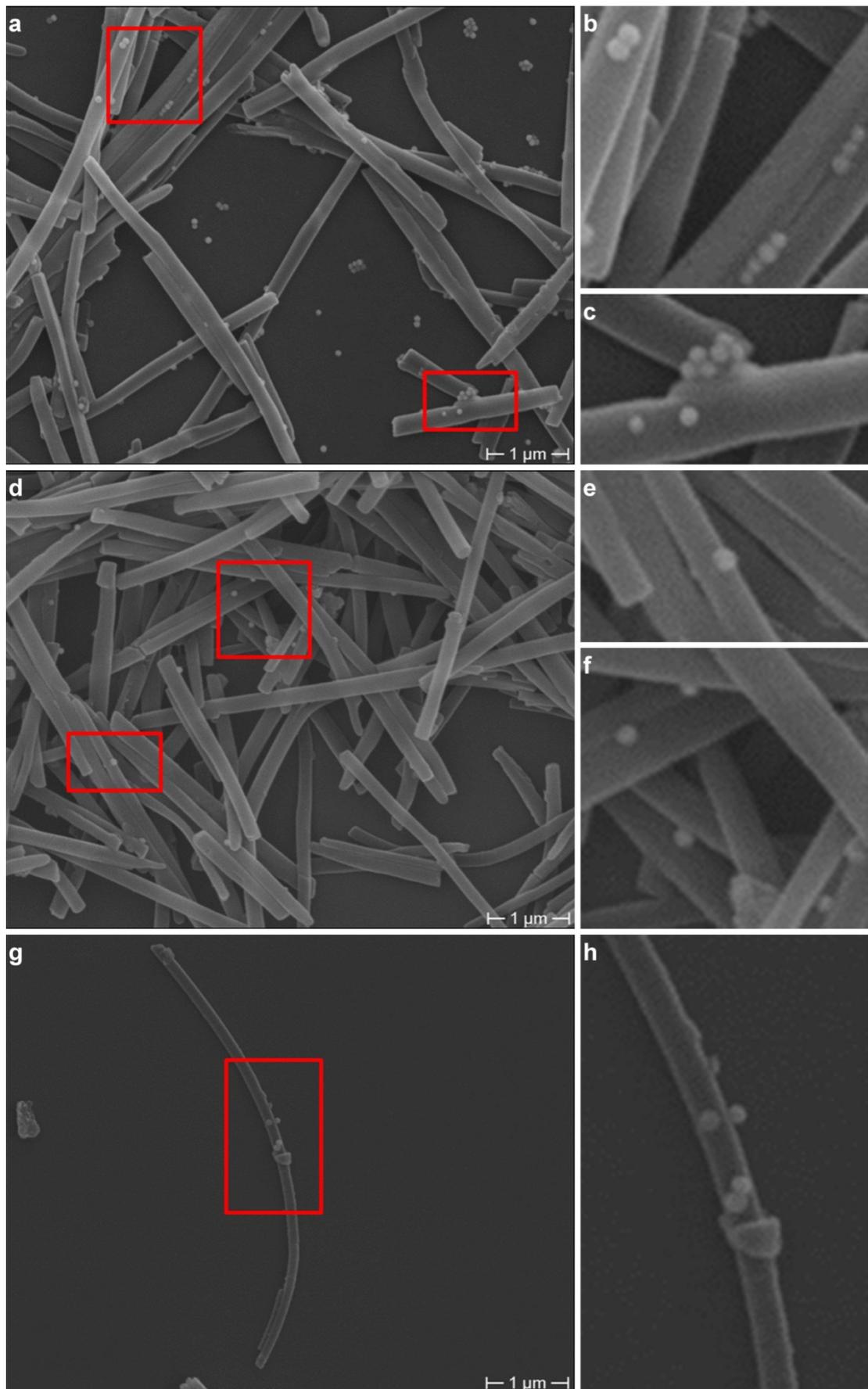


**Abbildung 4-64:** REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Goldnanopartikeln (Ligand Liponsäure) an DAT-3-Nanofasern: separierte DAT-3-Nanofasern **a-c)** vor und **d-f)** nach der Reinigung mit Wasser

Agglomerate entfernt und es können häufig Nanofasern beobachtet werden, auf deren Oberfläche sich Goldnanopartikel befinden (**Abb. 4-65 d-h**). Da die Oberfläche der Partikel aufgrund des PEG neutral ist, kann es hier nicht zur Ausbildung von ionischen Bindungen kommen. Wahrscheinlicher ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des PEG, sowie zwischen dem PEG und den Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen der Nanofaseroberflächen. Diese führen zu einer verstärkten Anziehung zwischen den Nanopartikeln und damit zu vermehrter Agglomeration. Zusätzlich scheint diese Bindung oft nicht durch das Wasser gelöst worden zu sein, so dass die Partikel auch nach dem Spülen auf den Nanofasern zu finden sind.



**Abbildung 4-65:** REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Goldnanopartikeln (Ligand PEG) an DAT-3-Nanofasern: separierte DAT-3-Nanofasern **a-c)** vor und **d-h)** nach der Reinigung mit Wasser



**Abbildung 4-66:** REM Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Goldnanopartikeln (Ligand bPEI) an DAT-3-Nanofasern: separierte DAT-3-Nanofasern **a-c)** vor und **d-h)** nach der Reinigung mit Wasser

Die Goldnanopartikel mit dem Liganden bPEI befinden sich vor dem Waschen der Nanofasern einzeln oder in Form kleiner Agglomerate zufällig sowohl auf den Fasern als auch daneben (**Abb. 4-66 a-c**). Da die Oberfläche der Partikel in Wasser aufgrund der Aminogruppen des bPEI positiv geladen ist, verhindert eine elektrostatische Abstoßung auch in diesem Fall die Agglomeration. Nach der Reinigung sind nur noch vereinzelt Nanofasern zu beobachten, auf deren Oberfläche sich Goldnanopartikel befinden (**Abb. 4-66 d-h**). Da die meisten Partikel durch das Wasser weggespült wurden, ist anzunehmen, dass es sich auch hier um eine ionische Bindung handelt. Das entsprechende Anion könnte die Carboxylatgruppe des DAT-3 sein. Da im Vergleich zur Liponsäure deutlich weniger Hybridstrukturen zu finden sind, zeigt sich, dass die Bindung des positiv geladenen bPEI weniger stabil ist, als die der Natriumionen.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass die Dichte der Goldnanopartikel auf der Oberfläche der DAT-3-Nanofasern durch die Wahl des Liganden in begrenztem Maße gesteuert werden kann. Durch Verwendung von Liponsäure können die Nanofasern von einer Kette eng beieinander liegender Nanopartikel umgeben werden, wobei diese Bindung durch Wasser gelöst werden kann. PEG führt zu Nanofasern, auf deren Oberfläche sich relativ viele Nanopartikel befinden, und durch bPEI lassen sich Hybride herstellen, die nur vereinzelt Goldnanopartikel aufweisen.

### 4.3 Diskussion

Für die Herstellung von organischen Nanofasern mit Hilfe des Templatbenetzungsverfahrens mussten in einem ersten Schritt zunächst einmal geeignete Verbindungen ausgewählt werden. Zu den wichtigsten Kriterien zählte dabei, dass die Benetzung in Form einer Lösung oder einer Schmelze überhaupt möglich ist, d. h. dass die Moleküle in einem organischen Lösungsmittel, nicht aber in wässriger Lösung löslich sein oder einen definierten Schmelzpunkt besitzen müssen. Zusätzlich sollten die erhaltenen Nanofasern beständig gegenüber verdünnter Lauge oder Säure sein, so dass die Template problemlos entfernt werden konnten. Darüber hinaus spielten im Hinblick auf die Einbindung in optoelektronische Bauteile die optischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Dazu zählten in erster Linie eine gute Photostabilität und eine vorhandene Fluoreszenz der festen Phase, wobei es sich aufgrund der effizienteren Excitonleitung um hoch geordnete J-Aggregate handeln sollte.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse für die Präparation der organischen Nanofasern zeigen dabei zunächst, dass die Art der Templatbenetzung von entscheidender Bedeutung ist. Wurden die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Template mit Schmelzen der organischen Verbindungen benetzt, entstanden meist geschlossene Nanofasern mit guter Qualität, die allerdings in Form von Bündeln vorlagen. Das unbehandelte Pulver wurde dabei in allen Fällen im Überschuss auf die Templatoberflächen gegeben, so dass die Poren vollständig benetzt werden konnten. Das langsame Abkühlen auf Raumtemperatur könnte zusätzlich zu einer stabileren Anordnung der Moleküle geführt haben, so dass die Fasern poly- oder zumindest teilkristallin sind. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung von gesättigten Lösungen in nahezu allen Fällen zu stark verklebten, faserartigen Strukturen, was auf die erhöhten Variationsmöglichkeiten der einstellbaren Parametern zurückzuführen ist. Von entscheidender Bedeutung sind dabei die Konzentration und die Qualität der jeweiligen Lösung. Bei unzureichender Löslichkeit enthalten die gesättigten Lösungen eine geringere Anzahl Basismoleküle, so dass eine Benetzung des gesamten Porenvolumens nicht möglich ist. Als Beispiel sind in diesem Zusammenhang die Squaraine zu nennen, deren Nanostrukturierung aufgrund der geringen Löslichkeit nur durch Selbstassemblierung in zufriedenstellender Weise zu verwirklichen war. Denkbar ist auch, dass die Lösungsmittel nicht vollständig aus den Poren der Template verdunstet sind und sich während der selektiven Entfernung mit Natronlauge noch Moleküle in Lösung befunden haben. Zusätzlich können aber auch Polarität, Siedetemperatur und

Verdunstungszahl der Lösungsmittel (**Tab. 4-1**) Einfluss auf die Entstehung der Nanofasern nehmen. Anhand der in dieser Arbeit präparierten Nanofasern hat sich gezeigt, dass sich die halogenierten Lösungsmittel DCM und Chloroform am besten eignen. Toluol und Aceton führen dagegen meist zu stark verklebten Nanofasern, wobei Toluol das unpolarste Lösungsmittel mit dem höchsten Siedepunkt und der langsamsten Verdunstung ist, während Aceton das polarste Lösungsmittel ist, dessen Siedetemperatur und Verdunstungsgeschwindigkeit allerdings im Bereich der beiden chlorierten Lösungsmittel liegen. Im Fall der Cyaninfarbstoffe ist darüber hinaus eine geringe Löslichkeit in Wasser zu nennen, die sich negativ auf die Qualität der Nanofasern auswirkt.

**Tabelle 4-1:** Siedetemperaturen und Verdunstungszahlen der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Siedetemperatur	Verdunstungszahl (zu Diethylether = 1)
Aceton <sup>[177]</sup>	56 °C	2.1
DCM <sup>[177]</sup>	40 °C	1.9
Chloroform <sup>[177]</sup>	61.7 °C	4.0
Toluol <sup>[178]</sup>	110 - 111 °C	6.1

Es lässt sich somit sagen, dass für die Benetzung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Templaten mit gesättigten Lösungen die geeigneten Parameter durch weiterführende Untersuchungen noch gefunden werden müssen. Dazu zählen beispielsweise die Verwendung anderer Lösungsmittel, die Variation der Konzentrationen oder der Temperatur. Die Benetzung mit Schmelzen eignet sich dagegen gut für die Präparation von Nanofasern bzw. -röhren. Durch Verwendung von Rubicen, Cumarin 6 und verschiedenen Diaminoterephthalaten sind auf diese Weise Nanofasern bzw. -röhren mit guter Qualität entstanden, die zusätzlich interessante optische Eigenschaften besitzen. Neben der Feststofffluoreszenz ist dabei vor allem die Bildung von J-Aggregaten aus Rubicen, Cumarin 6, DAT-2 und DAT-3 zu nennen. Während die Moleküle in den Rubicennanostrukturen dabei aufgrund zweier Fluoreszenzmaxima, von denen lediglich eines bathochrom verschoben ist, nur zum Teil in geordneter Form vorzuliegen scheinen, handelt es sich bei den Cumarin 6-Nanofasern eindeutig um zwei verschieden strukturierte Aggregattypen. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Farbstoff selbstassemblierte Mikrokristalle bzw. nicht näher charakterisierte Aggregat-Suspensionen bilden kann.<sup>[154],[156]</sup> Gezielt präparierte Nanofasern wurden bisher allerdings nicht dokumentiert. Bezüglich der Aggregate aus den beiden Diaminoterephthalaten DAT-2 und DAT-3 lässt sich sagen, dass das Fluoreszenzmaximum der unbehandelten Pulver in beiden Fällen im Vergleich zur Lösung von

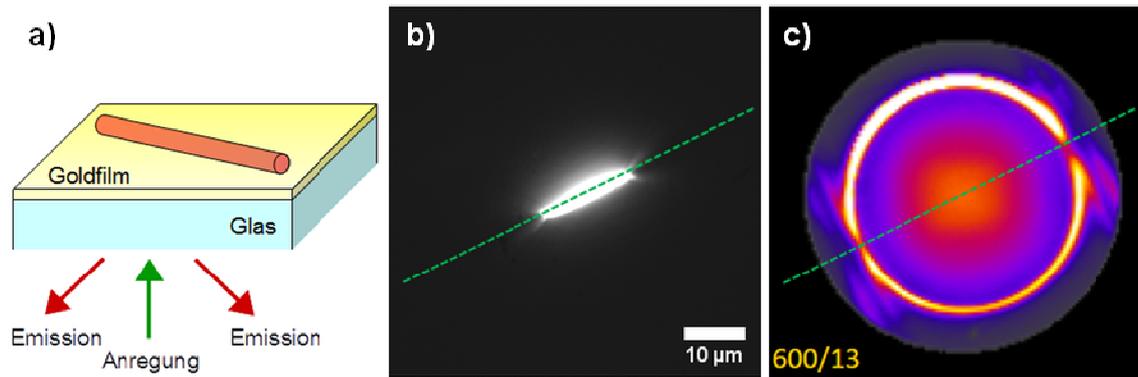
$\lambda_{F,max} = 552 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda_{F,max} = 558 \text{ nm}$  zu einer Wellenlänge von  $\lambda_{F,max} = 604 \text{ nm}$  verschoben ist. Da das Maximum der DAT-3-Nanofasern mit  $\lambda_{F,max} = 600 \text{ nm}$  im selben Bereich liegt, ist anzunehmen, dass die Struktur dieser drei Feststoffe ähnlich ist. Etwas anders verhält es sich dagegen bei den Nanofasern aus DAT-2, deren Fluoreszenzmaxima in Abhängigkeit von Faserdurchmesser bei  $\lambda_{F,max} = 585 \text{ nm}$  bzw.  $590 \text{ nm}$  liegen. Das Iodatom scheint somit zumindest im Fall der Nanofasern den Ordnungsgrad der Moleküle zu beeinflussen, wobei dieser Einfluss geringer zu sein scheint, als der der Alkylseitenketten. Im Fall des DAT-1 führt der verhältnismäßig lange Octylrest dazu, dass sich keine Aggregate bilden, deren Fluoreszenzmaxima im Vergleich zur Lösung verschoben sind. Um nun herauszufinden, ob die Moleküle in den hier erhaltenen J-Aggregate treppen- bzw. leiter- oder fischgrätenähnlich (vgl. **Abb. 2-13**) angeordnet sind, müssten Absorptionsspektren aufgenommen werden, in denen sich eine mögliche Davydov-Aufspaltung zeigen würde. Anhand der XRPD-Messung (**Abb. 4-52**) und der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an großen Kristallen (**Abb. 4-53**) lässt sich jedoch vermuten, dass die Moleküle treppenähnlich zueinander angeordnet sind.

Da die Präparation der Nanohybridstrukturen durch Kupplung von Nanopartikeln aus Silber und Gold an die Oberfläche der Nanofasern erfolgen sollte, mussten diese zunächst voneinander separiert werden. Dazu war es notwendig, den überschüssigen Feststoff von der Oberfläche der Template zu entfernen, damit die Fasern nicht durch diesen zusammengehalten werden. Da das Ergebnis mit dem bloßen Auge nicht erkennbar ist, handelt es sich hierbei um einen äußerst schwierigen Schritt. Letztendlich erwies sich die Verwendung eines Skalpell als vielversprechendste Methode, da verschiedene Schleifpapiere nicht genügend Feststoff lösen konnten und die Template meist zerbrachen und sich das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch Einsatz von Sauerstoffplasma in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) umwandelt, so dass die Template nicht mehr entfernt werden können. Danach musste die Ätzdauer zur selektiven Entfernung der Template so angepasst werden, dass das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vollständig aufgelöst wird und die Nanofasern nicht mehr zusammenhält, die Fasern selbst aber nicht beschädigt werden. Die eigentliche Separation im Ultraschallbad musste in einer Zeit erfolgen, in der die Fasern voneinander getrennt werden, aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses aber nicht in viele kleine Stücke zerbrechen. Zusätzlich musste die abschließende Filtration mit geeignetem Filterpapier durchgeführt werden, in dem sich die Fasern nicht verhaken und von dem sie leicht wieder ablösbar sind. Die Separation gelang während dieser Arbeit erst nach häufiger Wiederholung

ausschließlich mit den Nanofasern aus den Diaminoterephthalaten, insbesondere mit denen aus DAT-2 und DAT-3. Die Nanofasern aus DAT-1 lagen auch nach der Trennung häufig in kleineren Bündeln vor und waren in viele kleine Stücke zerbrochen. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass die DAT-1-Nanofasern aufgrund ihrer geringeren Kristallinität, möglicherweise bedingt durch die langen Octylseitenketten, weniger stabil sind und so leichter brechen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es somit gelungen, mit Hilfe des für die Herstellung von Polymernanoröhren<sup>[59],[115]</sup> etablierten Templatbenetzungsverfahrens, Nanofasern aus niedermolekularen organischen Verbindungen herzustellen, die aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen äußerst stabil sind und bei denen es sich zum Teil um J-Aggregate handelt. Da in der Literatur<sup>[35],[62]-[64]</sup> bisher selten über eindimensionale Nanostrukturen berichtet wurde, die auf diese Weise präpariert wurden, konnte das Spektrum nanostrukturierbarer Materialien damit deutlich erweitert werden. Die Nanofasern können dabei sowohl als geordnete Arrays als auch in separierter Form erhalten werden. Besonders interessant ist dabei, dass durch Modifikation der Molekülstrukturen die gewünschten Eigenschaften angepasst und anschließend Nanomaterialien hergestellt werden können, sofern die Moleküle die oben genannten Anforderungen erfüllen (definierter Schmelzpunkt, Wasserunlöslichkeit). Zusätzlich sind die Länge und der Durchmesser der Nanofasern oder -röhren durch die Form der Templatporen relativ frei einstellbar. Organische Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit aufgrund von Zersetzung vor dem Schmelzen bzw. der geringen Löslichkeit nicht nanostrukturiert werden konnten sind Phthalocyanin, Chinacridon und Fluorescein. Nanofasern aus Azulen konnten aufgrund der Flüchtigkeit dieser Verbindung nicht näher charakterisiert werden.

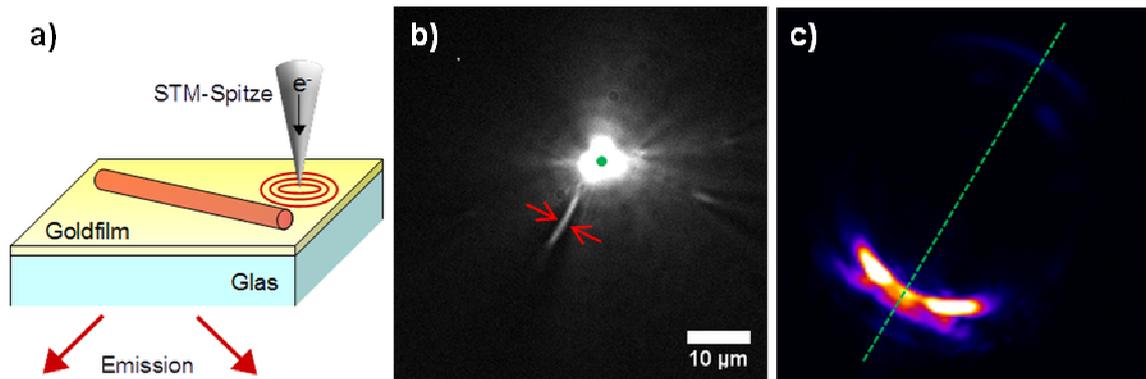
Erste Experimente hinsichtlich der wellenleitenden Eigenschaften der Nanohybridstrukturen wurden bereits am Institut für Molekularwissenschaften der Universität Paris<sup>[179]</sup> vom Kooperationspartner B. Rogez<sup>[180]</sup> durchgeführt. Dazu wurde ein Hybridsystem, bestehend aus einer einzelnen DAT-3-Nanofaser auf einem 50 nm dicken Goldfilm, optisch und elektrisch angeregt und die entsprechenden Emissionen mittels Streustrahlungsmikroskopie untersucht.<sup>[181]</sup> Die Ergebnisse der optischen Anregung, die mit Hilfe einer Quecksilberdampfampe und einem 488 nm Anregungsfilter mit einer Halbwertbreite des Bandpasses von 10 nm erfolgte (488/10 nm), befinden sich in **Abb. 4-67**. Neben der schematischen Darstellung der Anregung und Emission des Hybridsys-



**Abbildung 4-67:** Optische Anregung und Emission einer einzelnen DAT-3-Nanofaser auf einem dünnen Goldfilm; Anregung mit einer Hg-Dampflampe (Bandpassfilter 488/10 nm)<sup>[180]</sup>: **a)** Schematischer Aufbau, **b)** fluoreszenzmikroskopische Aufnahme der Nanofaser, **c)** entsprechende Fourier-Ebene (Bandpassfilter für die Emission 600/13 nm)

tems (a) sind eine reale fluoreszenzmikroskopische Aufnahme der Nanofaser auf Gold (b) und die entsprechende Fourierebene (c) dargestellt. Exemplarisch wurden Aufnahmen ausgewählt, die mit einem Emissionsbandpassfilter 600/13 nm aufgenommen wurden. In der realen Abbildung der Nanofasern sind dabei sowohl die direkte Emission der Faser durch den Goldfilm hindurch, als auch die Streustrahlung der Oberflächenplasmonen zu erkennen, die sich von der Faser weg ausbreiten. In der Fourier-Ebene befindet sich ein schmaler Ring um die Nanofaser herum, bei dem es sich um die Streustrahlung der Oberflächenplasmonen im Goldfilm handelt. Zusätzlich erscheinen senkrecht zur Nanofaserachse zwei zueinander parallele Linien, die auf Wellen hindeuten, die sich entlang eines eindimensionalen Wellenleiters bewegen. Aufgrund entsprechender vergleichender Experimente auf Glas und durch FDTD-Rechnungen konnten zwei gelenkte Moden, eine Grund- und eine angeregte Mode, nachgewiesen werden, die gemischten photonischen und plasmonischen Charakter besitzen.

Für die elektrische Anregung wurden Oberflächenplasmonen durch den Tunnelstrom zwischen einer STM-Spitze und dem Goldfilm angeregt, die sich zirkulär auf der Goldoberfläche ausbreiten (Abb. 4-68 a). Die Wechselwirkungen mit der DAT-3-Nanofaser wurden sowohl in der Bild- (b), als auch in der Fourierebene (c) mittels Streustrahlungsmikroskopie beobachtet und analysiert. Auffällig ist dabei, dass die Nanofaser nur dann hell erscheint, wenn sich die STM-Spitze (grüner Punkt) auf der Achse der Faser befindet. Wird die Position der Spitze verschoben, erscheint die Nanofaser dunkel und die Kopplung zwischen Oberflächenplasmonen und den Moden des Hybridsystems ist nicht mehr effizient. Die Untersuchung der Emission in der Fourierebene erfolgte unter räumlicher Filterung des Lichtes, das direkt unterhalb der STM-Spitze emittiert



**Abbildung 4-68:** Elektrische Anregung und Emission einer einzelnen DAT-3-Nanofaser auf einem dünnen Goldfilm; Anregung mit einer STM-Spitze<sup>[180]</sup>; a) Schematischer Aufbau, b) fluoreszenzmikroskopische Aufnahme der Nanofaser, c) entsprechende Fourier-Ebene

wurde. Dabei können an dem Ende der Faser, das weiter von der Anregung entfernt ist, ein Bogen, bei dem es sich um die Streustrahlung der Oberflächenplasmonen im Goldfilm handelt, und eine gerade Linie, senkrecht zur Achse der Nanofaser, beobachtet werden. Da diese Linie erneut auf geleitete Wellen hindeutet, handelt es sich bei der Emission durch die Nanofaser in **Abb. 4-68 b** vermutlich ebenfalls um Wellenleitung und nicht um Streuung der Plasmonen an den Kanten der Nanofaser. Unter der Voraussetzung, dass sich die STM-Spitze auf der Achse der Nanofaser befindet, scheint es somit möglich zu sein, Oberflächenplasmonen mit einem Hybridsystem, bestehend aus einer DAT-3-Nanofaser und einem Goldfilm, zu koppeln. Zu diesem Zeitpunkt kommt es allerdings noch zu erheblichen Verlusten, da die Oberflächenplasmonen an dem der STM-Spitze zugewandten Ende der Nanofaser gestreut werden und das Substrat in Form von Licht verlassen. Dennoch liefern diese Untersuchungen wichtige Erkenntnisse, die zur Nutzung derartiger Hybridsysteme, beispielsweise zum Informationstransport, nötig sind. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System ist dabei im Vergleich mit ähnlichen Untersuchungen in der Literatur deutlich flexibler<sup>[46]-[49]</sup> und definierter<sup>[41]-[43]</sup>, da die Nanofasern beispielsweise nicht mit Hilfe von Roll-on-Techniken auf die Metallfilme transferiert werden müssen, sondern direkt als Tinte verarbeitet werden können. Zusätzlich liefert die elektronenmikroskopische Charakterisierung der Nanofasern wichtige Informationen, die für das Verständnis der auftretenden physikalischen Prozesse in Hybridsystemen unerlässlich sind.

In zukünftigen Experimenten sollen zusätzlich Hybridsysteme aus DAT-3-Nanofasern und dünnen Silberfilmen auf entsprechende Weise untersucht werden. Silber besitzt dabei gegenüber Gold den Vorteil, dass die Dämpfung der Plasmonen geringer ist und diese somit über größere Distanzen geleitet werden können. Zusätzlich eignet sich Sil-

ber für Plasmonenanregungen im gesamten sichtbaren Spektralbereich, während Gold unterhalb von  $\lambda \approx 500$  nm aufgrund der durch Band-Band-Übergänge bedingten Verluste ungeeignet ist.<sup>[182],[183]</sup> In diesem Zusammenhang muss allerdings angemerkt werden, dass Gold aufgrund seiner geringeren Rektivität gegenüber Silber leichter zu handhaben ist. Die plasmonischen Eigenschaften der dünnen Filme hängen aber sowohl für Gold als auch für Silber stark von den Herstellungsparametern, wie Substrattemperatur, Abscheidungsrate und resultierender Filmdicke ab.<sup>[184]</sup> In Bezug auf die DAT-3-Nanofasern bedeutet dies, dass die Anregung von Plasmonen in Goldfilmen durch die Fluoreszenz der Fasern ( $\lambda_{F,max} = 600$  nm) problemlos möglich sein sollte (vgl. **Abb. 4-67 b**), während die Anregung der Fasern durch die Plasmonen (vgl. **Abb. 4-68**) vermutlich im Grenzbereich der Faserabsorption erfolgt (vgl. **Abb. 4-54**), aufgrund des Überlapps mit der Plasmonenfrequenz aber gerade noch möglich ist. Für genauere Interpretationen müsste an dieser Stelle das Absorptionsspektrum der DAT-3-Nanofasern aufgenommen werden. Goldfilme eignen sich besser für die Kopplung mit Nanofasern, die im NIR-Bereich absorbieren. Da es sich aber bei vielen organischen Molekülen, die in diesem Spektralbereich absorbieren bzw. emittieren, um ionische Verbindungen handelt, die keinen Schmelzpunkt besitzen und im Vis- bzw. NIR-Bereich nicht fluoreszieren (vgl. Cyanine und Squaraine), ist die Herstellung von geeigneten Nanofasern mit templatbasierten Methoden äußerst schwierig. Möglicherweise könnten diese Probleme durch Kopplung zwischen Filmen aus Au-Ag-Legierungen und DAT-3-Nanofasern umgangen werden, da die Nachteile des Silbers durch das Gold eingedämmt werden und die Vorteile des Silbers zu besseren Ergebnissen führen könnten. Zusätzlich sollen in der Zukunft die Wechselwirkungen zwischen Plasmonenkopplung und organischen Nanofasern in einem Hybridsystem aus DAT-3-Nanofasern und Goldnanopartikeln untersucht werden, da einzelne Nanopartikel eine lokale Kopplung ohne Streuung ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Synthesewege zur Anbindung von Gold- und Silbernanopartikeln an die DAT-3-Nanofasern getestet.

In diesem Zusammenhang lässt sich sagen, dass eine kovalente Anbindung der Silbernanopartikel an die Nanofasern im Rahmen dieser Arbeit in ersten Versuchen nicht gelungen ist. Die Carbodiimid-Kupplung könnte beispielsweise mit separierten Nanofasern unter Verwendung anderer Carbodiimide wiederholt werden. Da es gelungen zu sein scheint, Nanopartikel und Nanofasern an große BMBA-Partikel zu binden, sollte

diese Reaktion durch Anpassung der Reaktionsbedingungen und vor allem der Konzentration weiter verfolgt werden. Aufgrund der Löslichkeit der Nanofasern in DBE eignet sich diese Verbindung dagegen nicht als Linker zwischen Nanopartikeln und Nanofasern.

Vielversprechender zeigt sich dagegen die Präparation von Nanohybridstrukturen mittels nicht-kovalenter Bindungen. Durch Wahl des Liganden und damit der Oberflächenladung lässt sich die Dichte von Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 100 nm auf der Oberfläche der DAT-3-Nanofasern in begrenztem Maße steuern. Aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte zwischen dem in Wasser negativ geladenen Liganden Liponsäure und den Natriumionen auf der Oberfläche der Nanofasern bilden die Goldnanopartikel beim Trocknen der wässrigen Suspension dichte Ketten entlang der Fasern. Diese Bindungen lassen sich dabei durch Spülen mit Wasser wieder lösen, so dass erneut blanke Fasern erhalten werden. Ähnlich verhält es sich mit dem Liganden bPEI, der aufgrund seiner positiven Oberflächenladung in Wasser elektrostatisch mit den Carboxylatgruppen des DAT-3 wechselwirkt. In diesem Fall befinden sich allerdings aufgrund der schwächeren ionischen Bindung deutlich weniger Nanopartikel auf den Nanofasern, so dass Hybridstrukturen nur vereinzelt gefunden werden können. Eine deutlich höhere Besetzung lässt sich durch den Liganden PEG erzielen. Auch nach intensivem Waschen mit Wasser befinden sich relativ häufig Goldnanopartikel auf der Oberfläche der Fasern. Grund hierfür könnte die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des PEG und den Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen des DAT-3 sein. Diese Art der Bindung scheint auch durch Spülen mit Wasser nicht leicht lösbar zu sein, so dass die Hybridstrukturen eine relativ hohe Nanopartikeldichte aufweisen. Entsprechende Versuche mit Silbernanopartikel, die einen Durchmesser von 200 nm besitzen, führen dagegen nur im Fall des Liganden bPEI zu vereinzelt Nanohybridstrukturen, wobei die Partikel nicht einzeln, sondern in kleineren Agglomeraten an die Fasern gebunden sind. Erklären lässt sich dies durch die Größe und das Gewicht der Silbernanopartikel, die aufgrund ihrer Reaktivität und Instabilität zur Agglomeration neigen. Von derartigen Nanohybridstrukturen, die aus ein- und nulldimensionalen Nanomaterialien bestehen, wurde in der Literatur bisher fast ausschließlich im Zusammenhang mit Polymernanofasern<sup>[25],[26]</sup>, die durch Elektrospinnen erhalten wurden, oder Kohlenstoffnanoröhren<sup>[65],[66]</sup> berichtet.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Nanofasern bzw. -röhren aus verschiedensten niedermolekularen organischen Verbindungen mit Hilfe des Templatbenetzungsverfahrens hergestellt, die aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen äußerst stabil sein können. Die Benetzung der Kanäle der porösen Membranen erfolgte dabei sowohl mit gesättigten Lösungen der organischen Substanzen, als auch mit deren Schmelzen. Zusätzlich konnten durch Funktionalisierung von DAT-3-Nanofasern mit metallischen Nanopartikeln neue Nanohybridmaterialien erhalten werden. Die Gestalt der Nanostrukturen wurde durch raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt und die optischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektroskopie und konfokaler Laserrasterelektronenmikroskopie untersucht.

Bei der Herstellung der eindimensionalen Nanostrukturen zeigte sich dabei zunächst einmal, dass die Art der Templatbenetzung von entscheidender Bedeutung ist. Im Falle von Substanzen, die anhand von thermischen Analysen keinen Schmelzpunkt besitzen, musste die Benetzung mit gesättigten Lösungen erfolgen. Dabei entstanden in den meisten Fällen kollabierte Nanofasern, die stark miteinander verklebt sind. Beispiele hierfür sind die beiden Squaraine SQIII und SQOH, sowie das Copolymer POT-*co*-DOT. Ausnahmen bilden dagegen die Cyaninfarbstoffe DTDCI und DIDCPF<sub>6</sub>. In beiden Fällen konnten Nanofasern mit guter Qualität erhalten werden, die allerdings aufgrund von starken Anziehungskräften oder eventuellen Templatresten zwischen ihnen nicht voneinander separiert werden konnten. Zusätzlich zeigte sich, dass sich die Lösungsmittel DCM und Chloroform deutlich besser für die Templatbenetzung eignen, als das polarere Aceton und das unpolarere Toluol.

Vielversprechender erwies sich dagegen die Benetzung der Template mit Schmelzen der Basisverbindungen. Auf diese Weise konnten Nanostrukturen mit guter Qualität aus Rubicen, Cumarin 6, dem Diaminoterephthalaldehyd DAT-A und den drei Diaminoterephthalaten DAT-1, -2 und -3 hergestellt werden, bei denen es sich zum Teil um J-Aggregate zu handeln scheint. Die gute Qualität zeichnet sich dabei durch verhältnismäßig lange Fasern aus, die eine glatte Oberfläche besitzen und relativ frei von Defekten und Verunreinigungen sind. Allerdings liegen diese in nahezu allen Fällen in Form von Bündeln vor, die durch Templatreste im Inneren oder eine dünne Schicht der jeweiligen Verbindung auf der Oberfläche zusammengehalten werden. Die für weitergehende

Untersuchungen notwendigen vereinzelt Nanofasern konnten daher lediglich nach Anpassung der relevanten Parameter, wie beispielsweise Ätzzeit oder Dauer der Separation im Ultraschallbad, für die Verbindungen DAT-2 und DAT-3 erhalten werden. Die weiterführende Untersuchung mit dem TEM zeigte, dass es sich im Fall des DAT-3 tatsächlich um Nanofasern und nicht um mögliche -röhren handelt. Zusätzlich lässt sich aufgrund von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen vermuten, dass die molekulare Ordnung innerhalb der Fasern der des unbehandelten DAT-3-Pulvers entspricht. Für genauere Informationen über die Struktur der Nanofasern sind in der Zukunft weitere Experimente notwendig. Unter Umständen eignen sich dazu eine Kombination von Weit-, Mittel- und Kleinwinkel-Röntgenbeugung<sup>[185]</sup> oder XRPD mit anschließender Rietveldverfeinerung<sup>[186]</sup>. Denkbar wäre aber auch eine Untersuchung mittels Cryo-TEM, die bereits entscheidende Beiträge zur Strukturaufklärung von selbstassemblierten Cyanin- und Porphyrin-Aggregaten in Lösung geleistet hat.<sup>[187],[188],[189]</sup>

Erste Untersuchungen bezüglich der Integrierbarkeit von DAT-3-Nanofasern in plasmonenbasierte optoelektronische Systeme weisen darauf hin, dass diese nach Deponierung auf einem dünnen Goldfilm aufgrund der Kopplung mit den Oberflächenplasmonen des Goldes als hybrider Wellenleiter agieren können.<sup>[181]</sup> Dabei zeigt sich allerdings auch, dass das Verhältnis zwischen koppelnden Oberflächenplasmonen und solchen, die am Nanofaserende gestreut werden, deutlich verbessert werden muss. Ein möglicher Ansatz, um dieses Ziel zu erreichen, könnte die Integration von plasmonischen Nanostrukturen (z. B. metallische Nanopartikel) in das System sein. Da die Plasmonenresonanz der Nanopartikel über weite Spektralbereiche einstellbar ist<sup>[190],[191]</sup>, könnte eine ganze Reihe weiterer organischer Verbindungen, die die bereits genannten Bedingungen für die Herstellung von Nanofasern aufweisen müssen, verwendet werden. Die optischen Eigenschaften der Nanofasern und -partikel sind also gut aufeinander abstimmbare, wobei der Einfluss des gewählten Liganden, der die Nanopartikel stabilisiert, auf die Plasmoneneinkopplung zusätzlich eine Rolle spielen könnte (z. B. bei Förster-Energieresonanztransfer).

Die Präparation derartiger Nanohybridstrukturen ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Adsorption von Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 100 nm auf den DAT-3-Nanofasern gelungen. Durch Wahl des Liganden (Liponsäure, PEG oder bPEI) und damit der Oberflächenladung ist es in begrenztem Maße möglich, die Dichte der Nanopartikel auf der Oberfläche der Fasern zu steuern. Dabei spielen sowohl elektro-

statische Wechselwirkungen, als auch Wasserstoffbrücken und van-der-Waals-Kräfte eine wichtige Rolle. Vergleichbare Experimente mit Silbernanopartikeln führten dagegen aufgrund der Größe ( $\varnothing$  200 nm) und der Neigung der Partikel, Agglomerate zu bilden, nur in seltenen Fällen zu einem positiven Ergebnis. Hinsichtlich der Ausbildung kovalenter Bindungen lässt sich sagen, dass DBE aufgrund der Löslichkeit der Nanofasern darin nicht als Linker geeignet ist. Die Carbodiimid-Kupplung könnte dagegen unter modifizierten Bedingungen durchaus erfolgsversprechend sein. Denkbar wären in diesem Zusammenhang die Verwendung von separierten Nanofasern, kleineren Nanopartikeln oder anderen Carbodiimiden. Auch die Reaktion mit BMBA als Linker sollte weiter verfolgt werden, da Nanofasern und Nanopartikel an die Oberfläche von BMBA-Kristalliten gebunden zu sein scheinen. Darüber hinaus sind aber auch andere Reaktionen vorstellbar, die beispielsweise zur Bildung von Amiden oder Estern führen. Zu diesem Zweck ist es allerdings zunächst notwendig, die Oberfläche der Nanofasern genauer zu charakterisieren, z. B. mit Hilfe von XPS- oder IR-spektroskopischen Untersuchungen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22-36.
- [2] P. Walter, E. Welcomme, P. Hallégot, N. J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veyssiére, R. Brénioux, J.-L. Lévêque, G. Tsoucaris, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2215-2219.
- [3] K. Bammel, *Physik Journal* **2006**, *5*, 52-53.
- [4] J. J. Ramsden, *Nanotechnol. Percept.* **2005**, *1*, 3-17.
- [5] N. N. Sysoev, A. I. Osipov, A. V. Uvarov, *Moscow Univ. Phys. Bull.* **2009**, *64*, 1-9.
- [6] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.* **1932**, *78*, 318-339.
- [7] C. Gerber, H. P. Lang, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 3-5.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178-180.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120-123.
- [10] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- [11] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- [12] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Charlier, E. Hernández, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, *362*, 2065-2098.
- [14] M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2004**, *362*, 2223-2238.
- [15] Y.-C. Tseng, P. Xuan, A. Javey, R. Malloy, Q. Wang, J. Bokor, H. Dai, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 123-127.
- [16] C. Luo, R. Huang, R. Kevorkyants, M. Pavanello, H. He, C. Wang, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1596-1602.
- [17] J.-W. Jeon, S. R. Kwon, J. L. Lutkenhaus, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3757-3767.
- [18] Y. Cai, X. Xu, C. Gao, T. Bian, H. Qiao, Q. Wei, *Mater. Lett.* **2012**, *89*, 43-46.
- [19] J. H. Park, A. R. Carter, L. M. Mier, C.-Y. Kao, S. A. M. Lewis, R. P. Nandyala, Y. Min, A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 073301 (4pp).
- [20] J.-H. Kim, M. Kim, H. Jinnai, T. J. Shin, H. Kim, J. H. Park, S. B. Jo, K. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5640-5650.

- [21] J. Lee, S. B. Jo, M. Kim, H. G. Kim, J. Shin, H. Kim, K. Cho, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6706-6714.
- [22] C. Bombis, F. Ample, L. Lafferentz, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9966-9970.
- [23] A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, 3245-3258.
- [24] W. Jiang, Y. Zhou, H. Geng, S. Jiang, S. Yan, W. Hu, Z. Wang, Z. Shuai, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1-3.
- [25] G. Panthi, M. Park, S.-J. Park, H.-Y. Kim, *Macromol. Res.* **2015**, *23*, 149-155.
- [26] D. Hu, Y. Huang, H. Liu, H. Wang, S. Wang, M. Shen, M. Zhu, X. Shi, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2323-2332.
- [27] Y. Huang, Y.-E. Miao, S. Ji, W. W. Tjiu, T. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 12449-12456.
- [28] E. H. Cho, B.-G. Kim, S. Jun, J. Lee, D. H. Park, K.-S. Lee, J. Kim, J. Kim, J. Joo, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3684-3691.
- [29] R. Ravichandran, R. Sridhar, J. R. Venugopal, S. Sundarrajan, S. Mukherjee, S. Ramakrishna, *Macromol. Biosci.* **2014**, *14*, 515-525.
- [30] R. Manjumeena, T. Elakkiya, D. Duraibabu, A. Feroze Ahamed, P. T. Kalaichelvan, R. Venkatesan, *J. Biomater. Appl.* **2015**, *29*, 1039-1055.
- [31] F. Balzer, V. G. Bordo, A. C. Simonsen, H.-G. Rubahn, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 115408 (8pp).
- [32] L. Tavares, J. Kjelstrup-Hansen, H.-G. Rubahn, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 425203 (6pp).
- [33] Y. Che, X. Yang, K. Balakrishnan, J. Zuo, L. Zang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2930-2934.
- [34] K. Takazawa, J. Inoue, K. Mitsuishi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1186-1192.
- [35] C. Maibohm, M. Rastedt, F. Kutscher, O. N. Frey, R. Beckhaus, H.-G. Rubahn, K. Al-Shamery, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 87-91.
- [36] J. Brewer, M. Schiek, A. Lützen, K. Al-Shamery, H.-G. Rubahn, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2656-2659.
- [37] M. Schiek, F. Balzer, K. Al-Shamery, A. Lützen, H.-G. Rubahn, *Soft Matter* **2008**, *4*, 277-285.
- [38] E. Ozbay, *Science* **2006**, *311*, 189-193.
- [39] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **2003**, *424*, 824-830.
- [40] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, G. Dujardin, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 175201 (6pp).

- [41] P. Vasa, R. Pomraenke, G. Cirimi, E. De Re, W. Wang, S. Schwieger, D. Leipold, E. Runge, G. Cerullo, C. Lienau, *Phys. Status Solidi C* **2011**, *8*, 1113-1116.
- [42] P. Vasa, W. Wang, R. Pomraenke, M. Lammers, M. Maiuri, C. Manzoni, G. Cerullo, C. Lienau, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 128-132.
- [43] W. Wang, P. Vasa, R. Pomraenke, R. Vogelgesang, A. De Sio, E. Sommer, M. Maiuri, C. Manzoni, G. Cerullo, C. Lienau, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1056-1064.
- [44] D. Melnikau, Dm Savateeva, A. Susha, A. L. Rogach, Y. P. Rakovich, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 134 (6pp).
- [45] J. J. Armao, Y. Domoto, T. Umehara, M. Maaloum, C. Contal, G. Fuks, E. Moulin, G. Decher, N. Javahiraly, N. Giuseppone, *ACS Nano* **2016**, *10*, 2082-2090.
- [46] I. P. Radko, J. Fiutowski, L. Tavares, H.-G. Rubahn, S. I. Bozhevolnyi, *Opt. Express* **2011**, *19*, 15155-15161.
- [47] T. Leißner, C. Lemke, S. Jauernik, M. Müller, J. Fiutowski, L. Tavares, K. Thilsing-Hansen, J. Kjelstrup-Hansen, O. Magnussen, H.-G. Rubahn, M. Bauer, *Opt. Express* **2013**, *21*, 8251-8260.
- [48] E. Skovsen, T. Søndergaard, J. Fiutowski, P. Simesen, A. Osadnik, A. Lützen, H.-G. Rubahn, S. I. Bozhevolnyi, K. Pedersen, *Opt. Express* **2012**, *20*, 16715-16725.
- [49] T. Leißner, O. Kostiučenko, J. R. Brewer, H.-G. Rubahn, J. Fiutowski, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 251102 (4pp).
- [50] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung*, 1. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [51] F. Di Maria, P. Olivelli, M. Gazzano, A. Zanelli, M. Biasiucci, G. Gigli, D. Gentili, P. D'Angelo, M. Cavallini, G. Barbarella, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8654-8661.
- [52] A. K. Shaytan, E.-K. Schillinger, P. G. Khalatur, E. Mena-Osteritz, J. Hentschel, H. G. Börner, P. Bäuerle, A. R. Khokhlov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6894-6909.
- [53] I. Javed, T. Zhou, F. Muhammad, J. Guo, H. Zhang, Y. Wang, *Langmuir* **2012**, *28*, 1439-1446.
- [54] Y. Yamamoto, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2012**, *13*, 033001 (15pp).
- [55] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670-5703.
- [56] H. Cho, S.-Y. Min, T.-W. Lee, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 475-486.
- [57] C. R. Martin, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 457-459.

- [58] C. R. Martin, *Science* **1994**, 266, 1961-1966.
- [59] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1334-1344.
- [60] K. Bordo, M. Schiek, H.-G. Rubahn, *Appl. Phys. A* **2014**, 114, 1067-1074.
- [61] B. Pulamagatta, M. Y. E. Yau, I. Gunkel, T. Thurn-Albrecht, K. Schröter, D. Pfefferkorn, J. Kressler, M. Steinhart, W. H. Binder, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 781-186.
- [62] C. Barrett, D. Iacopino, D. O'Carroll, G. De Marzi, D. A. Tanner, A. J. Quinn, G. Redmond, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 338-340.
- [63] K. Bordo, M. Schiek, A. Ghazal, I. Wallmann, A. Lützen, F. Balzer, H.-G. Rubahn, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20882-20887.
- [64] K. M. Alam, A. P. Singh, R. Starke-Bowes, S. C. Bodepudi, S. Pramanik, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 3298-3306.
- [65] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldie, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2679-2694.
- [66] X. Peng, J. Chen, J. A. Misewich, S. S. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1076-1098.
- [67] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [68] E. Ruska, *Z. Phys.* **1933**, 83, 492-497.
- [69] E. Ruska, *J. Ultrastruct. Mol. Struct. Res.* **1986**, 95, 3-28.
- [70] D. McMullan, *Scanning* **1995**, 17, 175-185.
- [71] M. von Ardenne, *Z. Phys.* **1938**, 109, 553-572.
- [72] P. W. Hawkes, J. C. H. Spence, *Science of Microscopy*, 1. Auflage, Springer Science & Business Media, New York, **2007**.
- [73] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [74] J. Thomas, T. Gemming, *Analytical Transmission Electron Microscopy - An Introduction for Operators*, Springer Science & Business Media, Dordrecht, **2014**.
- [75] W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications*, Springer Science & Business Media, New York, **2006**.
- [76] K. Mühlenthaler, *Naturwissenschaften* **1975**, 62, 497-502.

- [77] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
- [78] M. H. Gey, *Intrumentelle Analytik und Bioanalytik*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [79] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Auflage, Springer Science & Business Media, New York, **2006**.
- [80] R. J. Anderson, D. J. Bendell, P. W. Groundwater, *Organic Spectroscopic Analysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2004**.
- [81] A. Diaspro, *Optical Fluorescence Microscopy - From the Spectral to the Nano Dimension*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [82] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010.
- [83] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212-219.
- [84] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436-3473.
- [85] A. Winterstein, K. Schön, *Naturwiss.* **1934**, *22*, 237-238.
- [86] A. S. Davydov, *Sov. Phys. Usp.* (English Transl.) **1964**, *7*, 145-178.
- [87] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17-44.
- [88] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 1276-1294.
- [89] M. Schworer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper - Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [90] M. Kasha, R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [91] J. Franck, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 861-872.
- [92] V. V. Prokhorov, S. I. Pozin, D. A. Lypenko, O. M. Perelygina, E. I. Mal'tsev, A. V. Vannikov, *Macroheterocycles* **2012**, *5*, 371-376.
- [93] S. K. Saikin, A. Eisfeld, S. Valleau, A. Aspuru-Guzik, *Nanophotonics* **2013**, *2*, 21-38.
- [94] B. Matsumoto, *Cell Biological Applications of Confocal Microscopy*, 2. Auflage, Academic Press, Californien, **2002**.
- [95] T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski, *Confocal Raman Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [96] R. L. Price, W.G. Jerome, *Basic Confocal Microscopy*, Springer Science & Business Media, New York, **2011**.

- [97] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**.
- [98] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- [99] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 7. Auflage, Vieweg & Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
- [100] L. Spieß et al., *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Vieweg & Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [101] H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Ingenieurwissenschaften*, 13. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2005**.
- [102] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827-863.
- [103] L. Leger, J. F. Joanny, *Rep. Prog. Phys.* **1992**, 55, 431-486.
- [104] H. W. Fox, E. F. Hare, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1097-1106.
- [105] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 365-405.
- [106] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, 268, 1466-1468.
- [107] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1173-1175.
- [108] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **1999**, 84, 6023-6026.
- [109] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2770-2772.
- [110] A. Birner, R. B. Wehrspohn, U. M. Gösele, K. Busch, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 377-388.
- [111] A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll, U. Gösele, *Phys. Status Solidi A* **1998**, 165, 111-117.
- [112] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, C. E. Ford, *Science* **1992**, 258, 783-785.
- [113] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, 264, 1757-1759.
- [114] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612-649.
- [115] M. Steinhart, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, 220, 123-187.
- [116] C. Erk, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, S. Schlecht, *Phys. Status Solidi B* **2010**, 247, 2393-2400.
- [117] B. Pulamagatta, W. H. Binder, E. Yau, I. Gunkel, T. Thurn-Albrecht, M. Steinhart, *Macromol. Symp.* **2010**, 293, 58-62.

- [118] S. Schlitt, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3228-3234.
- [119] R. Dersch, A. Greiner, M. Steinhart, J. H. Wendorff, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 26-35.
- [120] H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9058-9059.
- [121] B.-S. Kong, D.-H. Jung, S.-K. Oh, C.-S. Han, H.-T. Jung, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8377-8382.
- [122] B. Xue, P. Chen, Q. Hong, J. Lin, K. L. Tan, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2378-2381.
- [123] G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, *Small* **2006**, *2*, 182-193.
- [124] Y. Xing, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19255-19259.
- [125] R. Zanella, E. V. Basiuk, P. Santiago, V. A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee, J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16290-16295.
- [126] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8722-8723.
- [127] X. Han, Y. Li, Z. Deng, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1518-1522.
- [128] H. Hillebrenner, F. Buyukserin, M. Kang, M. O. Mota, J. D. Stewart, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4236-4237.
- [129] F. Mammeri, A. Ballarin, M. Giraud, G. Brusatin, S. Ammar, *Colloids and Surfaces A* **2013**, *439*, 138-144.
- [130] B. R. Azamian, K. S. Coleman, J. J. Davis, N. Hanson, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **2002**, 366-367.
- [131] S. Banerjee, S. S. Wong, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 195-200.
- [132] N. Cho, K. R. Choudhury, R. B. Thapa, Y. Sahoo, T. Ohulchanskyy, A. N. Cartwright, K.-S. Lee, P. N. Prasad, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 232-236.
- [133] S. Ravindran, S. Chaudhary, B. Colburn, M. Ozkan, C. S. Ozkan, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 447-453.
- [134] Y. Gao, I. Kyratzis, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 1945-1950.
- [135] N. Nakajima, Y. Ikada, *Bioconjugate Chem.* **1995**, *6*, 123-130.
- [136] Persönliche Kommunikation mit Prof. Dr. J. Christoffers, Institut für Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2014**.
- [137] J. A. Elix, V. K. Jayanthi, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1841-1850.
- [138] T. Wang, Y.-H. Zhang, X.-W. Kong, Y.-S. Lai, H. Ji, Y.-P. Chen, S.-X. Peng, *Chem. Biodivers.* **2009**, *6*, 466-474.

- [139] Y.-Y. Ou, M. H. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2031-2036.
- [140] L. Liu, T. Wang, J. Li, Z.-X. Guo, L. Dai, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 747-752.
- [141] V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Gournis, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1613-1617.
- [142] D.-Q. Yang, B. Hennequin, E. Sacher, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5033-5038.
- [143] L. Han, W. Wu, F. L. Kirk, J. Luo, M. M. Maye, N. N. Kariuki, Y. Lin, C. Wang, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2004**, *20*, 6019-6025.
- [144] A. V. Ellis, K. Vijayamohanan, R. Goswami, N. Chakrapani, L. S. Ramanathan, P. M. Ajayan, G. Ramanath, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 279-282.
- [145] K. Jiang, A. Eitan, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 275-277.
- [146] B. Kim, W. M. Sigmund, *Langmuir* **2004**, *20*, 8239-8242.
- [147] F. Stoffelbach, A. Aqil, C. Jérôme, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Commun.* **2005**, 4532-4533.
- [148] S. Marz, Masterarbeit, Universität Oldenburg, **2012**.
- [149] Persönliche Kommunikation mit J. Behnken und J. Gunkel im Rahmen des Praktikums "Grenzflächen", Institut für Chemie, Universität Oldenburg, **2013**.
- [150] C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, Q. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8980-8986.
- [151] K. Tada, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1628-1632.
- [152] B. Scherwitzl, W. Lukesch, A. Hirzer, J. Albering, G. Leising, R. Resel, A. Winkler, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4115-4123.
- [153] H. Lee, Y. Zhang, L. Zhang, T. Mirabito, E. K. Burnett, S. Trahan, A. R. Mohebbi, S. C. B. Mannsfeld, F. Wudl, A. L. Briseno, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3361-3366.
- [154] S. Fery-Forgues, R. El-Ayoubi, J.-F. Lamère, *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 619-624.
- [155] M. Mille, J.-F. Lamère, F. Rodrigues, S. Fery-Forgues, *Langmuir* **2008**, *24*, 2671-2679.
- [156] S. Corrent, P. Hahn, G. Pohlers, T. J. Connolly, J. C. Scaiano, V. Fornés, H. Garcia, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5852-5858.
- [157] W. West, S. Pearce, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1894-1903.
- [158] E. D. Moritz, M. R. V. Sahyun, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *169*, 211-220.

- [159] N. A. Toropov, P. S. Parfenov, T. A. Vartanyan, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18010-18014.
- [160] E. N. Kaliteevskaya, V. P. Krutyakova, T. K. Razumova, *Opt. Spectrosc.* **2004**, *97*, 901-908.
- [161] FEW Chemicals GmbH, Bitterfeld-Wolfen, Farbstoff Nr. S2053.
- [162] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 984.
- [163] A. Treibs. K. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 694.
- [164] F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640-17641.
- [165] S. Yagi, H. Nakazumi, *Top. Heterocycl. Chem.* **2008**, *14*, 133-181.
- [166] S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 264-274.
- [167] C. Zhang, X. Zhang, X. Zhang, X. Fan, J. Jie, J. C. Chang, C.-S. Lee, W. Zhang, S.-T. Lee, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1716-1720.
- [168] F. Balzer, M. Schiek, A. Osadnik, A. Lützen, H.-G. Rubahn, *Proc. of SPIE* **2012**, 8258, 82580O (9pp).
- [169] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami, H. Kataura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4992-4997.
- [170] K.-Y. Law, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5184-5193.
- [171] Y. Zhang, P. Starynowicz, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3488-3495.
- [172] M. U. Schmidt, T. Schmiermund, M. Bolte, *Acta Cryst. Sect. C* **2006**, *62*, m37-m40.
- [173] M. Xu, J.-M. Han, C. Wang, X. Yang, J. Pei, L. Zang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8708-8714.
- [174] S. Pittalis, A. Delgado, J. Robin, L. Freimuth, J. Christoffers, C. Lienau, C. A. Rozzi, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2047-2053.
- [175] M. Richard-Lacroix, C. Pellerin, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1946-1953.
- [176] K. Shanmuganathan, Y. Fang, D. Y. Chou, S. Sparks, J. Hibbert, C. J. Ellison, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 960-964.
- [177] <http://toxcenter.org/stoff-infos> (aufgerufen am 02.03.2016, 12:00 Uhr)
- [178] [www.brenntag-gmbh.de/de/downloads/Deutsch/Loesemitteluebersicht.pdf](http://www.brenntag-gmbh.de/de/downloads/Deutsch/Loesemitteluebersicht.pdf) (aufgerufen am 02.03.2016, 12:00 Uhr)

- [179] Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, Univ. Paris Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France.
- [180] aktuell: Department of Cellular Physiology, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, Germany.
- [181] B. Rogez, R. Horeis, E. Le Moal, J. Christoffers, K. Al-Shamery, G. Dujardin, E. Boer-Duchemin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22217-22224.
- [182] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, *Laser Photonics Rev.* **2010**, *4*, 795-808.
- [183] F. Wang and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 206806 (4pp).
- [184] R. Gupta, M. J. Dyer, W. A. Weimer, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5264-5271.
- [185] M. Lehmann, M. Hügél, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4183-4187.
- [186] Y. Ma, G. Mehlretter, C. Plüg, N. Rademacher, M. U. Schmidt, H. Cölfen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2095-2101.
- [187] D. M. Eisele, C. W. Cone, E. A. Bloemsma, S.M. Vlaming, C. G. F. van der Kwaak, R. J. Silbey, M. G. Bawendi, J. Knoester, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 655-662.
- [188] H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Ouart, C. Burger, S. Dähne, S. Kirstein, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5255-5262.
- [189] S. M. Vlaming, R. Augulis, M. C. A. Stuart, J. Knoester, P. H. M. van Loosdrecht, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2273-2283.
- [190] T. Huang, X.-H. N. Xu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9867-9876.
- [191] S. Link, M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409-453.
- [192] Persönliche Kommunikation mit Dr. Marc Schmidtman und Prof. Dr. J. Christoffers, Institut für Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2016**.

## 7 Abbildungsverzeichnis

1-1	Strukturformeln einiger der verwendeten Basisverbindungen.....	3
2-1	Aufbau eines REMs.....	6
2-2	Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie.....	6
2-3	Wechselwirkungen zwischen Probenatomen und Primärelektronenstrahl.....	7
2-4	Wechselwirkungsvolumen eines Elektronenstrahls mit einer Probe.....	8
2-5	Brennfleckgröße und Strahlstrom.....	11
2-6	Einordnung von Elektronenübergängen mit Hilfe von MOs.....	12
2-7	Absorptionsbereiche der Elektronenübergänge.....	13
2-8	Jablonski-Termschema.....	14
2-9	Spiegeleffekt.....	14
2-10	Skizze zur Davydov-Aufspaltung.....	16
2-11	Skizze zur Größe und Orientierung der Übergangsdipolmomente.....	17
2-12	Schematisches Energiediagramm für ein Dimer mit koplanaren Übergangsdipolmomenten.....	18
2-13	Postulierte Anordnungen von Molekülen in J-Aggregaten.....	19
2-14	Vergleich der Anregung in herkömmlichen und konfokalen Mikroskopen.....	19
2-15	Aufbau und Funktionsweise eines konfokalen Laserrastermikroskops.....	20
2-16	Erläuterung zur Bragg-Gleichung.....	22
2-17	Schema zur Erklärung der Oberflächenenergie.....	22
2-18	Benetzung eines Substrates durch einen Flüssigkeitstropfen.....	23
2-19	Spreitender Tropfen mit Vorläuferfilm.....	24
2-20	Schematische Darstellung des Templatbenetzungsverfahrens.....	26
2-21	Carbodiimid-Kupplung.....	28
2-22	Reaktionen von DBE und BMBA mit Carboxylgruppen.....	29
2-22	Bindung von Nanopartikeln an Kohlenstoffnanoröhren durch $\pi$ - $\pi$ -Stacking, hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen.....	30
3-1	Verwendete Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Template.....	31
3-2	TEM-Aufnahmen der Silber- und Goldnanopartikel.....	34
3-3	Wiederverwendbare Spritzenvorsätze von Sartorius und DAT-3-Nanofasern in Natronlauge vor der Filtration.....	35
3-4	Verwendeter Röhrenofen mit Probenhaltern und Temperaturregler.....	36
3-5	Herstellung von DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze.....	39
4-1	Thermische Analyse von POT-co-DOT.....	42
4-2	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von POT-co-DOT in DCM und CLSM-Aufnahme von POT-co-DOT-Pulver.....	42
4-3	REM-Aufnahmen von der Templatbenetzung mit POT-co-DOT-Lösungen.....	43
4-4	Thermische Analyse von Rubicen.....	44
4-5	REM-Aufnahmen von Rubicennanostrukturen aus DCM-Lösung und der Schmelze.....	45

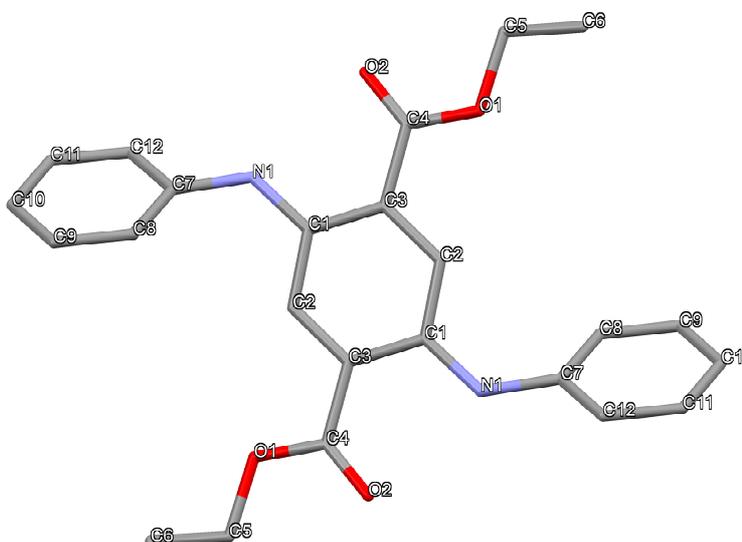
<b>4-6</b>	CLSM-Aufnahme von Rubicennanostrukturen, Fluoreszenzspektren von Rubicenpulver und -nanostrukturen, UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von Rubicen in Hexan .....	46
<b>4-7</b>	Thermische Analyse von Cumarin 6 .....	46
<b>4-8</b>	REM-Aufnahmen von Cumarin 6-Nanostrukturen aus DCM-Lösung und der Schmelze .....	47
<b>4-9</b>	CLSM-Aufnahmen von einem orangefarbenen Cumarin 6-Nanofaserbündel .....	48
<b>4-10</b>	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von Cumarin 6 in THF und Fluoreszenzspektren von Cumarin 6-Pulver und -Nanofasern .....	48
<b>4-11</b>	Strukturformeln von DTCl, DTDCI und DIDCPF <sub>6</sub> .....	50
<b>4-12</b>	Thermische Analyse von DTCl .....	50
<b>4-13</b>	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DTCl in DCM und CLSM-Aufnahme von DTCl-Pulver .....	51
<b>4-14</b>	REM-Aufnahmen von DTCl-Strukturen nach Benetzung von Templaten mit Chloroform- und DCM-Lösung .....	51
<b>4-15</b>	Thermische Analyse von DTDCI .....	52
<b>4-16</b>	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DTDCI in DCM und CLSM-Aufnahme von DTDCI-Pulver .....	52
<b>4-17</b>	REM-Aufnahmen von DTDCI-Nanostrukturen .....	53
<b>4-18</b>	Thermische Analyse von DIDCPF <sub>6</sub> .....	54
<b>4-19</b>	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DIDCPF <sub>6</sub> in DCM und CLSM-Aufnahme von DIDCPF <sub>6</sub> -Pulver .....	55
<b>4-20</b>	REM-Aufnahmen von DIDCPF <sub>6</sub> -Nanostrukturen nach Benetzung von Templaten mit Aceton-, Toluol- und DCM-Lösung .....	56
<b>4-21</b>	Thermische Analyse von SQIII .....	57
<b>4-22</b>	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von SQIII in DCM und CLSM-Aufnahme von SQIII-Pulver .....	57
<b>4-23</b>	REM-Aufnahmen von SQIII-Strukturen, die durch Selbstassemblierung erhalten wurden .....	58
<b>4-24</b>	REM-Aufnahmen von SQIII-Strukturen nach Benetzung von Templaten mit DCM- und Chloroformlösung .....	59
<b>4-25</b>	REM-Aufnahmen von unbehandeltem SQIII-Pulver .....	60
<b>4-26</b>	Thermische Analyse von SQOH .....	60
<b>4-27</b>	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von SQOH in DCM und CLSM-Aufnahme von SQOH-Pulver .....	61
<b>4-28</b>	REM-Aufnahmen von der Templatbenetzung mit gesättigten SQOH-Lösungen: Aceton und DCM .....	61
<b>4-29</b>	Strukturformeln von DAT-A, DAT-1, DAT-2 und DAT-3 .....	63
<b>4-30</b>	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von DAT-A in DCM und CLSM-Aufnahme von DAT-A-Pulver .....	63
<b>4-31</b>	REM-Aufnahmen von der Templatbenetzung mit einer DAT-A-Schmelze .....	64
<b>4-32</b>	Thermische Analyse von DAT-1 .....	65
<b>4-33</b>	REM-Aufnahmen von DAT-1-Nanofasern durch Benetzung mit gesättigter Toluollösung .....	65

<b>4-34</b>	REM-Aufnahmen von DAT-1-Nanofasern aus der Schmelze.....	66
<b>4-35</b>	REM-Aufnahmen von separierten DAT-1-Nanofasern aus der Schmelze.....	67
<b>4-36</b>	REM-Aufnahmen von separierten DAT-1-Nanofasern; Porendurchmesser der Template 160 nm, 100 nm.....	67
<b>4-37</b>	Optische Untersuchung von DAT-1.....	68
<b>4-38</b>	Thermische Analyse von DAT-2.....	69
<b>4-39</b>	REM-Aufnahmen von DAT-2-Nanofasern durch Benetzung mit gesättigter Chloroformlösung.....	69
<b>4-40</b>	REM-Aufnahmen von DAT-2-Nanofasern aus der Schmelze.....	70
<b>4-41</b>	REM-Aufnahmen von separierten DAT-2-Nanofasern aus der Schmelze.....	71
<b>4-42</b>	Häufigkeitsverteilung des Durchmessers und der Länge von DAT-2-Nano- fasern.....	71
<b>4-43</b>	Optische Untersuchung von DAT-2.....	72
<b>4-44</b>	Thermische Analyse von DAT-3.....	73
<b>4-45</b>	REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern durch Benetzung mit gesättigter Toluollösung.....	73
<b>4-46</b>	REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze.....	74
<b>4-47</b>	REM-Aufnahmen von separierten DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze als Pulver und getrocknete Suspension.....	75
<b>4-48</b>	REM-Aufnahmen von separierten DAT-3-Nanofasern aus der Schmelze als Pulver und getrocknete Suspension; Porendurchmesser der Template 160 nm.....	76
<b>4-49</b>	Häufigkeitsverteilung des Durchmessers und der Länge von DAT-3-Nano- fasern.....	76
<b>4-50</b>	TEM- und HR-TEM-Aufnahmen der DAT-3-Nanofasern.....	77
<b>4-51</b>	EDX einer einzelnen DAT-3-Nanofaser.....	78
<b>4-52</b>	XRPD der DAT-3-Nanofasern, des unbehandelten DAT-3-Pulvers und der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Template.....	78
<b>4-53</b>	Packung der DAT-3-Ausgangsverbindung im Kristall.....	79
<b>4-54</b>	Optische Untersuchung von DAT-3.....	79
<b>4-55</b>	REM-Aufnahmen von mit DAT-3 gefüllten Templaten nach Carbodiimid- Kupplung in DPBS.....	82
<b>4-56</b>	REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern nach Carbodiimid-Kupplung in DPBS.....	83
<b>4-57</b>	REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern nach Carbodiimid-Kupplung in MES unter Zugabe von sulfo-NHS.....	83
<b>4-58</b>	REM-Aufnahmen von DAT-3-Nanofasern nach Carbodiimid-Kupplung in MES ohne Zugabe von sulfo-NHS.....	84
<b>4-59</b>	REM-Aufnahmen von unbehandeltem DAT-3-Pulver und DAT-3-Nano- fasern nach Zugabe von Silbernanopartikellösung.....	85
<b>4-60</b>	REM-Aufnahmen von Kupplungsversuchen zwischen DAT-3-Nanofasern und Silbernanopartikeln mit DBE als Linker.....	86
<b>4-61</b>	REM-Aufnahmen von Kupplungsversuchen zwischen DAT-3-Nanofasern und Silbernanopartikeln mit BMBA als Linker.....	88

<b>4-62</b>	REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Silbernanopartikeln an DAT-3-Nanofasern (Ligand Liponsäure und PEG).....	89
<b>4-63</b>	REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Silbernanopartikeln an DAT-3-Nanofasern (Ligand bPEI).....	90
<b>4-64</b>	REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Goldnanopartikeln an DAT-3-Nanofasern (Ligand Liponsäure).....	92
<b>4-65</b>	REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Goldnanopartikeln an DAT-3-Nanofasern (Ligand PEG).....	93
<b>4-66</b>	REM-Aufnahmen der Adsorptionsversuche von Goldnanopartikeln an DAT-3-Nanofasern (Ligand bPEI).....	94
<b>4-67</b>	Optische Anregung und Emission einer einzelnen DAT-3-Nanofaser auf einem dünnen Goldfilm.....	100
<b>4-68</b>	Elektrische Anregung und Emission einer einzelnen DAT-3-Nanofaser auf einem dünnen Goldfilm.....	101

## 8 Anhang

- *Kristalldaten der DAT-3-Ausgangsverbindung*<sup>[192]</sup>



**Abbildung 8-1:** Molekülstruktur von DAT-3 im Kristall (keine H-Atome gezeigt)

**Tabelle 8-1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	404.45
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 3.9151(2) Å     α = 106.9587(19)° b = 10.0482(4) Å     β = 90.104(2)° c = 13.5528(5) Å     γ = 100.291(2)°
Volume	500.95(4) Å <sup>3</sup>
Z	1
Density (calculated)	1.341 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.092 mm <sup>-1</sup>
F(000)	214
Crystal size	0.400 x 0.200 x 0.020 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.573 to 34.970°
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	40252
Independent reflections	4408 (R(int) = 0.0269)
Observed reflections (I > 2(I))	3746
Completeness to theta = 34.970°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9293
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4408 / 0 / 141
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.106
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1097
R indices (all data)	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1150
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.609 and -0.201 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 8-2:** Bindungslängen [Å]

O(1)-C(4)	1.3433(8)
O(1)-C(5)	1.4588(8)
O(2)-C(4)	1.2223(8)
N(1)-C(1)	1.3826(9)
N(1)-C(7)	1.4058(9)
N(1)-H(1)	0.856(15)
C(1)-C(2)	1.3995(9)
C(1)-C(3)#1	1.4201(9)
C(2)-C(3)	1.3965(9)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(1)#1	1.4201(9)
C(3)-C(4)	1.4829(9)
C(5)-C(6)	1.5104(10)
C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900
C(6)-H(6A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800
C(7)-C(12)	1.3969(10)
C(7)-C(8)	1.3991(10)
C(8)-C(9)	1.3909(10)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.3906(12)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.3882(13)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.3916(11)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500

**Tabelle 8-3:** Bindungswinkel [°]

C(4)-O(1)-C(5)	115.02(5)
C(1)-N(1)-C(7)	127.07(6)
C(1)-N(1)-H(1)	113.5(9)
C(7)-N(1)-H(1)	119.2(9)
N(1)-C(1)-C(2)	121.64(6)
N(1)-C(1)-C(3)#1	121.46(6)
C(2)-C(1)-C(3)#1	116.87(6)
C(3)-C(2)-C(1)	122.70(6)
C(3)-C(2)-H(2)	118.6
C(1)-C(2)-H(2)	118.6
C(2)-C(3)-C(1)#1	120.42(6)
C(2)-C(3)-C(4)	118.79(6)
C(1)#1-C(3)-C(4)	120.79(6)
O(2)-C(4)-O(1)	122.03(6)
O(2)-C(4)-C(3)	124.68(6)
O(1)-C(4)-C(3)	113.28(5)
O(1)-C(5)-C(6)	107.28(6)
O(1)-C(5)-H(5A)	110.3
C(6)-C(5)-H(5A)	110.3
O(1)-C(5)-H(5B)	110.3
C(6)-C(5)-H(5B)	110.3
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.5
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5

**Tabelle 8-3:** Bindungswinkel [°]

H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(12)-C(7)-C(8)	119.07(6)
C(12)-C(7)-N(1)	118.46(6)
C(8)-C(7)-N(1)	122.40(6)
C(9)-C(8)-C(7)	120.04(7)
C(9)-C(8)-H(8)	120.0
C(7)-C(8)-H(8)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.67(7)
C(10)-C(9)-H(9)	119.7
C(8)-C(9)-H(9)	119.7
C(11)-C(10)-C(9)	119.43(7)
C(11)-C(10)-H(10)	120.3
C(9)-C(10)-H(10)	120.3
C(10)-C(11)-C(12)	120.33(7)
C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)	119.8
C(11)-C(12)-C(7)	120.46(7)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(7)-C(12)-H(12)	119.8

**Tabelle 8-4:** Torsionswinkel [°]

C(7)-N(1)-C(1)-C(2)	16.30(11)
C(7)-N(1)-C(1)-C(3)#1	-165.63(7)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.82(7)
C(3)#1-C(1)-C(2)-C(3)	0.67(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(1)#1	-0.69(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.11(6)
C(5)-O(1)-C(4)-O(2)	0.87(9)
C(5)-O(1)-C(4)-C(3)	-178.09(5)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	-173.91(7)
C(1)#1-C(3)-C(4)-O(2)	5.89(10)
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	5.02(9)
C(1)#1-C(3)-C(4)-O(1)	-175.17(6)
C(4)-O(1)-C(5)-C(6)	-173.61(6)
C(1)-N(1)-C(7)-C(12)	-145.80(8)
C(1)-N(1)-C(7)-C(8)	37.48(11)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	1.19(11)
N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	177.90(7)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.01(11)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.00(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.81(13)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.62(13)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-0.38(11)
N(1)-C(7)-C(12)-C(11)	-177.22(7)

**Tabelle 8-5:** Wasserstoffbrückenbindungen [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(2)#1	0.856(15)	1.984(14)	2.6846(8)	138.3(13)

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Rebecca Horeis  
Auguststraße 62  
26121 Oldenburg

\* 03. September 1982, Varel  
deutsch, ledig

### Berufspraxis

---

07/2011 - 07/2015

Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I unter der Leitung von Prof. Dr. K. Al-Shamery, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

### Ausbildung

---

seit 07.2011

Promotionsstudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg und der Graduiertenschule Naturwissenschaft und Technik der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Studiengang *Interface Science*)

04/2009 - 06/2011

Studium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Titel der Masterarbeit: *Templatgesteuerte Synthese neuartiger Kohlenstoffnanoröhren*

Abschluss: Master of Science (Note: 1,56)

10/2005 - 03/2009

Studium der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Titel der Bachelorarbeit: *Synthese bi- und tricyclischer Derivate monocyclischer 3-Oxazoline*

Abschluss: Bachelor of Science (Note: 2,19)

08/2004 - 09/2005

Ausbildung zur Bürokauffrau bei der Firma Maschal Einrichtungs- & Einkaufszentrum, Altjührden

Ohne Abschluss

08/1995 - 06/2004

Lothar-Meyer-Gymnasium, Varel

Abschluss: Abitur (Note: 2,8)

## Publikationen

---

- B. Rogez, R. Horeis, E. Le Moal, J. Christoffers, K. Al-Shamery, G. Dujardin, E. Boer-Duchemin, "Optical and Electrical Excitation of Hybrid Guided Modes in an Organic Nanofiber-Gold Film System", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22217-22224.

## Vorträge

---

- R. Horeis, "Organic nanotubes by template wetting" (Seminarvortrag), Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Saclay, 31.01.2012.

## Poster

---

- R. Horeis, M. Rastedt, K. Al-Shamery, "Rubrene-Nanotubes by Template-Wetting", 3rd "From the witches cauldrons in materials science", Goslar, 30.04.2011.

- R. Horeis, C. Dosche, T. Klüner, B. Rogez, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, G. Dujardin, J. Christoffers, K. Al-Shamery, "Fluorescent nanofibers for optoelectronic devices", 112. Bunsentagung, Karlsruhe, 09.-11.05.2013.

- R. Horeis, B. Rogez, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, G. Dujardin, C. Dosche, T. Klüner, J. Christoffers, K. Al-Shamery, "Fluorescent nanofibers for optoelectronic devices", 6th "From the witches cauldrons in materials science", Goslar, 30.04.2014.

## Sommerschulen & Workshops

---

- R. Horeis, B. Rogez, E. Boer-Duchemin, G. Comtet, G. Dujardin, C. Dosche, T. Klüner, J. Christoffers, K. Al-Shamery, "Fluorescent nanofibers for optoelectronic devices" (Poster), Sommerschule "Emerging renewable energy conversion and storage", Como, 09.-13.09.2013.

- R. Horeis, "Organic nanofibers for optoelectronic devices" (Vortrag), Workshop "How to present at international scientific conferences", Oldenburg, 19.-21.11.2013.

## **Erklärung**

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Während der Dissertation ist die unter Publikationen aufgeführte Veröffentlichung entstanden. Die Dissertation hat weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen. Außerdem versichere ich, dass ich die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg befolgt habe.

Rebecca Horeis

Rebecca Horeis