

# Inhaltsverzeichnis

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

4.6	Die Probenjustiereinheit . . . . .	24
4.7	Intensitätsvariation . . . . .	26
4.8	Das Goniometer . . . . .	27
4.9	Die Freistrah-Durchflussmesszelle . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Grundlegende Parameterstudien</b>	<b>31</b>
5.1	SHG an Partikelgrenzflächen . . . . .	31
5.2	Konzentrationseinfluss . . . . .	34
5.2.1	Theoretische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit . .	34
5.2.2	Experimentelle Untersuchung . . . . .	36
5.2.3	Bestimmung der linearen Extinktionskoeffizienten . . . . .	36
5.2.4	Berechnung der Extinktionskoeffizienten . . . . .	37
5.2.5	Vergleich von Theorie und Experiment . . . . .	38
5.2.6	Bestimmung der optimalen Konzentration . . . . .	42
5.2.7	Einfluss der Küvetten Dicke . . . . .	43
5.2.8	Einfluss des Stoffsystems . . . . .	44
5.3	Untersuchung des Streulichtverhaltens . . . . .	45
5.3.1	Transmissionsminimum – Symmetriebetrachtung . . . . .	45
5.3.2	Theoretische Modelle . . . . .	47
5.3.3	Einfluss der Partikelgröße . . . . .	50
5.3.4	Einfluss der Partikelkonzentration . . . . .	51
5.3.5	Polarisationsabhängigkeit . . . . .	52
5.3.6	Einfluss der Küvettenform . . . . .	53
5.4	Einfluss der Probenpositionierung . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Adsorptionsmessungen</b>	<b>59</b>
6.1	Die Langmuir Isotherme . . . . .	60
6.2	Anwendbarkeit der SHG-Methode . . . . .	62
6.3	Wahl der Probenzelle . . . . .	64
6.3.1	Messungen in der Durchflussmesszelle . . . . .	65

6.3.2	Vergleich von Küvetten- und Durchflussmessungen . . . . .	68
6.4	Einfluss der Partikelkonzentration . . . . .	69
6.5	Wahl des Malachitgrüns . . . . .	72
6.6	Einfluss der Ionenkonzentration . . . . .	74
6.7	Einfluss des pH-Werts . . . . .	75
6.8	Temperatureinfluss . . . . .	77
6.9	Einfluss der Partikelgröße . . . . .	78
6.10	Übertragung der Methode auf andere Stoffsysteme . . . . .	81
6.10.1	Konkurrierende Adsorption als Alternative . . . . .	81
6.10.1.1	Theoretische Beschreibung . . . . .	82
6.10.1.2	Adsorption von Dapral auf Polystyrol . . . . .	83
6.10.2	Andere Stoffsysteme . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Potentialmessungen</b>	<b>87</b>
7.1	Partikeloberflächenladungen - Die diffuse Doppelschicht . . . . .	87
7.1.1	Verlauf des elektrostatischen Potentials . . . . .	87
7.1.2	Das Zetapotential . . . . .	89
7.1.3	Messmethoden des Zetapotentials . . . . .	89
7.2	Theoretische Beschreibung des Potentialverlaufs . . . . .	90
7.2.1	Die Poisson-Boltzmann Gleichung . . . . .	90
7.2.2	Das Gouy-Chapman Modell . . . . .	91
7.3	Potentialmessung mittels SHG . . . . .	92
7.4	Vorgehensweise bei der Potentialmessung . . . . .	95
7.4.1	Potentialmessungen in der Durchflussmesszelle . . . . .	96
7.4.2	Normierung der Messsignale . . . . .	97
7.5	Einfluss der Ionenzugabe auf das Potentialverhalten . . . . .	99
7.5.1	Einfluss der Coionen . . . . .	99
7.5.2	Einfluss der Gegenionen . . . . .	100
7.5.3	Zugabe einer Base . . . . .	103

7.5.4	Ionenzugabe bei unterschiedlichen pH-Werten . . . . .	105
7.5.5	Ionenverdrängung . . . . .	105
7.6	Unteres Partikelgrößenlimit bei der Potentialmessung . . . . .	107
7.7	Berücksichtigung der Partikelkonzentration . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Hyper-Rayleigh Streuung</b>	<b>111</b>
8.1	Grundlagen . . . . .	111
8.1.1	Die Entwicklung der Methode . . . . .	111
8.1.2	HRS Messungen im SHG-Aufbau . . . . .	112
8.1.3	Die Bestimmung von Hyperpolarisierbarkeiten . . . . .	113
8.1.3.1	Die externe Referenzmethode . . . . .	113
8.1.3.2	Die interne Referenzmethode . . . . .	114
8.1.3.3	Kristallviolett als Referenzsystem . . . . .	115
8.2	Messungen an mizellaren Strukturen . . . . .	116
8.2.1	Einfluss der Lösungsmittelpolarität - Konformationsänderungen	117
8.2.2	Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit . . . . .	120
8.2.3	Solubilisierung - Beobachtung des Phasentransfers . . . . .	121
8.3	HRS an Nanopartikeln . . . . .	124
8.3.1	Untersuchung von Goldpartikeln . . . . .	125
8.3.1.1	Goldpartikelsynthese . . . . .	125
8.3.1.2	Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit . . . . .	126
8.3.1.3	Pyridin induzierte Agglomeration . . . . .	127
8.3.1.4	Formeinfluss bei Goldstäbchen - Reifungsvorgänge .	131
8.3.2	Untersuchung von Zinkoxidpartikeln . . . . .	134
8.3.2.1	Zinkoxidsynthese in alkoholischen Lösemitteln . . .	134
8.3.2.2	Größenabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit . . .	135
8.3.2.3	Charakterisierung der Partikelfällung . . . . .	137
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung / Summary</b>	<b>143</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>

<b>Nomenklatur</b>	<b>159</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>165</b>
A.1 Schaltplan einer Photonenzeheinheit . . . . .	165
A.2 Malachitgrün . . . . .	166
A.3 Kristallklassen und Inversionssymmetrie . . . . .	167
A.4 Ergebnisse der Adsorptionsmessungen . . . . .	168
A.5 Gleichung der Farbstoffbedeckung bei Verdrängungsadsorptionen . . .	169
A.6 Numerische Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung . . . . .	170
A.7 Berechnungen des Potential- und des SHG-Verlaufs . . . . .	173
A.8 HRS-Messwerte der Goldstäbchen . . . . .	174