

Simultane Bestimmung spektraler Eigenschaften und Größen von multiplen Partikeln in Lösung mit Subnanometer-Auflösung

Engin Karabudak, Emre Brookes, Vladimir Lesnyak, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller, Johannes Walter, Doris Segets, Wolfgang Peukert, Wendel Wohlleben, Borries Demeler* und Helmut Cölfen*

Abstract: Wir berichten über eine Weiterentwicklung auf Grundlage der analytischen Ultrazentrifugation, durch welche Partikelgrößen direkt in Lösung mit Sub-nm-Auflösung charakterisiert werden können. Erreicht wird diese Auflösung durch die simultane Messung von UV/Vis-Spektren, während die einzelnen Komponenten der Mischung hydrodynamisch aufgetrennt werden. Durch die Aufrüstung der analytischen Ultrazentrifuge mit einem neuartigen Multiwellenlängendetektor wird der traditionellen hydrodynamischen Charakterisierung eine weitere spektrale Dimension hinzugefügt, was den Informationsgehalt vervielfacht. Die Leistungsfähigkeit der Messmethode wird durch die Charakterisierung von CdTe-Nanopartikeln verdeutlicht, wobei keine Aufreinigung und Fraktionierung der Nanopartikeln in einzelne, scheinbar monodisperse Fraktionen erforderlich ist. Durch unsere Untersuchungen konnten wir zum ersten Mal die reinen spektralen Eigenschaften und Bandlücken von diskreten CdTe-Nanopartikelspezies in einer Mischung messen.

Viele kleine Nanopartikeln weisen größenabhängige optische Eigenschaften aufgrund von Effekten wie dem „Quanten-Confinement“^[1] oder der Oberflächenplasmonenresonanz^[2] auf. Dadurch sind sie vielversprechende Kandidaten für zahlreiche optische, (opto)elektronische, diagnostische und chemische oder biomedizinische Anwendungen, da sich Partikeleigenschaften gezielt steuern lassen, um die physikalische oder chemische Leistungsfähigkeit zu optimieren.^[3] Dabei muss die Größe, Form, molare Masse und Zusammensetzung dieser Nanopartikeln exakt bestimmt werden, um ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zu verstehen. Bisher war kein experimentelles Messverfahren in

der Lage, diese essenziellen Eigenschaften umfassend und genau für polydisperse Nanopartikeln direkt in Lösung zu charakterisieren. Hier zeigen wir nun, dass die analytische Ultrazentrifuge (AUZ) mit Multiwellenlängendetektor (MWL) in Verbindung mit einer zweidimensionalen Spektrenanalyse (2DSA) dazu genutzt werden kann, kolloidale CdTe-Quantenpunkte („quantum dots“, QDs) mit einer Auflösung im Ångström-Bereich und zugleich unerreichter statistischer Signifikanz zu analysieren. Das 30-minütige Experiment, das nur wenige Mikrogramm an Probe benötigte, lieferte die Größe, Anisotropie, molare Masse und die anteiligen Konzentrationen von 24 deutlich voneinander unterscheidbaren CdTe-QD-Spezies, die in einer polydispersen Mischung vorlagen. Die MWL-AUZ ermöglichte es uns weiterhin, die Absorptionsspektren und Bandlücken für die sieben kleinsten, monodispersen in der Mischung enthaltenen Spezies zu bestimmen. Dies erlaubt die unmittelbare Ermittlung der größenabhängigen Bandlücke mittels eines einzigen Experiments. Dieses Beispiel zeigt, dass unsere Methode ein allgemeingültiges und zuverlässiges Verfahren zur simultanen, hochauflösenden hydrodynamischen und spektralen Charakterisierung von all jenen Mischungen ist, die bezüglich Größe und spektraler Eigenschaft verteilt sind. Dies trifft auf zahlreiche Stoffsysteme zu und ist bei weitem nicht auf Nanomaterialien wie QDs, Metallnanopartikeln oder Kohlenstoffnanoröhren beschränkt.

Die AUZ ist eine klassische Methode der Kolloid- und Polymeranalytik. Sie ist insbesondere dafür geeignet, die Größe von Partikeln in Lösung mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.^[4,5] Während eines AUZ-Experiments werden die Partikeln in einem Zentrifugalfeld aufgrund ihrer unter-

[*] Assist. Prof. E. Karabudak, Prof. Dr. H. Cölfen
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kolloidchemie, Forschungscampus Golm
Am Mühlenberg, 14424 Potsdam (Deutschland)
Assist. Prof. E. Karabudak
Izmir Institute of Technology, Chemistry Department
35430 Izmir (Türkei)
Dr. E. Brookes, Assoc. Prof. B. Demeler
University of Texas Health Science Center at San Antonio
7703 Floyd Curl Drive, San Antonio, TX 78229-3901 (USA)
E-Mail: demeler@biochem.uthscsa.edu
Dr. V. Lesnyak, Prof. Dr. N. Gaponik, Prof. Dr. A. Eychmüller
Physikalische Chemie, TU Dresden
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Deutschland)

J. Walter, Dr. D. Segets, Prof. W. Peukert
Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Cauerstraße 4, 91058 Erlangen (Deutschland)
und
Interdisziplinäres Zentrum für Funktionale Partikelsysteme (FPS),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Haberstr. 9a, 91058 Erlangen (Deutschland)
Dr. W. Wohlleben
BASF SE, GKC/O – G201, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Prof. Dr. H. Cölfen
Derzeitige Adresse:
Universität Konstanz, Physikalische Chemie
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: helmut.coelfen@uni-konstanz.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603844> zu finden.

schiedlichen Größe, Masse, Dichte und Reibungseigenschaften hydrodynamisch getrennt. Der Sedimentationsprozess wird über unterschiedliche Detektoren, wie Absorptions-, Interferenz- oder Fluoreszenzoptiken erfasst. Die gewonnenen Sedimentationsverläufe werden anschließend ausgewertet, um die Partikelgrößenverteilungen (PGVen) zu bestimmen. So gab es Bestrebungen, die größenabhängigen spektralen Eigenschaften von QDs über Fraktionierung aus Nanopartikelmischungen mithilfe eines konventionellen Einzelwellenlängendetektors in der AUZ zu bestimmen.^[6,7] Jedoch waren diese Messungen aufgrund der ausgeprägten Änderung der spektralen Eigenschaften für nur geringfügig unterschiedlich große QD-Spezies in Hinblick auf Auflösung und Qualität stark eingeschränkt. Durchbrüche in der Hardware- und Softwareentwicklung für die AUZ waren letztlich erforderlich, um dieses Forschungsfeld voranzubringen. So konnte vor kurzem die Auflösung von AUZ-Experimenten durch neue leistungsfähige Methoden zur Datenauswertung signifikant gesteigert werden.^[8–10] Dies hatte zur Folge, dass Größen- und Formverteilungen verschiedenster Nanopartikeln mit hoher Auflösung gezeigt werden konnten.^[11,12] Allerdings war eine Korrelation zwischen Größe und optischer Eigenschaft bedingt durch die Einzelwellenlängendetektion in der AUZ weiterhin nicht möglich. Um diese Einschränkung zu überwinden und die Möglichkeiten einer Messung zu

erweitern, haben wir einen einzigartigen Multiwellenlängendetektor für die AUZ entwickelt.^[13–15] Dieser Detektor ermöglicht die Bestimmung von Sedimentationsprofilen zusammen mit einem vollständigen Spektrum an jeder radialen Position. Bei den konventionellen Geräten ist dies nur für jeweils eine einzige Wellenlänge möglich. Bereits die Rohdaten des MWL-Detektors enthalten wichtige Informationen.^[15–17] Vor kurzem wurde die MWL-AUZ durch eine neue Datenerfassungssoftware und einen optimierten Detektoraufbau weiter verbessert.^[18] Um jedoch das volle Potenzial des MWL-Detektors zu nutzen und die Eigenschaften von einzelnen Komponenten in komplexen Mischungen qualitativ und quantitativ zu bestimmen, wurde diese Technik mit den fortgeschrittenen Auswertemöglichkeiten der 2DSA verknüpft.^[10]

Ausgehend von einer heterogenen Mischung ermöglicht die 2DSA Zugang zu den dispersen Eigenschaften einzelner Spezies. Dies umfasst die Formanisotropien, molare Massen (vorausgesetzt, dass Partikeldichte und Solvatisierungsgrad bekannt sind), hydrodynamische Größen, Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten sowie die anteiligen Konzentrationen der zugrundeliegenden Spezies. Die 2DSA ermöglicht somit eine hochauflösende hydrodynamische Analyse der MWL-Daten bei gleichzeitiger Bestimmung der optischen Eigenschaften jeder einzelnen Spezies.

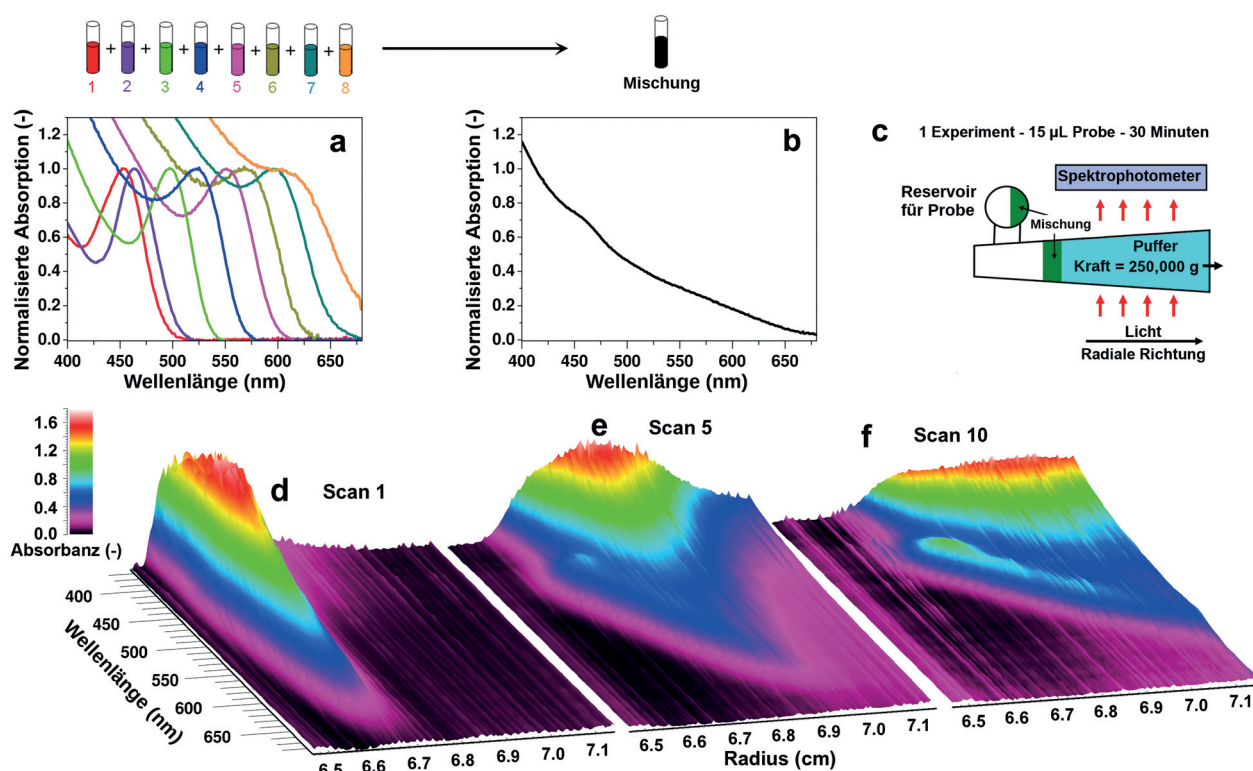


Abbildung 1. a) Acht verschiedene CdTe-QD-Kolloide wurden synthetisiert und deren zugehörige Absorptionsspektren gemessen. b) Die Partikelfraktionierungen wurden miteinander vermischt und das überlagerte Absorptionsspektrum bestimmt. c) 15 μL dieser Mischung wurden für ein Bandensedimentationsexperiment verwendet, bei welchem 20 Sedimentationsverläufe mittels des MWL-Detektors aufgenommen wurden (drei Verläufe vom Anfang, der Mitte und dem Ende des Experiments sind in (d–f) dargestellt). Eine Rotverschiebung der Absorption mit zunehmender Partikelgröße ist in den experimentellen Daten eindeutig erkennbar, wobei die Sedimentationsfront an zunehmend höheren radialen Positionen (entspricht größeren Partikeln mit schnelleren Sedimentationsgeschwindigkeiten) und längeren Wellenlängen zu finden ist. Eine Filmsequenz („Sedimentation Movie“) des Experiments ist den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

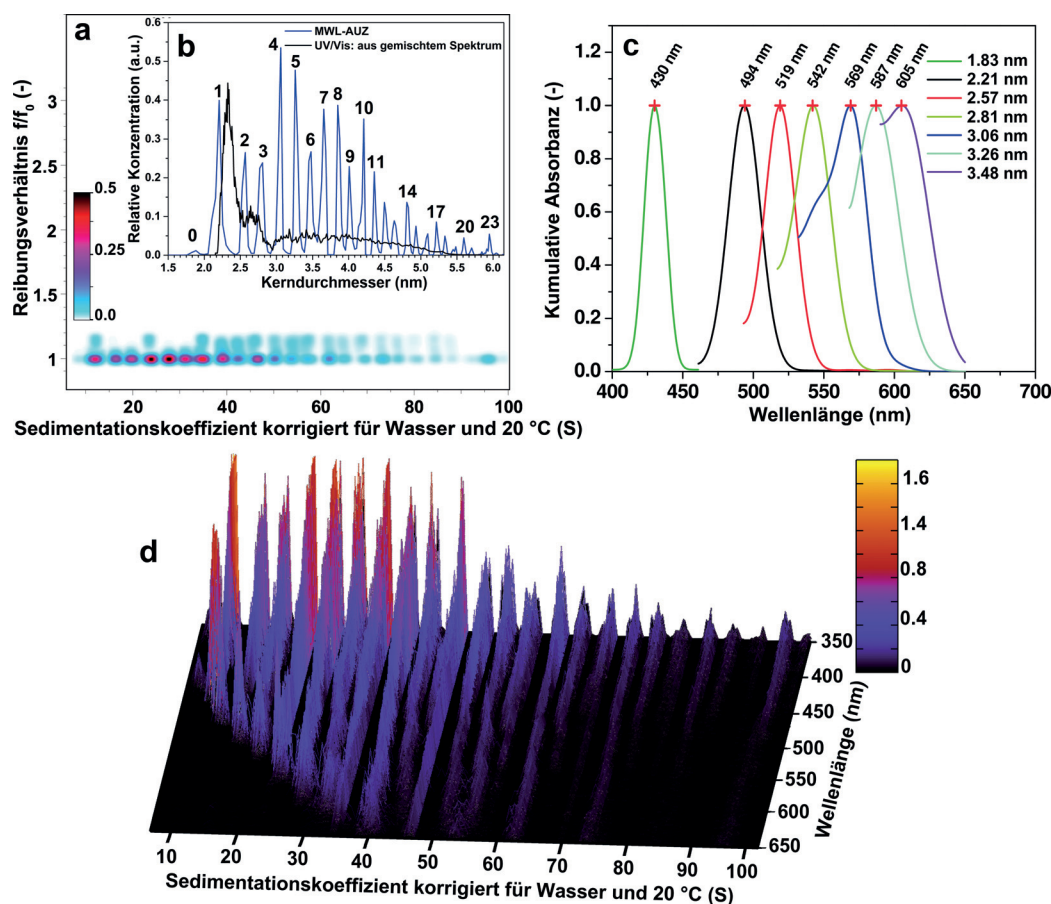


Abbildung 2. a) Ergebnis der 2DSA für die CdTe Nanopartikelmischung aus Abbildung 1 integriert über alle Wellenlängen. Dunklere Farben zeigen höhere Konzentrationen. Ein Reibungsverhältnis von 1.0 deutet auf eine sphärische Form der Partikeln hin. b) Aus den Sedimentationskoeffizienten bestimmte PGV (ohne Liganden- und Solvatationshülle) gewonnen aus den Daten in (a). Daneben ist die Kernpartikelgrößenverteilung dargestellt, die über eine Entfaltung des in Abbildung 1 b gezeigten Absorptionsspektrums der Mischung gewonnen wurde. Jeder Peak zeigt die integrierte Konzentration über alle Wellenlängen. Jede Spezies ist mit einer Nummer versehen, wobei die nullte Spezies den magischen Cluster darstellt. c) 1s-1s-Übergangsmaxima der Absorptionsspektren und zugehörige CdTe-Kerndurchmesser (Legende auf der rechten Seite) der sieben kleinsten Spezies, die während des AUZ-Experiments isoliert wurden. d) Anteilige Konzentrationen jeder Spezies, dargestellt in optischer Dichte als Funktion des Sedimentationskoeffizienten und der Wellenlänge. Die 2DSA zeigte eine klare und konsistente Grundlinienseparation der 24 einzelnen Spezies für alle Wellenlängen (siehe Filmsequenz „2DSA movie“ in den Hintergrundinformationen).

Während der QD-Synthese wurden acht CdTe-Fractionen zu geeigneten Zeitpunkten entnommen und die zugehörigen Absorptionsspektren gemessen. Anschließend wurden die Fractionen miteinander vermischt und in einem Bandensedimentationsexperiment in der AUZ mit einem eigens angefertigten MWL-Detektor untersucht.^[13,14,18] In einem Zeitraum von 36 Minuten wurden 20 Profile in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 650 nm bei 50000 Umin⁻¹ und 25 °C aufgenommen. Diese acht vergleichsweise eng verteilten Fractionen lieferten als Mischung eine breite PGV. Abbildung 1 und Abbildung SI-1 zeigen das experimentelle Design, ein Beispiel für die Rohdaten eines MWL-Experiments sowie die Auswertemethode.

Die erhaltenen Sedimentationsdaten wurden mithilfe der 2DSA ausgewertet, die für den MWL-Detektor entsprechend angepasst wurde. Für jede der identifizierten CdTe-Spezies wurden der Kerndurchmesser, die molare Masse und das zugehörige Spektrum ermittelt. Die Ergebnisse der Datenanalyse sind in Abbildung 2 dargestellt. Das mittels der 2DSA

für alle Spezies bestimmte Reibungsverhältnis lässt eine sphärische Partikelform erwarten (Abbildung 2 a), was mit den Ergebnissen der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) übereinstimmt (Abbildung SI-2). Die hydrodynamische Auftrennung lieferte 24 Spezies (Abbildung 2 b und Tabelle SI-1 für die numerischen Daten) für eine Mischung, die eigentlich nur acht Spezies erwarten ließ. Kleinere (< 4 nm), über die AUZ und 2DSA isolierte, Spezies zeigten wohldefinierte Absorptionsspektren (Abbildung 2 c) mit einer deutlich erkennbaren Rotverschiebung mit zunehmender Partikelgröße (Abbildung 2 d).

Die in Abbildung 2 c dargestellten Absorptionsprofile sind bemerkenswert schmalbandig mit einem bisher nie beobachteten geringen Absorptionskoeffizienten oberhalb des Bandlückenübergangs (besonders gut aufgelöst für die beiden kleinsten Spezies). Außerdem waren die über 2DSA unabhängig voneinander bestimmten Partikelgrößen konsistent für alle Wellenlängen in einem Spektralbereich von 350 nm bis 650 nm. Die Integration über alle Spezies und Wellen-

längen lieferte wiederum das Absorptionsspektrum der Ausgangsprobe. Dies zeigt, dass die 2DSA ein robustes Verfahren zur Bestimmung von Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten von Nanopartikeln mittels AUZ-Experimenten darstellt. Die über die hydrodynamischen Rechnungen erhaltenen Partikelgrößen sind hochaufgelöst und lieferten eine Grundlinienauflösung von etwa 1 Å für die kleinste und etwa 4 Å für die größte detektierte Spezies (Abbildung 2b). Diese Berechnungen berücksichtigen, dass sich die Dichte der stabilisierten Nanopartikeln mit größeren CdTe-Kerndurchmessern sukzessive der Dichte des Bulkmaterials annähert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigendem Partikeldurchmesser der Einfluss der Hülle, die sich hauptsächlich aus einem solvatisierten Mercaptoessigsäurestabilisator und dem angebundenem Lösungsmittel zusammensetzt, stetig abnimmt (Abbildung SI-3 und Methoden-Kapitel in den Hintergrundinformationen).^[19] An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass Änderungen in der Hüllenmorphologie (Dicke, Dichte) die Auflösung hinsichtlich der ermittelten Kerndurchmesser beeinflussen können. Über Rechnungen konnte jedoch nachgewiesen werden, dass eine Variation der Hüllendicke von 50% eine Änderung im berechneten Kerndurchmesser von nicht mehr als 1 Å nach sich zieht. Folglich hängt die Auflösung nicht in signifikantem Maße von Inhomogenitäten in der Hülle ab. Weitere Informationen zu diesen Fehlerrechnungen können Abbildung SI-4 entnommen werden.

Der Partikelgrößenbereich und die Massenerhaltung wurden des Weiteren unabhängig von der AUZ bestätigt. UV/Vis-Spektren der einzelnen Fraktionen (Abbildung 1a) wurden dafür nach Segets et al.^[20] (Methoden-Kapitel in den Hintergrundinformationen) entfaltet, um daraus die PGV zu bestimmen. Diese Verteilungen wurden anschließend anhand ihrer bekannten relativen Konzentrationen gewichtet. Der erhaltene Datensatz zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit der Verteilung, die aus dem Absorptionsspektrum der Mischung in Abbildung 1b gewonnenen wurde (Abbildung 3).

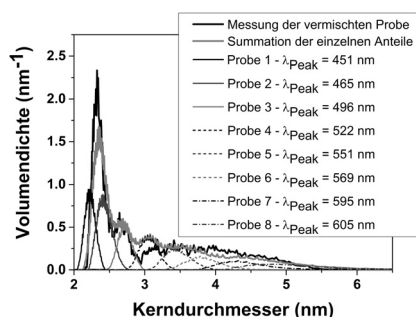


Abbildung 3. PGV, bestimmt über das Absorptionsspektrum der Mischung (siehe Abbildung 1b) zusammen mit den PGVen der isolierten Fraktionen: 1 (Peak bei 451 nm), 2 (Peak bei 465 nm), 3 (Peak bei 496 nm), 4 (Peak bei 522 nm), 5 (Peak bei 551 nm), 6 (Peak bei 569 nm), 7 (Peak bei 595 nm) und 8 (Peak bei 605 nm) (siehe Abbildung 1a). Die PGVen wurden über ihren relativen Massenanteil in der Mischung, wie in Tabelle SI-2 angegeben, gewichtet. Die graue Linie zeigt die Summation der Anteile 1–8 und bestätigt die annähernd geschlossene Massenbilanz.

Die UV/Vis-Analyse bestätigt zudem den aus der AUZ erhaltenen Partikelgrößenbereich. Obwohl die Auflösung der UV/Vis-Methode erwartungsgemäß deutlich geringer ist (Abbildung 2b),^[28] konnte hierüber das bei der AUZ-Auswertung angewendete Dichtemodell validiert werden.

Für die sieben kleinsten über 2DSA bestimmten Nanopartikeln extrahierten wir zudem die Absorptionsmaxima der 1s-1s-Übergänge (Abbildung 4). Diese Werte wurden anschließend mit experimentellen^[22] und berechneten^[21,22] Literaturwerten verglichen. Unsere Daten beschreiben den theoretischen Verlauf der größenabhängigen Bandlückenenergie von CdTe deutlich besser als die mittels konventioneller TEM-Analyse bestimmten Werte.^[22] Eine Berechnung der mittleren Partikelgrößen aus den Rohspektren kann Größenunterschiede von weniger als 1 Å auflösen (Abbil-

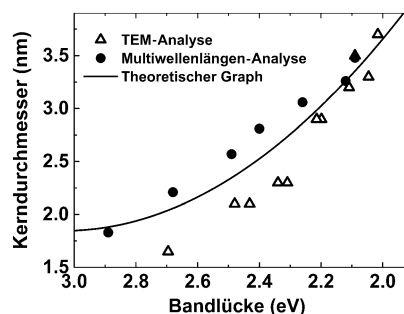


Abbildung 4. Korrelation zwischen Partikelgröße und Bandlücke wie sie über ein einziges MWL-AUZ-Experiment bestimmt wurde (gefüllte Kreise): Vergleich mit dem theoretischen Verlauf^[21] (durchgezogene Linie) und Ergebnissen aus TEM-Analysen (offene Dreiecke) für aufgereinigte Proben.^[22]

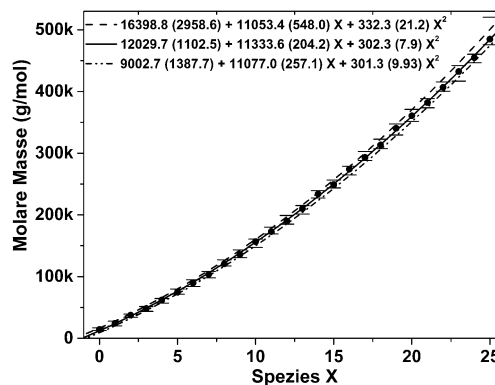


Abbildung 5. Molare Masse für jede Spezies, die mittels einer 2DSA-Monte-Carlo-Analyse mit 25 Iterationen identifiziert wurde. Mittlere Werte und das 95 % Konfidenzintervall stimmen sehr gut mit einem Polynom zweiter Ordnung überein und legen eine molare Masse von 12030 (+4370/–3027) g mol^{–1} für die kleinste Spezies nahe (Mitte: durchgezogene Linie, positives Konfidenzband: gestrichelte Linie, negatives Konfidenzband: gepunktete Linie; Formeln für das Polynom zweiter Ordnung inklusive Standardfehlern in Klammern sind im Graph dargestellt; 95 % Konfidenzintervallgrenzen für die einzelnen Messungen sind als horizontale Balken dargestellt). Die Anpassung lässt darauf schließen, dass der molare Massenunterschied zwischen den einzelnen Spezies wiederum der molaren Masse der kleinsten Spezies entspricht. Diese stimmt sehr gut mit der molaren Masse für den für CdTe vorhergesagten „magischen Cluster“ [Cd₅₄Te₃₂–(CH₃CH₂SH)₅₂]^{8–} mit einem Kerndurchmesser von 1,8 nm^[23] überein.

dung SI-5). Mittels eines einzigen MWL-AUZ-Experiments und einer einfachen Kern-Schale-Annahme können so nicht nur 1) quasi-monodisperse Fraktionen mit Å-Auflösung isoliert und 2) eindeutig mit deren optischen Eigenschaften verknüpft werden, sondern es werden auch 3) Materialeigenschaften zugänglich, ohne dass eine Kalibrierung gegen eine weitere Messmethode nötig ist.^[20] Insbesondere kann die Partikelgrößenabhängigkeit der optischen Bandlücke aus einem einzigen Experiment bestimmt werden.

Eine Umrechnung der über die 2DSA bestimmten Sedimentationskoeffizienten in molare Massen ist für jede der 24 diskreten Spezies in Abbildung 5 gezeigt (für Details siehe Tabelle SI-1).

Eine genauere Analyse zeigt, dass die molare Masse der kleinsten Spezies mit der für einen „magischen Cluster“ von CdTe erwarteten molaren Masse $[\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH})_{52}]^{8-}$ übereinstimmt.^[21–23] Um in einem weiteren Experiment die exzellente Auflösung der MWL-AUZ zu verdeutlichen, untersuchten wir eine einzelne „monodisperse“^[22,24,25] CdTe-Fraktion und fanden zwei zusätzliche diskrete Spezies (Abbildung SI-6), die wiederum den Spezies der zuvor diskutierten Mischung entsprechen. Unsere Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass aktuelle Syntheseverfahren nicht zur Herstellung wirklich monodisperser Partikeln geeignet sind. Daher sind bisher gezeigte UV/Vis-Spektren von CdTe-Nanopartikeln^[22,24,25] in Wirklichkeit stets eine Überlagerung der Spektren von mehreren Spezies (Abbildung SI-7). Tatsächlich kann das UV/Vis-Spektrum von jeder beliebigen CdTe-Probe erfolgreich in die Grundspektren von Abbildung 2c entfaltet werden,^[26] was wiederum die Konzentration der tatsächlich monodispersen Spezies in der Mischung liefert (Abbildung SI-8). MWL-AUZ ist die einzige Methode, die hierfür einen Zugang ermöglicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir eine Methode zur Analyse von Nanopartikeln entwickelt haben, die jedem anderen aktuell zur Verfügung stehenden Verfahren überlegen ist. Sie ermöglichte es uns, für polydisperse CdTe-Nanopartikeln – in einem einzigen Experiment – multimodale Größenverteilungen mit Ångström-Auflösung einschließlich der zugehörigen Absorptionsspektren direkt in der Lösung zu bestimmen. Daraus konnte wiederum die Korrelation für die partikelgrößenabhängige Bandlückenenergie abgeleitet werden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden sowohl über hydrodynamische als auch spektrale Messungen validiert. Die hier vorgestellte Methode ist auf jedes Nanopartikelsystem mit größenabhängigen optischen Eigenschaften übertragbar. Die statistische Signifikanz ist in der MWL-AUZ deutlich besser als bei zeitaufwendigen konventionellen TEM-Messungen, da eine größere Partikelanzahl (ca. 10^{10}) analysiert wird. Im TEM wird nur eine geringe Zahl an Partikeln betrachtet, wobei zudem Trocknungseffekte und Agglomerationsphänomene auftreten können. Die AUZ hat wenige Einschränkungen das Lösungsmittel betreffend, benötigt nur wenige µg an Probenmaterial und ist nicht auf eine Probenaufreinigung angewiesen. Sie ist insbesondere für Proben effektiv, die polydispers in ihren hydrodynamischen und spektralen Eigenschaften sind. Sie ist daher praktisch für jedes Partikelsystem in der Flüssigphase anwendbar, da tatsächliche Monodispersität weder über Synthesen noch über grö-

Benselektive Ausfällung zu erreichen ist. Unser neues Messkonzept wird von erheblichem Nutzen für die Charakterisierung von neuen Halbleiter- und Metallnanopartikeln sein. Diese können unmittelbar im Anschluss an ihre Synthese ohne vorherige Aufreinigung charakterisiert werden. Daneben kann die MWL-AUZ zu einem wichtigen Verfahren für die Aufklärung von Nukleations- und Wachstumsprozessen mit Ångström-Auflösung direkt in Lösung werden.^[27]

Danksagung

Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft sowie der BASF SE, Ludwigshafen, für ihre finanzielle Unterstützung in diesem Projekt. Die Entwicklung der Datenanalysemethoden wurde unterstützt von den National Institutes of Health, Förderprojekt RR022200 (B.D.) und NSF ACI-1339649 (B.D.). Supercomputer-Rechenzeit auf XSEDE Ressourcen am Texas Advanced Computing Center wurden zur Verfügung gestellt von der National Science Foundation, Förderprojekt TG-MCB070039N (B.D.). J.W. und W.P. danken für die finanzielle Unterstützung durch die DFG, Projekt PE 427/28-1, J.W., D.S. und W.P. danken dem Erlanger Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“.

Stichwörter: Analytische Methoden · Kolloide · Nanopartikel

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11770–11774
Angew. Chem. **2016**, 128, 11944–11949

- [1] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933–937.
- [2] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 257–264.
- [3] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 389–458.
- [4] H. Cölfen, T. Pauck, *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 175–180.
- [5] H. Cölfen, H. Schnablegger, A. Fischer, F. C. Jentoft, G. Weinberg, R. Schlogl, *Langmuir* **2002**, 18, 3500–3509.
- [6] H. Cölfen, T. Pauck, M. Antonietti in *Progress in Colloid and Polymer Science Analytical Ultracentrifugation IV*, Bd. 107, Steinkopff-Verlag, Heidelberg, **1997**, S. 136–147.
- [7] M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, R. Nesper, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1202–1208.
- [8] B. Demeler, N. Tich-Lam, G. E. Gorbet, V. Schirf, E. H. Brookes, P. Mulvaney, A. a. O. El-Ballouli, J. Pan, O. M. Bakr, A. K. Demeler, B. I. H. Uribe, N. Bhattarai, R. L. Whetten, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 7688–7695.
- [9] G. Gorbet, T. Devlin, B. I. H. Uribe, A. K. Demeler, Z. L. Lindsey, S. Ganji, S. Breton, L. Weise-Cross, E. M. Lafer, E. H. Brookes, B. Demeler, *Biophys. J.* **2014**, 106, 1741–1750.
- [10] E. Brookes, W. Cao, B. Demeler, *Eur. Biophys. J.* **2010**, 39, 405–414.
- [11] R. P. Carney, J. Y. Kim, H. F. Qian, R. C. Jin, H. Mehenni, F. Stellacci, O. M. Bakr, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 335.
- [12] K. Nontapot, V. Rastogi, J. A. Fagan, V. Reipa, *Nanotechnology* **2013**, 24, 155701.
- [13] S. K. Bhattacharyya, P. Maciejewska, L. Börger, M. Stadler, A. M. Gülsun, H. B. Cicek, H. Cölfen, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2006**, 131, 9–22.
- [14] H. M. Strauss, E. Karabudak, S. Bhattacharyya, A. Kretzschmar, W. Wohlleben, H. Cölfen, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 121–128.
- [15] J. Z. Pearson, F. Krause, D. Haffke, B. Demeler, K. Schilling, H. Cölfen, *Methods Enzymol.* **2015**, 562, 1–26.

- [16] E. Karabudak, W. Wohlleben, H. Cölfen, *Eur. Biophys. J.* **2010**, 39, 397–403.
- [17] C. Backes, E. Karabudak, C. D. Schmidt, F. Hauke, A. Hirsch, W. Wohlleben, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13176–13184.
- [18] J. Walter, K. Löhr, E. Karabudak, W. Reis, J. Mikhael, W. Peukert, W. Wohlleben, H. Cölfen, *ACS Nano* **2014**, 8, 8871–8886.
- [19] J. A. Jamison, K. M. Krueger, C. T. Yavuz, J. T. Mayo, D. LeCrone, J. J. Redden, V. L. Colvin, *ACS Nano* **2008**, 2, 311–319.
- [20] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, W. Peukert, *ACS Nano* **2009**, 3, 1703–1710; D. Segets, J. M. Lucas, R. N. Klupp Taylor, M. Scheele, H. Zheng, A. P. Alivisatos, W. Peukert, *ACS Nano* **2012**, 6, 9021–9032.
- [21] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. S. Su, A. Eychmüller, H. Weller, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, 100, 1772–1778.
- [22] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14628–14637.
- [23] J. Rockenberger, L. Troger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 7807–7815.
- [24] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706–8715.
- [25] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo, X. G. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2854–2860.
- [26] B. Demeler, G. Gorbet, *Analytical Ultracentrifugation Data Analysis with UltraScan-III, Ch. 8 in Analytical Ultracentrifugation: Instrumentation, Software, and Applications* (Hrsg: S. Uchiyama, W. F. S. T. Laue), Springer, Japan, **2016**, S. 119–143.
- [27] C. M. Völkle, D. Gebauer, H. Cölfen, *Faraday Discuss.* **2015**, 179, 59–77.
- [28] T. Schindler, J. Walter, W. Peukert, D. Segets, T. Unruh, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 15370–15380; T. Akdas, J. Walter, D. Segets, M. Distaso, B. Winter, B. Birajdar, E. Spiecker, W. Peukert, *Nanoscale* **2015**, 7, 18105–18118.

Eingegangen am 20. April 2016
Online veröffentlicht am 27. Juli 2016