

Inhaltsverzeichnis

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

4.6	Die Probenjustiereinheit	24
4.7	Intensitätsvariation	26
4.8	Das Goniometer	27
4.9	Die Freistrahl-Durchflussmesszelle	27
5	Grundlegende Parameterstudien	31
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 Küvettendicke	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
6	Adsorptionsmessungen	59
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
7	Potentialmessungen	87
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
8	Hyper-Rayleigh Streuung	111
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 Mizellen 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
9	Zusammenfassung / Summary	143
Literaturverzeichnis		147

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