

**Wärmeeintrag und Temperaturprofile an der
Oberfläche und in der Umgebung von
plasmonischen durch Nanosekunden-Laserpulse
geheizten Nanopartikeln und Nanoheteropartikeln**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von
Max Niemeyer, M. Sc.

2023

Referent: Prof. Dr.rer.nat. Dirk Dorfs
Korreferent: Prof. Dr.rer.nat. Denis Gebauer
Tag der Promotion: 17.07.2023

Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit behandelt Untersuchungen der Auswirkungen von Nanosekunden-Laserpulsen auf plasmonische Nanopartikel. Der Fokus liegt auf den Temperaturen, welche bei der direkten Anregung der beweglichen Ladungsträger der Partikel und durch die Wechselwirkungen mit den Gitteratomen innerhalb der Partikel erreicht werden können und darauf, wie stark und lange die Umgebung der Partikel aufgeheizt werden kann. Um dies zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt, die neue Erkenntnisse zur nanoskopischen Wärmeerzeugung liefern. Der Ergebnis- und Diskussionsabschnitt ist daher in drei Teile aufgeteilt. Im ersten Teil wird die Temperaturbestimmung an lasergeheizten Gold-Partikeln in Lösung verfolgt. Diese basiert auf der thermischen Zersetzung von Analyt-Molekülen, welche in der kolloidalen Suspension der Nanopartikel gelöst sind. Dazu wurden Farbstoffmoleküle unterschiedlicher Ladung verwendet. Deren Zersetzung ist mithilfe von Extinktionsspektroskopie quantifizierbar. Die Farbstoffe werden nicht direkt durch die Laserstrahlung angeregt und zersetzt, sondern dadurch, dass die Gold-Partikel plasmonisch geheizt werden. Es lässt sich aus der Veränderung der Farbstoffkonzentration eine Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung bestimmen, die sich mit der Variation der Laser-Energiedichte verändert. Über eine *ARRHENIUS*-ähnliche Auftragung wird ein möglicher Temperaturbereich, welcher an der Nanopartikeloberfläche erreicht wird, abgeschätzt. Dieser umfasst Temperaturen zwischen einigen hundert Kelvin und bis zu 10000 Kelvin und mehr. Untersuchungen der Partikel nach der Laserbestrahlung anhand von TEM-, DLS- und XPS-Messungen weisen nach, dass Temperaturen, die mindestens im Bereich des Schmelz- und Siedepunktes von Gold liegen, erreicht werden können. Der Verlust der Oberflächenliganden der Partikel ist schon bei geringen Laser-Energiedichten gegeben und führt zur Agglomeration der Partikel. Der zweite Teil verfolgt einen Ansatz anhand von Gold-Partikeln, welche innerhalb einer Matrix aus der metall-organischen Gerüstverbindung ZIF-8 eingekapselt sind. Die Partikel lassen sich innerhalb des Materials aufheizen. Dabei wird ZIF-8 um die Gold-Partikel zersetzt. Die Größenabhängigkeit des Radius der entstehenden Kavitäten wurde abhängig von der Laser-Energiedichte untersucht. TEM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikel bei ähnlichen Energiedichten wie bei den Experimenten mit den Farbstoffmolekülen in kleinere Partikel fragmentieren. Es lässt sich die Temperatur in der Umgebung der Partikel abschätzen. Der Abstand von der Partikeloberfläche, in dem ZIF-8 zersetzt wird, reicht von wenigen Nanometern bei Energiedichten kleiner als $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis zu 60 Nanometer bei $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Anhand des Volumens der Kavitäten in der ZIF-8 Matrix lässt sich die Stoffmenge an zersetztem Material abschätzen und die zur Zersetzung dieser Stoffmenge nötige Wärmemenge berechnen. Die *FOURIER*-Gleichung lässt sich verwenden, um die Temperaturen an der Partikeloberfläche für unterschiedliche Energiedichten zu ermitteln. Diese Temperaturen rangieren im Bereich zwischen einigen hundert bis mehreren tausend Kelvin. Bei größeren Energiedichten ist eine sprunghafte Zunahme auf bis zu mehrere 10.000 Kelvin beobachtbar. Experimente mit eingekapselten Hetero-Partikeln zeigen, dass Wärmemenge von einer plasmonisch geheizten Komponente des Hetero-Partikels auf die nicht geheizte Komponente übertragen wird. Diese reicht bei genügend hohen Energiedichten aus, um die nicht direkt durch den Laserpuls geheizte Komponente und Teile der ZIF-8 Matrix thermisch zu zersetzen.

Im dritten Teil werden die anhand der beiden Methoden zur Temperaturabschätzung auf Grundlage der *ARRHENIUS*-Gleichung und der *FOURIER*-Gleichung erhaltenen Temperaturbereiche verglichen. Die an den Partikeln beobachtbaren Morphologieveränderungen sind in beiden Systemen bei ähnlichen Laser-Energiedichten zu beobachten. Die Temperaturdaten werden verwendet, um anhand des *NEWTONS*chen Abkühlungsgesetzes zeitliche Temperaturprofile für die Abkühlungsprozesse zu ermitteln. Sehr kleine Partikel kühlen innerhalb mehrerer hundert Femtosekunden von mehreren tausend Kelvin auf Raumtemperatur ab, während große (etwa 100 nm) Partikel bis zu 600 Picosekunden und mehr benötigen. Die Daten beider Methoden werden miteinander verknüpft, um eine theoretische Abschätzung des Farbstoffumsatzes des Gold-Farbstoff Systems machen zu können. Der Vergleich der theoretisch und experimentell ermittelten Umsätze führt zu der Schlussfolgerung, dass sich ein Großteil der Farbstoffmoleküle während des Einflusses des Laserpulses nicht zersetzt. Die Moleküle werden wahrscheinlich durch temperaturinduzierte Kräfte oder Strömungen sehr schnell aus dem geheizten Gebiet entfernt und können sich nicht genug aufheizen, um zersetzt zu werden.

Abstract

This thesis deals with investigations of the effects of nanosecond laser pulses on plasmonic nanoparticles. The focus is set on the temperatures that can be reached during the direct excitation of the mobile charge carriers of the particles and through their interactions with the lattice atoms within the particles, and how strongly and how long the environment of the particles can be heated. In order to investigate these questions, two different approaches were followed, which provide new insights into nanoscopic heat generation. The results and discussion section is divided into three parts. In the first part, an approach to temperature determination on laser-heated gold particles in solution is pursued. This is based on the thermal decomposition of analyte molecules dissolved in the colloidal suspension of the nanoparticles. Dye molecules with different charges were used for this purpose. Their decomposition can be quantified with the help of extinction spectroscopy. The dyes are not directly excited and decomposed by the laser radiation, but by the plasmonic heating of the gold particles. From the change in the dye concentration, a reaction rate of the decomposition can be determined, which changes with the variation of the laser energy density. Using an *ARRHENIUS*-like plot of the energy density and the reaction velocity, a possible temperature range that is reached at the nanoparticle surface is estimated. This includes temperatures between a few hundred Kelvin up to 10000 Kelvin and more. Investigations of the particles after laser irradiation using TEM, DLS and XPS measurements show that temperatures at least in the range of the melting and boiling points of gold can be reached. The loss of the surface ligands of the particles is already given at low laser energy densities and leads to agglomeration of the particles. The second part follows an approach using gold particles encapsulated within a matrix of the metal-organic framework compound ZIF-8. The particles can be heated within the material. In the process, ZIF-8 is decomposed around the gold particles. The size dependence of the radius of the resulting cavities was investigated as a function of the laser energy density. TEM images show that the particles fragment into smaller particles at similar energy densities as in the experiments with the dye molecules. The temperature in the vicinity of the particles can be estimated. The distance from the particle surface at which ZIF-8 decomposes ranges from a few nanometres at energy densities less than $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ to 60 nanometres at $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Based on the volume of the cavities in the ZIF-8 matrix, the amount of decomposed material can be estimated and the amount of heat required to decompose this amount of material can be calculated. The *FOURIER*-equation can be used to determine the temperatures at the particle surface for different energy densities. These temperatures range from a few hundred to several thousand Kelvin. At higher energy densities, a sudden increase up to several 10,000 Kelvin can be observed. Experiments with encapsulated hetero-particles show that heat is transferred from a plasmonically heated component of the hetero-particle to the non-heated component. At sufficiently high energy densities, this is sufficient to thermally decompose the component not directly heated by the laser pulse and parts of the ZIF-8 matrix. In the third part, the temperature ranges obtained using the two methods for temperature estimation based on the *ARRHENIUS* equation and the *FOURIER* equation are compared. The morphology changes observable on the particles are observed in both systems at similar laser energy densities. The temperature data are used to determine temporal temperature profiles for the cooling processes using *NEWTONS* law of cooling. Very small particles cool from several thousand Kelvin to room temperature within several hundred femtoseconds, while large (about 100 nm) particles take up to 600 picoseconds or more. The data from both methods are combined to make a theoretical estimate of the dye turnover of the gold-dye system. The comparison of the theoretically and experimentally determined turnovers leads to the conclusion that a large part of the dye molecules do not decompose during the influence of the laser pulse. The molecules are probably removed from the heated area very quickly by temperature-induced forces or currents and cannot heat up enough to be decomposed.

Zitat

“You build little worlds, little stories, little shells around your minds, and that keeps infinity at bay and allows you to wake up in the morning without screaming.”

- TERRY PRATCHETT * 1948 + 2014

Danksagung

Niemand ist allein, wir alle sind miteinander verbunden und wir beeinflussen uns gegenseitig tagtäglich in unserem Sein und Tun. Somit ist dieses Werk nicht die Arbeit einer einzelnen Person, sondern ein Gemeinschaftsprojekt von vielen unterschiedlichen und wunderbaren Menschen, denen ich hier danken möchte.

Zuerst gilt ein ganz besonderer Dank meinem Betreuer, Förderer und Forderer Prof. Dr. Dirk Dorfs. Dirk hat mich sehr freundlich und unkompliziert in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen und mir diese einmalige Gelegenheit gegeben, über dieses spannende und komplexe Thema zu promovieren. In dieser schwierigen Zeit voller Veränderungen und Herausforderungen hat er mich stets mit viel Geduld, hohem Anspruch und Enthusiasmus und einem unerschütterlichen Glauben an mich begleitet und angeleitet. Danke!

Im Weiteren möchte ich den Arbeitsgruppenleiterinnen und Arbeitsgruppenleitern danken, die das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglicht haben. Frau Prof. Dr. Nadja Bigall, Frau Dr. Jannika Lauth und Herrn Prof. Dr. Armin Feldhoff danke ich für die Bereitstellung von Laboren und Geräten, den helfenden Beiträgen in den Arbeitsgruppen-Meetings und der stets freundlichen und produktiven Zusammenarbeit der Arbeitskreise. Prof. Dr. Carsten Reinhard möchte ich für die Hilfe bei den ersten Gehversuche im Umgang mit dem Laser danken. Den Professoren Prof. Dr. Franz Renz und Prof. Dr. Denis Gebauer danke ich für die bereitwillige und unkomplizierte Zusage, die Arbeit zu bewerten und das Prüferkollegium zu bilden.

Bei der Arbeit am Institut und auch häufig danach sind mir sämtliche Mitglieder der Arbeitskreise Dorfs und Bigall und die Belegschaft der PCI und des LNQEs sehr ans Herz gewachsen. Wir haben viele schöne Momente zusammen erlebt und gute Arbeit geleistet. Allen voran danke ich hiermit Franzi, Dawid, Pascal, Björn, Jan, Lars und Mandy für die immer weiterhelfenden und spannenden wissenschaftlichen Diskussionen und Tipps ebenso für die unzähligen schönen Quizabende, Konzerte, Festivalbesuche, Grill-Sessions und Feierabendbiere, die mir sehr viel Spaß gemacht und mich motiviert haben. Nicht minder bedanken möchte ich mich auch bei meinen direkten Sitznachbarn und Arbeitskreisgenossen Daniel, Patrick (hier auch danke für das Korrekturlesen), Rasmus und in frühen Tagen auch Dominik und Torben und der restlichen LNQE-Belegschaft Marina, Denis, Anja und Hadir und den weiteren Mitgliedern des AK Bigall, Caro, Lauth und Feldhoff, mit denen ich viele lustige und produktive Tage im Labor bei guter Musik und in der Mensa bei gutem Essen verbringen durfte und die mich immer freundlich und tatkräftig unterstützt haben. Besonderer Dank gilt auch den Studenten, die ich in meiner Zeit betreuen durfte und die mich mindestens genauso viel gelehrt haben wie ich sie. Carmen Rauls, Maximilian Kilic und Jonathan Henniges. Danke für eure fleißige Arbeit und danke, dass ich euch betreuen durfte.

Die herausfordernde Aufgabe, das Laserlabor einzurichten, hätte ich niemals ohne die tatkräftige Hilfe der technischen und verwaltenden Mitarbeiter des PCI bewältigen können. Hier allen voran ist der Werkstatt (Peter Mühr, Martin Köhler und Jan Kuckuck) für die zahlreichen Umbauten, Installationen und den Aufbau des optischen Tisches zu danken. Den Sekretärinnen Yvonne Gabbey und Kerstin Battermann danke ich für ihre Unterstützung im bürokratischen Dschungel der Universität und für alle organisatorischen Hilfen. Nicht minder sei hier auch Frau Kerstin Janze bedankt, für ihre Tatkraft bei der Beschaffung von Chemikalien, Gebrauchsgütern und Instrumenten und der Instandhaltung unserer Labore.

Abseits der Arbeitsgruppe möchte ich auch meinen vielen Freunden aus dem Studium, der Schulzeit und drumherum danken. Ihr alle habt mir immer Halt gegeben und mich stets unterstützt! Danke an die Biberrotte. Danke meinen Freunden aus dem Abi-Jahrgang der IGS Mühlenberg. Danke an meine Freunde aus dem Physik-Studium. Danke an meine Festivalgruppe vom Rockharz-Festival. Danke an den Fachrat TNT-NaWi. Danke an die Subgroup Automatisierung und danke an meine Freunde in Leipzig.

Zu guter Letzt gilt der Dank meinen Eltern Hans-Jürgen und Bettina und meiner Schwester Laura, die mich stets auf meinem gesamten Weg bis hierher begleitet, unterstützt, gefördert und mich immer wieder aufgebaut haben, wenn ich verzweifelt oder niedergeschlagen war. Und die nie an dem gezweifelt haben, was ich mir zum Ziel gemacht habe und immer hinter mir standen. Ihr seid die Besten!

DANKE EUCH ALLEN! KEEP ON ROCKING!

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	2
Zitat	3
Danksagung	4
Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung und Motivation	10
2 Theorie	12
2.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz in Nanopartikeln	12
2.1.1 Bewegliche Ladungen im Festkörper (Elektronengas)	12
2.1.2 Ladungsträgeroszillation (Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell und Maxwell Gleichungen)	13
2.1.3 Quasi-Statistische Näherung und Dielektrische Funktionen Metallischer Sphärischer Partikel	17
2.1.4 Die Mie-Theorie (dynamisches Regime)	19
2.1.5 Dämpfung und Lebensdauer der Oszillationen	21
2.1.6 Einflussgrößen und Auswirkung auf die LOPR	23
2.2 Plasmonisches Laserheizen	27
2.2.1 Heizprozess in Halbleitern und Isolatoren, Unterschiede zum plasmonischen Heizen	27
2.2.2 Elektronische und Thermische Relaxationsprozesse in plasmonischen Materialien	29
2.2.3 Wärmetransfer (Fourier-Gleichung und Zwei-Temperatur-Modelle)	39
2.2.4 Newtonsches Abkühlungsgesetz	43
2.2.5 Einfluss der Pulslänge auf das thermische Verhalten und Bezug zum Ergebnis- und Diskussionsteil	46
2.3 Lasergrundlagen	46
2.3.1 Laser-Prinzip	46
2.3.2 Gepulste Laser	48
2.4 Kinetik: Grundlagen und Einfluss der Temperatur	50
2.5 Arrhenius-Gleichung	52
2.5.1 Kissinger Methode	54
2.5.2 Temperaturabhängigkeit von kinetischen Parametern (Non-Arrhenius Kinetik)	56
3 Material	58
3.1 Laseraufbau	58
3.1.1 Steuersoftware	59
3.2 Chemikalienliste	60
4 Methoden	60
4.1 Synthesen	60
4.1.1 Nanopartikel	60
4.1.2 Hetero-Nanopartikel	62
4.1.3 Komposit-Partikel	63
4.2 Experimentelle Methoden und Probenpräparation	65
4.2.1 Laser-Bestrahlungsexperimente:	65
4.2.2 TG- und DDK-Messungen:	66
4.2.3 Proben-Präparation von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Proben: .	66
4.2.4 Messungen mit UV-Vis Spektroskopie	67
4.2.5 Messungen mit Dynamischer Licht-Streuung (DLS)	67
4.2.6 Röntgendiffraktometrie (XRD) Messungen:	67
4.2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen:	68

5	Ergebnisse und Diskussion	68
5.1	Teil I: Zersetzung von Anionischen und Kationischen Farbstoffen an Gold-Partikeln . .	68
5.1.1	Überblick	68
5.1.2	Konzeption der Experimente	69
5.1.3	Charakterisierung der Gold-Partikel	70
5.1.4	Einflüsse von Zeta-Potential und pH-Wertes auf das Partikel-Farbstoff System	75
5.1.5	Einfluss der Laser-Bestrahlung auf die Partikelmorphologie und Farbstoffumsatz in den Partikel-Farbstoff Mischungen	79
5.1.6	Analytik mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	83
5.1.7	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Farbstoff-Umsetzung bei Be- strahlung	88
5.1.8	Theoretische Abschätzung des Farbstoffumsatzes	89
5.1.9	Einfluss der Partikel- und Farbstoffkonzentration auf die Umsatzrate	93
5.1.10	Einfluss der Puls-Anzahl auf die Farbstoff-Umsetzung	96
5.1.11	Einfluss der Laser-Energiedichte	98
5.1.12	Einfluss der Partikelgröße auf die Farbstoff-Umsatzrate bei Bestrahlung	108
5.1.13	Experimente mit unterschiedlich großen Partikeln bei vergrößerter Bestrahlungs- fläche	113
5.1.14	Einfluss der Partikelgröße	120
5.1.15	Einfluss der Strahlgröße - Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei 6 mm und 1,8 cm Strahldurchmesser	123
5.1.16	Temperaturbestimmung anhand der Arrhenius-Gleichung	124
5.1.17	Bestimmung der Aktivierungsenergie der Farbstoff-Zersetzungsreaktion	125
5.1.18	Temperaturabschätzung	128
5.1.19	Zusammenfassung (Teil I)	136
5.2	Teil II: Einkapselung und Bestrahlung von Plasmonischen Partikeln in einer ZIF-8 Matrix	139
5.2.1	Überblick	139
5.2.2	Grundlegende Konzeption der Experimente	139
5.2.3	Referenzexperimente mit ZIF-8 Partikeln	142
5.2.4	Einkapselung und Bestrahlung von Gold und Gold-Zinkoxid Partikeln	143
5.2.5	Weitergehende Analyse der Komposit-Partikel vor und nach Bestrahlung	146
5.2.6	Einfluss der Energiedichte bei Laser Bestrahlung auf die Wärmeentwicklung und die Zersetzung der ZIF-Matrix in der Umgebung der Kern-Partikel der Komposit Partikel	156
5.2.7	Bestimmung des Kavitätendurchmessers	159
5.2.8	Abschätzung der Wärmemenge und Temperatur	161
5.2.9	Bestrahlung der Gold-Zinkoxid@ZIF-8 Partikel	168
5.2.10	Zusammenfassung (Teil II)	169
5.3	Teil III: Vergleichende Diskussion der bestrahlten Systeme	173
6	Fazit	188
7	Ausblick	191
7.1	Ausblick (Teil I)	191
7.2	Ausblick (Teil II)	192
7.3	Ausblick (Teil III)	194
Anhang		196
8.1	Blockdiagramme der LabView-Steuersoftware	196
8.2	Chemikalienliste	198
8.3	PYTHON-Skript zur Berechnung der zeitlichen Temperaturprofile	199
8.4	Spektren der Bestrahlung von unterschiedlich großen Gold-Partikeln mit Auramin und Tartrazin	200
8.5	Beeinflussung anderer Syntheseparameter zur Kontrolle der Goldkern-Anzahl im Au@ZIF- System	202
8.6	Abschätzung des Energieverlustes der Laserpulse bei Bestrahlung durch eine 1 cm Kü- vette mit Komposit-Partikeln	203
8.7	Abschätzung der Temperaturprofile: Annahme von 750 K am Kavitätenrand	205
8.8	Einkapselung und Bestrahlung von Kupferselenid, Kupfersulfid und Gold-Kupfer-sulfid Partikeln	207

8.8.1	Berechnung der zeitlichen Temperaturprofile	216
8.9	Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von Gold	218
8.10	Wärmeleitungskoeffizienten und Zeitkonstanten für NEWTONSche Abkühlungsgleichung	219
8.11	Zeitliche Temperaturprofile und Abkühlzeiten mit konstanter Wärmeleitfähigkeit . . .	221
Abbildungsverzeichnis		222
Literaturverzeichnis		225
Lebenslauf		232
Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge		235

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

- CID** Chemical Interface Damping (Dämpfung an Chemischen Phasengrenzen)
- DFT** Dichtefunktional-Theorie
- DLS** Dynamic Light Scattering (Dynamische Lichtstreuung)
- DSC/DDK** Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
- DSC** Differential Scanning Calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
- EDX** Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
- EM** Elektromagnetisch
- HHCE** Hyperbolic Heat-Conduction Equation (Hyperbolische Wärmetransport Gleichung)
- HRTEM** High Resolution Transmission Electron Microscopy (hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)
- HTTM** Hyperbolisches Two-Temperature Model (Hyperbolisches Zwei-Temperatur Modell)
- IR** Infrarot
- ITO** Indium-Zinn-Oxid (engl. Indium-Tin-Oxide)
- JCPDS** Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- LASER** Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
- LSPR/LOPR** Localized Surface Plasmon Resonance (Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz)
- LUMO** Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes Nicht Besetztes Molekülorbital)
- MO** Molekülorbital
- MPS** Mercaptopropionsäure
- Nd:YAG** Neodym Yttrium-Aluminium-Granat
- NIR** Nahes Infrarot
- NTTM** Nonlocal-Temperature Model (Nicht-Lokales Zwei-Temperatur Modell)
- ODE** 1-Octadecene
- OLAm** Oleylamin
- OTM** One-Temperature Model (Ein-Temperatur Modell)
- PTTM** Parabolic Two-Temperature Model (Parabolisches Zwei-Temperatur Modell)
- PVP** Polyviylpyrolidone
- STEM** Scanning Transmission Electron Microscopy (Rastertransmissionselektronenmikroskopie)
- TEM** Transmission Electron Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
- TG** Thermogravimetrie
- TGA** Thermogravimetric Analysis (thermogravimetrische Analyse)
- UV** Ultraviolett
- vac** Vakuum
- Vis** Visible (Sichtbar)
- w.E.** willkürliche Einheiten
- XPS** X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
- XRD** X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
- ZIF** Zeolitic Imidazolate Framework

1 Einleitung und Motivation

Durch optische Anregung lässt sich in Festkörpern Wärme erzeugen. Dies lässt sich auch an kolloidal dispergierten Nanopartikeln realisieren. Dies führt zu einer Methode, Wärme in kolloidalen Lösungen zu erzeugen, die sich fundamental von konventionellen Heizmethoden mit Heizpilzen, Heizplatten oder Ähnlichem unterscheidet. Durch das direkte Heizen der Partikel sind die Temperaturdifferenzen in der Umgebung der Partikel lokalisiert und es wird nicht das komplette Lösungsmittel aufgeheizt, was zu einer Energieeinsparung bei der Durchführung von Reaktionen führt, wenn der Großteil des Lösungsmittelvolumens nicht für die Reaktion benötigt wird und diese in der Nähe der geheizten Partikel stattfindet. Da die Anregungsmöglichkeiten sehr vielfältig sind und sich neben der Verwendung von polychromatischen Lichtquellen wie Lampen oder Leuchtdioden über den gesamten Bereich der monochromatischen Laserlichtquellen erstrecken, ist noch relativ wenig dafür bekannt, wie sich die Anwendung von gepulster Laserstrahlung unterschiedlicher Pulslänge gezielt zur Temperaturerzeugung an Nanopartikeln nutzen lässt. Die Pulslänge und die Intensität der Laserpulse ist entscheidend darüber, wie sich die Partikel beim Bestrahlungsprozess verhalten und es sind abhängig davon sehr unterschiedliche Ergebnisse in Bezug auf die Temperaturentwicklung an den Partikeln möglich. Auch das Material der Partikel spielt eine wesentliche Rolle in Bezug auf die optische Anregung und die Wärmeerzeugung bei ultrakurzen, hochenergetischen Laserpulsen. Da sich die Anregungs- und Relaxationsmechanismen in Halbleitern und Metallen beziehungsweise plasmonischen Materialien unterscheiden, kann es sein, dass plasmonische Partikel zur effizienteren Wärmeerzeugung aus Laserpulsen besser geeignet sind als Halbleiterpartikel. Diese sind bei hohen Intensitäten der Laserpulse von Bleaching-Effekten betroffen, was eine geringere Energieaufnahme als bei plasmonischer Anregung zur Folge hat. Dies macht die Untersuchung der Wärmeerzeugung durch plasmonische Partikel interessant für eine mögliche Anwendung als Heizelemente von Hochtemperatur-Reaktionen in kolloidalen Lösungen. Da sich die Anwendungsmöglichkeiten von geheizten Nanopartikeln auf eine Vielzahl von unterschiedlichen Feldern erstreckt, ist es von Interesse, so viele Informationen wie möglich über die sich ausbildenden Temperaturprofile an der Oberfläche und in der direkten Umgebung der geheizten Partikel zu sammeln, damit mögliche Anwendungen maßgeschneidert entwickelt werden können. Die Kenntnis der maximal erreichbaren Temperaturen ist ein wichtiger Punkt, welcher die Anwendbarkeit der Umwandlung oder Zersetzung anderer Materialien in der Umgebung der Partikel determiniert. Dazu kommt die Länge der Heizphase als weiterer wichtiger Parameter hinzu, welcher für diverse Umwandlungs- und Zersetzungsprozesse entscheidend sein kann. Ist die Dauer der Entwicklung des Temperaturgradienten zu kurz, können einige Prozesse in dieser Zeit eventuell nicht stattfinden. Ist die Heizphase zu lang, können bereits entstandene Materialien wieder zersetzt werden. Für manche mögliche Anwendungen kann es ebenfalls entscheidend sein, die räumliche Ausdehnung der Temperaturprofile an den Nanopartikeln zu kennen. Ist diese bei jeder möglichen Energiedichte der anregenden Laserstrahlung bekannt, kann sehr gezielt Material in der Umgebung des geheizten Partikels erhitzt und umgewandelt und zersetzt werden. Eine mögliche Anwendung der erzeugten Wärme an den Nanopartikeln liegt in der Zersetzung von potentiell schädlichen, organischen Wirkstoffen im Abwasser. Die Verwendung von Wärme im Gegensatz zur direkten Bestrahlung und Zersetzung von solchen Molekülen inkludiert hier eine auf nahezu jedes organische Molekül zutreffende Anwendbarkeit und beschränkt sich nicht nur auf Licht absorbierende Moleküle. ^[1-5] Zur Erzeugung der nötigen Zersetzungswärme können zwar auch magnetische Partikel in ein entsprechendes elektromagnetisches Wechselfeld gebracht werden und aufgrund der schnellen Wechselwirkung zwischen Feld und magnetischen Momenten der Partikel stark aufgeheizt werden. ^[6] Dies wird im allgemeinen als magnetische Hyperthermie bezeichnet, die vor allem in der Forschung der Tumorbekämpfung Anwendung findet. ^[6,7] Neben der Verwendung von Magnetfeldern hat sich jedoch ein großes Forschungsfeld um die Ausnutzung der Plasmonik als Wärmequelle entwickelt, da mit dieser theoretisch sehr viel höhere Temperaturen erreicht werden können. Um extreme Temperaturen

erreichen zu können, ist die Verwendung von gepulster Laserstrahlung sehr interessant. Monochromatische Laserstrahlung kann genau bei der Wellenlänge zur Wärmeerzeugung genutzt werden, bei der die zu heizenden Partikel am meisten Licht absorbieren, womit im Vergleich zu polychromatischen Strahlungsquellen ermöglicht wird, dass das gesamte Spektrum der Strahlungsquelle zur Wärmeerzeugung genutzt werden kann. Weiterhin können Pulse im Nano-, Femto- und Picosekundenbereich sehr viel Energie in extrem kurzen Zeitspannen liefern und sehr hohe Heizraten ermöglichen, was abhängig von der Pulslänge unterschiedliche Auswirkungen auf die bestrahlten Partikel und ihre Umgebung hat.

Experimentelle Untersuchungen der an der Oberfläche erzeugbaren Temperaturgradienten, welche die Erhitzung von Gold-Nanopartikeln in wässriger Umgebung in Anwesenheit von Farbstoffmolekülen durch Nanosekunden-Laserpulse umfassen, sollen im **ersten Teil des Ergebnis- und Diskussionskapitels** (Abschnitt 5.1) dargestellt werden. Dabei liegt der Fokus auf der Etablierung einer Methode zur Temperaturbestimmung anhand der Zersetzungskinetik der Farbstoffe und der Diskussion der erhaltenen Temperaturbereiche.

Neben der Anwendung von plasmonisch aufgeheizten Partikeln zur Zersetzung von Molekülen in Lösung ist die Zersetzung von direkt mit der Partikeloberfläche verbundenem Material (beispielsweise organischem Material wie Gewebe oder glasartiges Material) anhand der durch die Laserpulse an den Partikeln induzierten Wärme ein weiteres interessantes Forschungsfeld. In Bezug auf die Anwendung laser-geheizter Partikel zur Zersetzung von Molekülen (und von der Freisetzung bzw. Desorption von Wirkstoffen in Organismen oder gezielter Zersetzung von Gewebe)^[8–11] ist die Kenntnis des Temperaturprofils bei unterschiedlichen Energiedichten für die Verbesserung der Umsatzrate und die Einschätzung für die Anwendung auf neue Reaktionen interessant.^[12] Ein Ansatz zur Untersuchung des Temperaturfeldes um ein plasmonisch oder durch magnetische Hyperthermie aufgeheiztes Nanopartikel liegt in der Anwendung von molekularen Thermometern. Diese Molekülsysteme werden vor der Bestrahlung an der Partikeloberfläche angebracht und enthalten eine temperatursensitive Komponente. Der Abstand dieser Komponente kann in manchen Systemen variiert werden oder hat einen festen Wert. Wird die Zersetzung dieser Komponente nach der Bestrahlung mit einer bestimmten Laser-Energiedichte nachgewiesen (meist spektroskopisch durch die Veränderung der Spektren der Moleküle oder durch in die Lösung freigesetzte Fragmente), kann geschlussfolgert werden, dass die Zersetzungstemperatur der temperatursensitiven Komponente in diesem Abstand vom Partikel geherrscht haben muss.^[6,8,13–17] Interessante Ansätze zur zeitlichen Auflösung des Temperaturfeldes liegen in der Vermessung der thermischen Änderung der magnetischen Suszeptibilität von magnetischen durch Laserstrahlung angeregten Partikeln und der Abschätzung der Temperatur anhand der Stärke dieser Änderung.^[18] Oder in der Beobachtung von Bleaching-Effekten und zeitlichen Änderungen in der Absorption mithilfe von transientser Absorptions-Spektroskopie mit ultraschnellen Laserpulsen.^[19] Der Vorteil dieser Methoden liegt in der Möglichkeit, den Erwärmungsprozess zeitlich bis in den Nanosekundenbereich oder noch schneller bis in den Picosekundenbereich auflösen zu können.^[20]

Der zweite Teil des Diskussionskapitels (Abschnitt 5.2) soll sich mit einem weiteren Ansatz zur örtlichen Auflösung des Temperaturprofils um plasmonisch durch Nanosekunden-Laserpulse geheizte Gold Nanopartikel befassen. Dieser sieht die Einbettung der zu heizenden Nanopartikel in eine temperatursensitive Matrix aus einem metallorganischen Gerüst (ZIF-8) vor. Das Material zersetzt sich beim Aufheizen des Partikels in dessen Umgebung, sobald dessen Zersetzungstemperatur erreicht ist. Abhängig von der Maximaltemperatur an der Oberfläche des Partikels ist die Zersetzungstemperatur in unterschiedlicher Distanz unterschritten und es wird kein Material mehr zersetzt. So lassen sich einerseits Temperatur und Ortsinformationen korrelieren und mit einer bei der Bestrahlung eingesetzten Laser-Energiedichte in Beziehung setzen. Für die erhaltenen Temperaturprofile lassen sich, wie

im ersten Teil des Diskussionskapitels, Temperaturbereiche für die bei der Bestrahlung herrschenden Temperaturen ermitteln.

Letztendlich sollen die in Teil I und Teil II des Diskussionskapitels erhaltenen Informationen im **dritten Teil der Diskussion** vergleichend diskutiert werden. Eine valide Abschätzung der möglichen Temperaturbereiche bei der Bestrahlung plasmonischer Partikel mit Nanosekunden-Laserpulsen unterschiedlicher Energiedichte anhand von zwei unterschiedlichen, unabhängigen Methoden ist hierbei der Hauptfokus. Des Weiteren sollen die destruktiven Auswirkungen der Laserstrahlung auf die Partikel selbst verglichen werden und die zeitliche und örtliche Ausprägung der Energiedichte-abhängigen Temperaturprofile anhand der Daten beider Methoden untersucht werden.

2 Theorie

In diesem Teil der Arbeit soll die grundlegende Theorie der verwendeten Effekte (Plasmonenresonanz, plasmonisches Heizen) und der angewendeten Modelle und Methoden beschrieben und mit den Experimenten in Bezug gesetzt werden. Zunächst wird der Effekt der Plasmonenresonanz grundlegend erklärt, wobei ein kurzer Bezug zu den MAXWELL-Gleichungen hergestellt wird. Anschließend wird vertiefend auf einige Aspekte der Herleitung der höheren Plasmonenmoden, die bei größeren Partikeln, wie sie auch in dieser Arbeit bestrahlt werden, angeregt werden können, aus der MIE-Theorie eingegangen und deren Ergebnisse erörtert. Ebenso wird die Dämpfung der Plasmonenresonanz und deren für die Heizprozesse wichtige Lebenszeit erläutert. In einem weiteren Abschnitt wird der Mechanismus, welcher nach der Anregung der Plasmonenresonanz zum Aufheizen der Partikel dargestellt und die daran beteiligten Wechselwirkungen zwischen Elektronen und dem Kristallgitter vertiefend erklärt. Dabei wird ebenfalls der grundlegende Anregungs- und Relaxationsmechanismus in Halbleitern und Isolatoren beschrieben und auf die Unterschiede zur Plasmonenanregung eingegangen. Dem folgt ein Kapitel zur Erläuterung der Modelle zur Wärmeleitung bei Laserbestrahlung mit ultrakurzen (Pico- und Femtosekunden) und kurzen Laserpulsen (Nanosekunden). Dort wird zunächst die grundlegende FOURIER-Gleichung, welche bei der Ermittlung der Temperatur der innerhalb der Au@ZIF Komposit-Partikel geheizten Goldkerne zum Einsatz kommt, und deren Anwendung auf die Geometrie einer Hohlkugel dargestellt. Darauf folgend wird das Prinzip des Zwei-Temperatur-Modells erklärt und auf die Unterschiede und die theoretische Darstellung der Varianten des Modells eingegangen. Zur Beschreibung des Abkühlungsprozesses der laser geheizten Partikel wird anschließend auf das NEWTONsche Abkühlungsgesetz eingegangen und dessen Anwendung auf die in dieser Arbeit geheizten Partikel eingegangen. Schließlich wird in einem Abschnitt auf die Bestimmung von Aktivierungsenergien mittels des ARRHENIUS-Modells eingegangen und die Möglichkeit einer Temperaturbestimmung anhand dieses Modells diskutiert. Die dazu nötige unabhängige Bestimmung der Aktivierungsenergie anhand der KISSINGER-Methode und deren theoretische Grundlagen werden dazu dargestellt. Die ebenso bei der Anwendung des Laserheizens wichtigen möglichen Abweichungen von dem ARRHENIUS-Modell werden schließlich in einem Abschnitt über Non-ARRHENIUS-Kinetik diskutiert.

2.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz in Nanopartikeln

2.1.1 Bewegliche Ladungen im Festkörper (Elektronengas)

Elektromagnetische Felder (EM-Felder) wechselwirken mit frei beweglichen Ladungsträgern, indem sie diese beschleunigen und in eine bestimmte Richtung ablenken können. Dabei wirken einerseits

die COULOMB-Kraft des elektrischen Feldes E (Gl. 2.1.1) und die LORENTZ-Kraft des magnetischen Feldes B (Gl. 2.1.2) auf die frei bewegliche Ladung.^[21]

$$F = q \cdot E \text{ mit } F(r) = \frac{Q \cdot q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot r \quad (2.1.1)$$

$$F = q \cdot (v \times B) \quad (2.1.2)$$

In metallischen Festkörpern lässt sich dieses Prinzip ebenfalls anwenden. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Elektronen, welche in Metallen maßgeblich zur elektrischen Leitung beitragen und nicht fest an die Atome des Gitters gebunden sind, auch als innerhalb des Materials frei bewegliche Ladungsträger aufgefasst werden können. In diesem Zusammenhang wird auch von delokalisierten Elektronen gesprochen, die ein Elektronengas oder FERMI-Gas innerhalb des Festkörpers bilden. Durch die relativ schwache Bindung solcher Elektronen an ihren Atomkern erfahren diese auch die Anziehung anderer Kerne und können sich dadurch über den gesamten Festkörper bewegen.^[21] Um das Elektronengas zu beschreiben, lässt sich die SCHRÖDINGER-Gleichung in einem eindimensionalen Potentialkasten der Länge L für die Elektronen (Gl. 2.1.3) betrachten, deren Eigenwerte sich als Gleichung 2.1.4 ergeben. Dabei wird angenommen, dass sich die Elektronen unabhängig voneinander verhalten und nicht miteinander wechselwirken (Eielektronennäherung).^[21]

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} + E_{pot}(x) \cdot \phi = E \cdot \phi \quad (2.1.3)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{n}{2L}\right)^2, \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1.4)$$

Anhand der Energieeigenwerte lässt sich unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips (Jeder Energiezustand kann höchstens mit zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin besetzt werden.) die minimale Gesamtenergie, bei der alle Energieniveaus im Grundzustand ($T = 0$) besetzt sind, als FERMI-Energie (Gl. 2.1.5) definieren.^[21]

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{4L}\right)^2, \quad \bar{E}_{kin} = \frac{1}{3} E_F \quad (2.1.5)$$

Dabei gilt, dass die mittlere Energie pro Elektron einem Drittel der FERMI-Energie entspricht. Dies lässt sich auf die für metallische Nanopartikel typischen Metalle (Cu, Ni, Au oder Ag) und weitere anwenden. Es zeigen aber auch Materialien mit anderen beweglichen Ladungsträgern plasmonische Aktivität. Dazu gehören hauptsächlich defektreiche Halbleitermaterialien wie bestimmte Phasen des Kupfersulfids oder Kupferselenids, des Nickelksulfids oder des Indium-Zinn-Oxids (ITO). Beispielsweise verursacht die Reduzierung der Anzahl der Cu^+ -Ionen im Kristallgitter der Cu_{2-x}S Phasen den Verlust eines Bindungselektrons in den 3p-Orbitalen der Schwefelatome. Dadurch entstehen positive Ladungsträger (Löcher, h^+), die sich ähnlich der metallischen Elektronen frei im Gitter bewegen können und oszillieren können.^[22]

2.1.2 Ladungsträgeroszillation (Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell und Maxwell Gleichungen)

Wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt, können die Elektronen oder frei beweglichen Ladungsträger in einem Nanopartikel im Größenbereich der Wellenlänge des anregenden EM-Feldes in Relation zum unbeweglichen Gitter der Atomrümpfe innerhalb des Partikels ausgelenkt werden. Dabei wird eine Ladungsauffrennung innerhalb des Partikels verursacht und es wird polarisiert. Durch die Polarisation entsteht aufgrund der COULOMB-Wechselwirkung der Ladungen eine Rückstellkraft auf die ausgelenkten Ladungsträger und diese bewegen sich entgegen der Auslenkung zurück in Richtung ihrer

Ausgangslage. Eine Oszillation der Ladungsträger ist die Folge. Diese Oszillation führt zur Aufnahme von Energie der einfallenden EM-Welle und hat Resonanzfrequenzen, welche für viele Nanopartikel-Materialien wie Gold oder Silber im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes liegen. Daher lassen sich lokalisierte Plasmonenresonanzen mit einfacher UV-Vis Spektroskopie für diese Materialien als Bande im Spektrum beobachten. Für Materialien wie beispielsweise die erwähnten Kupfersulfid oder -selenid Phasen liegen die Resonanzen im NIR-Bereich und können ebenfalls mit entsprechender Spektroskopie gemessen werden.

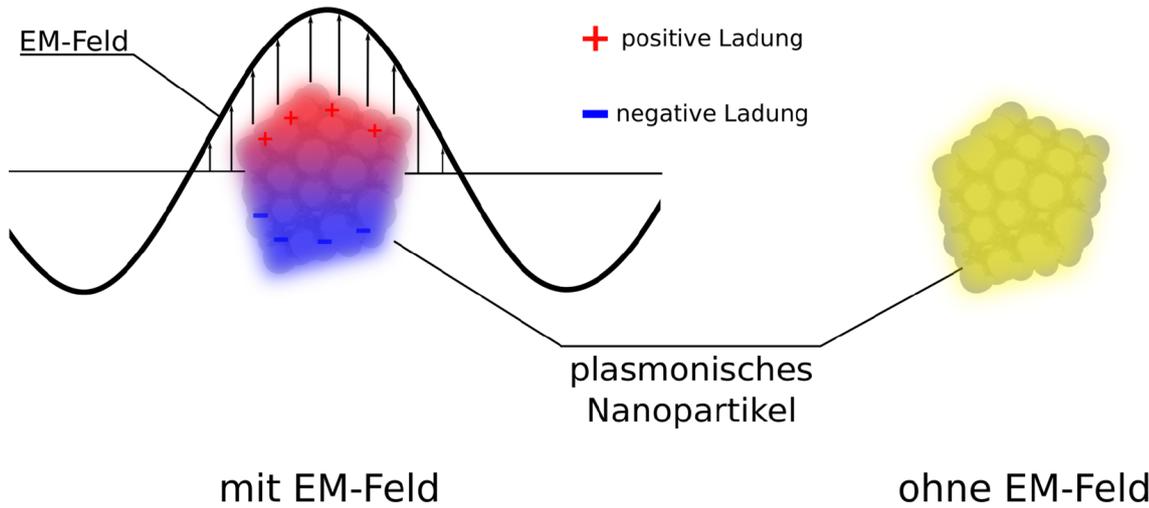


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Prinzips der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LO-PR). Wird ein plasmonisch aktives Nanopartikel von einer Elektromagnetischen Welle (EM-Welle) angeregt, können sich die frei beweglichen Ladungsträger des Materials (in Metallen Elektronen, in anderen Materialien auch geladene Defekte) in Relation zum Atomgitter entlang des Feldes auslenken und eine Ladungsaufteilung hervorrufen. Durch diese kommt eine Rückstellkraft zustande und eine kollektive Oszillation der Ladungsträger ist die Folge. Die Resonanzfrequenz dieser Oszillation liegt beispielsweise für Gold im sichtbaren Bereich des Spektrums und ruft eine Rotfärbung von kolloidalen Lösungen solcher Gold-Partikel hervor.

Die frequenzabhängigen Eigenschaften der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz können anhand des durch PAUL DRUDE um 1900 begründeten DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD Modells beschrieben werden.^[23] Da DRUDE in seinem Modell lediglich nur die COULOMBSCHER Wechselwirkung der Elektronen und der Atomrümpfe berücksichtigte, wurde das Modell wenig später durch LORENTZ durch die Einführung der Betrachtung der Oszillation eines harmonischen Oszillators in einem monochromatischen elektrischen Wechselfeld (LORENTZ-OSZILLATOR) erweitert (DRUDE-LORENTZ Modell), welches die dielektrische Funktion der meisten Materialien korrekt wiedergeben kann.^[24] Weiterhin wurde das Modell durch SOMMERFELD anhand quantenmechanischer Überlegungen, was unter anderem das PAULI-Prinzip mit einschließt, erweitert (DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD-Modell).^[25] Im Rahmen dieses Modells lässt sich die Bewegungsgleichung der frei beweglichen Elektronen im Leitungsband (Gleichung 2.1.6) unter Einfluss eines Feldes ($E(t)$) aufstellen.^[26,27]

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + \omega_0^2 \mathbf{r} = -\frac{e}{m_{eff}} E(t) \quad \text{mit: } E(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1.6)$$

Dabei stellt ω_0 die Resonanzfrequenz des Oszillators dar und spiegelt die Stärke der Rückstellkraft durch die Atomrümpfe auf die Elektronen wider. Die Größe m_{eff} stellt die effektive Masse der Elektronen dar, welche die Einflüsse der Atomrümpfe im Kristallgitter auf die Elektronen abhängig von deren Energie und Impulsrelation (Dispersionsrelation) beschreibt und somit die unterschiedlichen Energiebänder im Kristall berücksichtigen kann.^[24,26,27] Der Parameter Γ stellt die Dämpfung der Ladungsträgeroszillation dar und kann im einfachsten Falle durch die Stoßrate der Elektronen mit

dem Kristallgitter beschrieben werden. Abhängig von der Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit geht dabei unterschiedlich viel Energie auf die Atomrümpfe über und die Schwingung wird gedämpft. Erweitert betrachtet setzt sich die Dämpfungskonstante aber aus weiteren Wechselwirkungen mit dem Kristallgitter zusammen (siehe Abschnitt 2.1.5). Die Bewegungsgleichung kann gelöst werden und es werden daraus frequenzabhängige dielektrische Funktionen erhalten, mit denen die Resonanz der Oszillationen beschrieben werden kann. Allerdings hat dieser Ansatz den Nachteil, dass er nur einen dipolaren Schwingungsanteil der Oszillationen wiedergeben kann. Dabei wird das betrachtete Nanopartikel einer Näherung unterworfen, der quasi-statischen Näherung.

Eine Beschreibung der Oszillation, welche höhere Multimoden der Polarisation berücksichtigt, ist anhand einer elektrodynamischen Betrachtung der Oszillation auf Grundlage der MAXWELL-Gleichungen im Rahmen der MIE-Theorie möglich, jedoch mit einem vergleichsweise hohen mathematischen Aufwand verbunden. Daher sollen hier hauptsächlich die Ergebnisse der quasi-statischen Näherung betrachtet werden und die MIE-Theorie nur kurz behandelt werden. Den Ausgangspunkt zur elektrodynamischen Betrachtung der Ladungsträgeroszillation in sphärischen Metallkugeln oder Partikeln stellen die MAXWELL-Gleichungen dar. In ihrer ursprünglichen Form sind diese durch die Gleichungen 2.1.7 bis 2.1.10 gegeben.^[21,28]

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_F \quad \text{mit: } \mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.1.7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.1.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.1.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = J_F + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad \text{mit: } \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (2.1.10)$$

Die in den vier Gleichungen mit fett gedruckten Buchstaben wiedergegebenen Größen sind Vektorgrößen und beschreiben hier die miteinander wechselwirkenden Felder und Größen. Dabei stehen \mathbf{E} und \mathbf{H} für das elektrische und das magnetische Feld. Die magnetische Induktion wird durch \mathbf{B} beschrieben und die elektrische Versetzung, welche mit der Polarisation der elektrischen Ladungen verknüpft ist, wird durch \mathbf{D} wiedergegeben. Das magnetische Feld ist über die Magnetisierung \mathbf{M} mit der Induktion verknüpft.^[21,28] Die erste Gleichung (2.1.7) wird als GAUSSSches Gesetz bezeichnet und besagt, dass die elektrische Ladungsdichte ρ_F ein Quellenfeld erzeugt, also dass die elektrische Ladung ein elektrisches Feld erzeugt, welches bestimmte Eigenschaften aufweist. Dazu gehört die Eigenschaft der zugehörigen Feldlinien, dass diese von der Quellladung weg zeigen, sich nicht überschneiden und sich unendlich weit in den Raum ausweiten können. Die zweite Gleichung (2.1.8) ist das GAUSSSche Gesetz für Magnetfelder. Dieses besagt, dass es hier im Gegensatz zu elektrischen Feldern keine Ladungsmonopole und keine Quellen gibt. Dem entsprechend ist das magnetische Feld kein Quellenfeld, sondern ein Wirbelfeld. In Wirbelfeldern gilt für alle vom Magneten ausgehenden Feldlinien, dass diese, wenn sie aus einer betrachteten Fläche oder Oberfläche austreten, auch wieder an anderer Stelle in diese eintreten. Also sind sämtliche magnetischen Feldlinien geschlossene Linien und divergieren nicht. Dies ist auch durch den mathematischen Ausdruck ($\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$) ersichtlich. Sämtliche Ableitungen der ortsabhängigen Komponenten des Feldes addieren sich im Skalarprodukt zu Null auf, also ist die Summe aller Ortsänderungen der Feldlinien ausgeglichen und der Vektor der Feldlinie beginnt dort, wo er angefangen hat. Die dritte Gleichung (2.1.9) beschreibt das Gesetz der elektromagnetischen Induktion nach der LENZschen Regel. Die zeitliche Änderung des Magnetfeldes ($\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$) erzeugt ein elektrisches Wirbelfeld mit speziell ausgerichteten Feldlinien. Die vierte Gleichung wird als Durchflutungsgesetz bezeichnet und gibt die rückwärtige Wechselwirkung zwischen elektrischem und magnetischem Feld zum Induktionsgesetz wieder. Die zeitliche Veränderung der elektrischen Verschiebung (elektrische Strö-

me) führt zur Entstehung eines magnetischen Wirbelfeldes. Alle vier Gleichungen sind miteinander gekoppelt und ergeben ein kompliziertes System aus Differentialgleichungen, mit dem jedoch nahezu jedes Problem in Bezug auf zeitlich veränderliche elektromagnetische Felder betrachtet werden kann. In Bezug auf die Betrachtung von harmonischen Oszillationen wie den LOPRs lassen sich die MAXWELL-Gleichungen in ihrer zeit-harmonischen Form verwenden. Dabei werden die Gleichungen in Bezug auf die Zeitvariable anhand der Schwingungsfrequenz in komplexer Schreibweise ($E(r, t) = E_0 \cdot e^{i\omega t}$) beschrieben. Dies erleichtert den Umgang mit den Gleichungen, da sich durch die komplexe Schreibweise die Zeitabhängigkeit heraushebt und die Feldgrößen nur noch ortsabhängig sind.^[27] Damit lassen sich die zeit-harmonischen MAXWELL-Gleichungen unter der Annahme, dass sich in dem betrachteten System keine Ladungen befinden und keine Ströme fließen, durch Gleichungen 2.1.11 bis 2.1.14 in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω und dem Ortsvektor \mathbf{r} schreiben.^[27–29]

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_\omega(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}_\omega(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) = i\omega \mathbf{B}_\omega(\mathbf{r}) \quad (2.1.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = i\omega \mathbf{D}_\omega(\mathbf{r}) \quad (2.1.14)$$

Mit diesen zeit-harmonischen MAXWELL-Gleichungen lässt sich die LOPR für sphärische Nanopartikel im Rahmen der MIE-Theorie für das dynamische Regime außerhalb der quasi-statischen Näherung unter Einbeziehung höherer Moden als der Dipolmode beschreiben. Eine kurze Erläuterung dazu findet sich im Abschnitt über die MIE-Theorie.^[27–29]

2.1.3 Quasi-Statistische Näherung und Dielektrische Funktionen Metallischer Sphärischer Partikel

Die quasi-statische Näherung geht davon aus, dass wenn das betrachtete plasmonische Partikel klein genug im Vergleich zu Wellenlänge des einfallenden EM-Feldes ist ($r_{\text{Partikel}} \ll \lambda_{\text{EM-Feld}}$), das Feld innerhalb des Partikels als örtlich homogen angesehen werden kann (siehe Abb. 2.2).

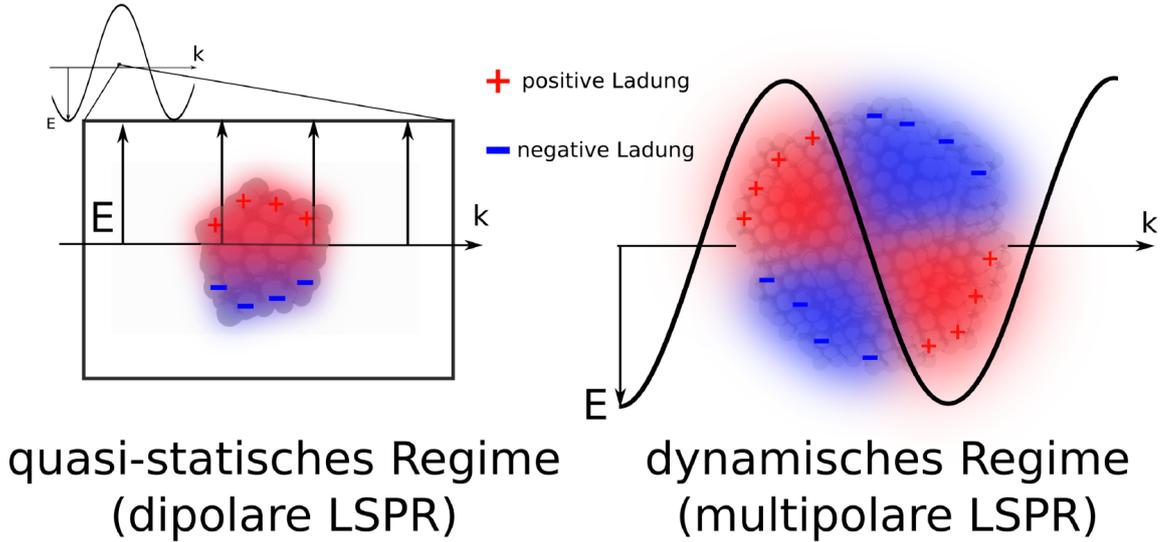


Abbildung 2.2: Schematische Darstellungen der Plasmonenresonanz im quasi-statischen Regime und im dynamischen Regime. Im quasi-statischen Regime ist die Partikelgröße kleiner als die Wellenlänge der anregenden EM-Welle, kann das elektrische Feld im Bereich des Partikels als homogen angesehen werden. Daraus lässt sich ableiten, dass bei diesen Bedingungen nur eine dipolare Schwingungsmode angeregt wird. Bei Partikeln, die eine Ausdehnung haben welche der Größenordnung der Wellenlänge der anregenden EM-Welle entspricht oder die noch größer sind gilt die quasi-statische Näherung eines homogenen elektrischen Feldes nicht mehr. Es kann aufgrund der sich ergebenden inhomogenen Ladungsverteilung innerhalb des Partikels nicht mehr davon ausgegangen werden, dass nur eine dipolare Schwingungsmode angeregt wird. Es können sich in diesem dynamischen Regime mehrere unterschiedliche multipolare Schwingungsmoden ausbilden.

Bei Partikeln, die größer oder im gleichen Größenbereich wie die Wellenlänge des EM-Feldes sind, kann dies nicht angenommen werden. Man spricht dabei auch vom quasi-statischen und dynamischen Größenregime, da bei größeren Partikeln die Elektrodynamik zur Beschreibung der sich ausbildenden Multimoden benötigt wird. Im Falle der Dipolmode lässt sich die Ladungsträgeroszillation jedoch anhand der im Zuge des im vorangehenden Abschnittes besprochenen DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD-Modells aufgestellten Bewegungsgleichung der Elektronen mit einem Ansatz der Form ($E(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t}$) lösen.^[26,27] Es lässt sich eine Lösung der Form in Gleichung 2.1.15 für die zeitliche Veränderung des Ortsvektors für einen Oszillator $\mathbf{r}(t)$ finden.^[27] Der Parameter Γ stellt die Dämpfung der Oszillation dar, von der die Resonanzlage und die Bandbreite der Plasmonenoszillation maßgeblich beeinflusst werden kann und welcher von den elektronischen und phonoischen Relaxationsprozessen im Partikel nach der Anregung der Oszillation abhängt.^[27,30,31]

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0(\omega) \exp(-i\omega t) \quad \text{mit:} \quad \mathbf{r}_0(\omega) = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} E_0(\omega) \quad (2.1.15)$$

Die frequenzabhängige Komponente der Lösung ($\mathbf{r}_0(\omega)$) lässt sich anschließend auf N Oszillatoren innerhalb des betrachteten Partikels erweitern und es wird die frequenzabhängige elektrische Suszeptibilität (Gl. 2.1.16) erhalten.^[27]

$$\chi_e(\omega) = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (2.1.16)$$

Über den Zusammenhang der Suszeptibilität χ_e und der Polarisierbarkeit \mathbf{P} und unter Einführung einer Hintergrundkomponente ($\varepsilon_b(\omega)$) wird letztendlich die frequenzabhängige dielektrische Funktion der schwingenden Elektronen im metallischen Material (Gl. 2.1.17) erhalten. Die Plasmafrequenz der Elektronen ist dabei durch ω_p^2 gegeben.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad \text{mit: } \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m} \quad (2.1.17)$$

Aus diesem Zusammenhang lässt sich bereits ablesen, dass die Resonanzfrequenz maßgeblich von der Elektronendichte n im Material, der Permittivität des umgebenden Mediums ε_0 und der (effektiven) Masse der Ladungsträger abhängt. Wird angenommen, dass die anliegenden Kreisfrequenzen wesentlich größer als die Dämpfungskonstante sind ($\omega \gg \Gamma$), lässt sich die dielektrische Funktion wie in Gleichung 2.1.18 gegeben vereinfachen.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) + i \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \Gamma \quad (2.1.18)$$

Neben der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion lassen sich aus der Bewegungsgleichung Ausdrücke für das im Partikel herrschende elektrische Feld (Gl. 2.1.19) und die statische Polarisierbarkeit (Gl. 2.1.20) herleiten.

$$E_i = E_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (2.1.19)$$

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (2.1.20)$$

Aus diesen beiden Ausdrücken ist die Resonanzbedingung für die Plasmafrequenz ersichtlich. Das Feld innerhalb des Partikels sowie die statische Polarisierbarkeit werden dann maximal, wenn die Nenner der in den Gleichungen vorkommenden Brüche minimal werden ($|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m| = \text{Minimum}$). Die Bedingung lässt sich auch wie in Gleichung 2.1.21 angeben ausdrücken.

$$\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (2.1.21)$$

Schließlich kann unter Verwendung der vereinfachten dielektrischen Funktion (Gl. 2.1.18) und der Resonanzbedingung (Gl. 2.1.21) die Resonanzfrequenz (Gl. 2.1.22) erhalten werden.^[26,27]

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} = \frac{\sqrt{\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m}}}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} \quad (2.1.22)$$

Aus dieser Relation für die Resonanzfrequenz der LOPR lassen sich einige Schlüsse über das material- und morphologieabhängige Verhalten der entsprechenden plasmonisch aktiven Nanopartikel ziehen, die im Abschnitt *Einflussgrößen und Auswirkung auf die LOPR* genauer erläutert werden. Zusätzlich lassen sich im Rahmen der quasi-statischen Näherung auch Ausdrücke für den Absorptions- und Streuquerschnitt eines Partikels (C_{abs} und C_{sca}) erhalten.^[28,32]

$$C_{abs} = 4\pi k r^3 \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right\} \quad (2.1.23)$$

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 r^6 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (2.1.24)$$

An den Gleichungen 2.1.23 und 2.1.24 ist wiederum erkennbar, dass die Querschnitte im Resonanzfall (wenn die Resonanzbedingung Gl. 2.1.21 erfüllt ist) unabhängig vom Partikelradius r maximal

werden. Abhängig vom Partikelradius überwiegt bei kleinen Partikeln zunächst die Absorption. Allerdings überwiegt aufgrund der r^6 -Abhängigkeit bei größer werdenden ($r > 30$ nm) Partikeln der Streuquerschnitt und die RAYLEIGH-Streuung zeigt sich wesentlich stärker in den Spektren.

2.1.4 Die Mie-Theorie (dynamisches Regime)

Das zentrale Problem, welches es bei der Betrachtung der Plasmonenoszillation zu lösen gilt, ist die Bestimmung der sich durch das einfallende EM-Feld ($\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i$) einstellenden elektrischen und magnetischen Felder innerhalb des Partikels (absorbierter Anteil, $\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1$) und der Felder außerhalb des Partikels im umgebenden Medium (gestreuter Anteil, $\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s$) wie sie in Abb. 2.3 dargestellt sind.^[28,29]

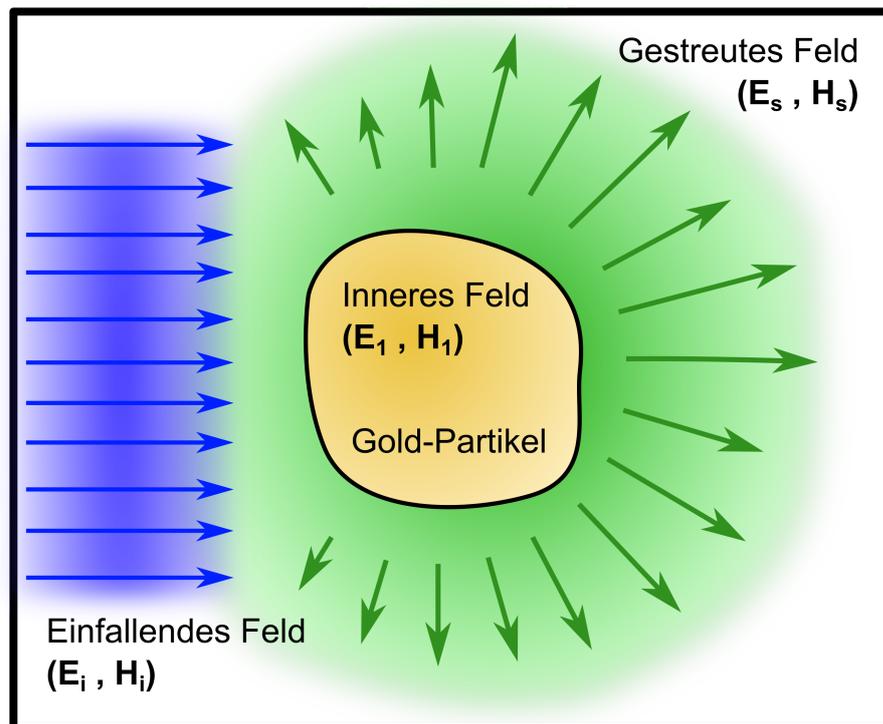


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der innerhalb der MIE-Theorie betrachteten an der Plasmonenresonanz beteiligten EM-Felder. Ein einfallendes Feld (E_i, H_i) wird in ein Feld innerhalb des Partikel entstehendes Feld (E_1, H_1) und ein an dem Partikel gestreutes, in dessen Umgebung herrschendes Feld (E_s, H_s) umgewandelt. Adaptiert aus [28]

Dabei müssen die Felder einerseits den zeit-harmonischen MAXWELL-Gleichungen (2.1.11-2.1.14) gehorchen und zusätzlich den Vektor-Wellengleichungen (Gln. 2.1.25 und 2.1.26), die sich aus den entsprechenden Rotationen (oder Ringintegralen) der dritten und vierten MAXWELL-Gleichungen ergeben.

$$\nabla^2 E + \omega^2 E = 0 \quad (2.1.25)$$

$$\nabla^2 H + \omega^2 H = 0 \quad (2.1.26)$$

Im Rahmen der MIE-Theorie zeigt sich, dass es für eine bestimmte skalare Funktion ψ ausreicht, um die skalare Vektor-Wellengleichung (Gl.2.1.27) zu lösen. Diese Funktion wird im Rahmen der Theorie auch als generierende Funktion bezeichnet. Somit nimmt die zu lösende Gleichung in Kugelkoordinaten, welche sich bei der Betrachtung eines sphärischen Partikels anbieten, die in Gl. 2.1.28 wiedergegebene Form an.^[28,29]

$$\nabla^2 \psi + \omega^2 \psi = 0 \quad (2.1.27)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \omega^2 \psi = 0 \quad (2.1.28)$$

Für diese komplexen Differentialgleichungen lassen sich Lösungsfaktoren finden, die modifizierte Varianten der sphärischen BESSEL-Funktionen darstellen. Mithilfe dieser Lösungsfaktoren lassen sich unendliche Reihen aufstellen, die der skalaren Vektor-Wellengleichung sowie der Wellen-Vektorgleichungen entsprechen. Damit lassen sich auch die sich aus den MAXWELL-Gleichungen ergebenden Vektorfelder der absorbierten und gestreuten Komponenten beschreiben.^[28-30] Letztendlich ergeben sich anhand der Reihenentwicklung über die möglichen Multipole der Oszillationen die in Gleichung 2.1.29 und 2.1.30 angegebenen Ausdrücke für den Extinktionsquerschnitt (σ_{ext}) und den Streuquerschnitt (σ_{sca}), wobei ($\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}$) gilt.

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re}(a_L + b_L) \quad (2.1.29)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2.1.30)$$

Dabei stellt k den Wellenvektor der einfallenden Welle dar und a_L und b_L sind die Entwicklungsfaktoren der Reihenentwicklung, welche aus unterschiedlichen Varianten der BESSEL-Funktionen bestehen.^[28-30] Anhand des Parameters L ist bestimmt, zu welcher Multimode die entsprechende Reihenentwicklung zugeordnet werden kann. Für $L = 1$ kann die Reihenentwicklung der Dipolmode zugeordnet werden, für $L = 2$ ist die Quadrupolmode beschrieben usw. Darstellungen der sich bei den unterschiedlichen Multimoden ergebenden Felder innerhalb des betrachteten sphärischen Partikels sind in Abb. 2.4 dargestellt. Die Darstellungen verdeutlichen, dass die Felder höherer Moden keineswegs mehr als über das Partikel als konstant angesehen werden können und die quasi-statische Näherung nicht mehr gelten kann und sich aufgrund der Inhomogenität ein unterschiedliches Verhalten der Partikel bei Anregung dieser Moden ergeben muss.^[28-30]

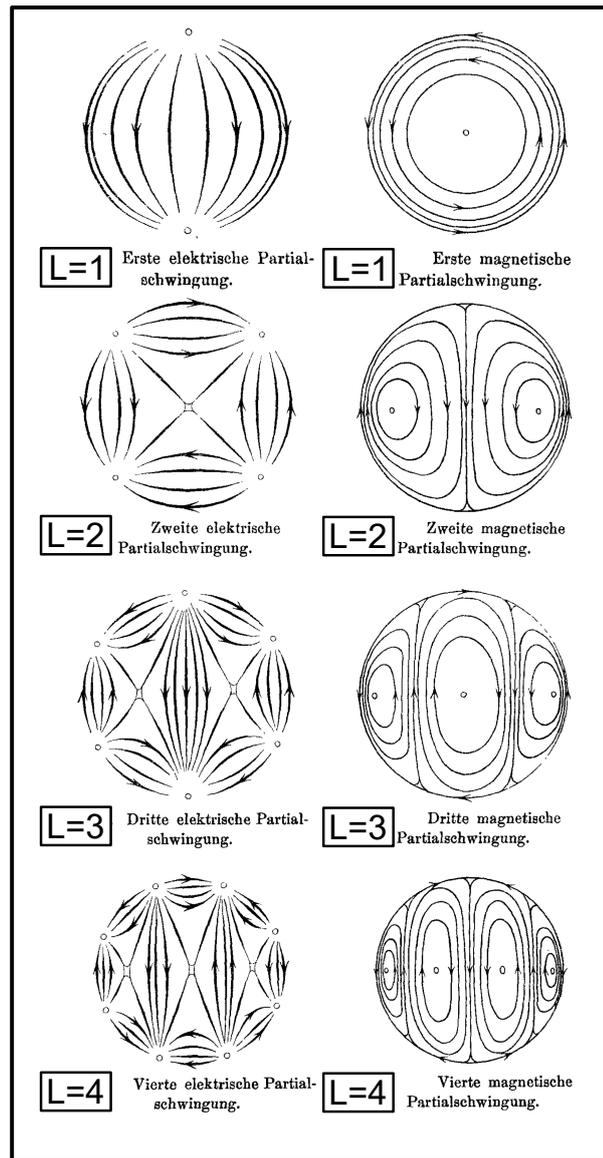


Abbildung 2.4: Schematische Darstellungen der sich im Rahmen der Mie-Theorie ergebenden elektrischen und magnetischen Felder der Plasmonenschwingungen in einem sphärischen, metallischen Partikel. Abhängig vom Parameter L der Reihenentwicklung der Streuungs- und Extinktionsquerschnitte lassen sich die Felder der Dipolschwingung für $L = 0$ und der Quadrupolschwingung für $L = 2$ usw. zuordnen. Adaptiert aus [29]

2.1.5 Dämpfung und Lebensdauer der Oszillationen

Die Lebensdauer der LOPRs im angeregten Elektronengas eines Nanopartikels kann anhand des in der Bewegungsgleichung der Elektronen (Gl. 2.1.6) im DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD Modell auftretenden Dämpfungsparameters Γ beschrieben werden. Dieser verhält sich reziprok zur Relaxationsrate τ der Schwingungen und kann im Rahmen der Betrachtung eines freien Elektronengases anhand von Gleichung 2.1.31 beschrieben werden. Für Gold-Partikel können, abhängig von Beschaffenheit und Umgebung Relaxationsraten der Plasmonenschwingungen, zwischen 2-10 Femtosekunden gefunden werden.^[26,31]

$$\Gamma = \tau^{-1} = \left(\frac{\rho_{el} n \epsilon^2}{m_e} \right) \quad (2.1.31)$$

Dabei ist die Dämpfung von der effektiven Masse der Elektronen m_{eff} , der elektrischen Leitfähigkeit des Materials ρ_{el} und der Elektronendichte abhängig. Im Spektrum eines einzelnen Gold Partikels äußert sich die Dämpfung in einer größeren Bandbreite der Plasmonenbande, da die Elektronen bei

stärkerer Dämpfung unterschiedlich schnell dephasieren und die Schwingungen nicht mehr kohärent sind.^[31] Die Dämpfung kann in zwei unterschiedliche Anteile aufgeteilt werden (Gl. 2.1.32)

$$\Gamma = \Gamma_{nr} + \omega^2 \Gamma_r \quad (2.1.32)$$

Einen strahlenden Anteil (Γ_r) und einen nicht strahlenden Anteil (Γ_{nr}). Die in der Relation auftretende Kreisfrequenz vor dem strahlenden Anteil indiziert, dass der strahlende Anteil hauptsächlich bei hohen Frequenzen zur Relaxationsrate beiträgt und bei geringen Frequenzen den geringeren Anteil einnimmt.^[31]

- **Der strahlende Anteil** der Dämpfung basiert auf Relaxationsprozessen, die aufgrund der Bewegung der beteiligten Ladungsträger die Energie der Oszillation in Form von EM-Strahlung abgeben (Wechselwirkung zwischen Ladungen und EM-Feld des Gitters). Bei hohen Frequenzen ist daher der Anteil der strahlenden Dämpfung im Vergleich zu den nicht strahlenden Prozessen höher, da sich die Ladungsträger sehr viel schneller bewegen und mehr Strahlung abgeben als bei niedrigen Frequenzen und Bewegungsgeschwindigkeiten. Auch nimmt der Anteil der strahlenden Wechselwirkungen einen größeren Anteil ein, sobald die Partikel größer werden ($r \gg 20\text{nm}$), während die Phononenstreuung der nicht strahlenden Wechselwirkungen mit zunehmender Partikelgröße stark abnimmt.^[31]

- **Der nicht strahlende Anteil** trägt hauptsächlich zur Erzeugung von Hitze im plasmonischen Nanopartikel bei und ist stark von der Beschaffenheit des Materials und der Morphologie der Partikel abhängig. Dazu tragen mehrere Streuprozesse der Elektronen innerhalb des Materials zum Energieverlust dieser und einem Wärmeübertrag auf das Gitter bei. Der MATTHIESSEN-Regel folgend kann die nicht strahlende Dämpfung als Summe der inversen Relaxationsraten der einzelnen Streuprozesse dargestellt werden (Gl. 2.1.33).

$$\Gamma_{nr} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-d}} + \frac{1}{\tau_{e-s}} \quad (2.1.33)$$

Die Streuprozesse umfassen Elektron-Elektron Wechselwirkungen (τ_{e-e}) der Elektronen untereinander im Elektronengas, Elektron-Phonon Wechselwirkungen (τ_{e-ph}) der Elektronen mit den Gitterschwingungen des Atomgitters des Partikels und den Streuprozessen an Defekten (τ_{e-d}) und den Grenzen des Atomgitters bzw. der Oberfläche des Partikels (τ_{e-s}). Die Elektron-Elektron und Elektron-Phonon Wechselwirkungen sind im Abschnitt *Elektronische und Thermische Relaxationsprozesse* (2.2.2) noch eingehender diskutiert. Die letzteren beiden Wechselwirkungen tragen dabei hauptsächlich zur Dämpfung der Schwingungen bei. Eine defektreiche Struktur kann die Bandbreite der Plasmonenbande stark beeinflussen und mit steigender Partikelgröße nimmt die Dämpfung ebenfalls stark zu.^[31] Das Gleichgewicht der beiden Anteile der Dämpfung hat einen starken Einfluss darauf, ob eine Partikelprobe eine höhere Absorption als Streuung im UV-Vis Spektrum aufweist. Überwiegen die nicht strahlenden Anteile der Dämpfung, senden die Partikel wenig EM-Strahlung aus und es zeigt sich hauptsächlich Absorption. Sind die strahlenden Anteile dagegen größer, wird mehr EM-Strahlung erzeugt und die Partikel streuen das einfallende Licht stärker.^[31]

Neben elektronischen Wechselwirkungen innerhalb des Partikels ist auch die Wechselwirkung der an der LOPR beteiligten Elektronen mit den auf der Oberfläche vorhandenen Molekülen für die Dämpfung ein wichtiger Einflussfaktor. Das in diesem Bezug als CID-Modell bezeichnete Modell (engl. Chemical Interface Damping) geht davon aus, dass durch die LOPR angeregte Elektronen des Partikels insbesondere bei an der Oberfläche angebondenen Molekülen mit den unbesetzten Orbitalen (LUMOs, engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) in Wechselwirkung treten können. Nach der Anregung können diese Elektronen die Orbitale der Moleküle kurzzeitig besetzen und anschließend in das Leitungsband

zurück relaxieren. Dies ruft eine starke Dephasierung der Schwingung hervor, da dieser Prozess nicht für alle an der Schwingung beteiligten Elektronen möglich ist. Die Dephasierung verstärkt somit abhängig von der Beschaffenheit der LUMOs der angebondenen Moleküle die Dämpfung und zeigt sich in einer Änderung der Breite oder Verschiebung der Plasmonenbande. Insbesondere ist dieser Effekt bei kleinen Partikeln von Bedeutung, da mit einem zunehmenden Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis der Einfluss der Oberflächenmoleküle größer wird.^[30]

2.1.6 Einflussgrößen und Auswirkung auf die LOPR

Die Resonanzlage und die Bandbreite der Plasmonenschwingung von Nanopartikeln und dementsprechend die Ausprägung in den UV-Vis-NIR Spektren hängt von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren und Eigenschaften der Nanopartikel selbst und ihrer Umgebung ab. Zur Übersicht sind einige dieser Faktoren in Tabelle 1 aufgelistet und in Abb. 2.5 mit ihrem Einfluss auf das Spektrum der Partikel dargestellt.

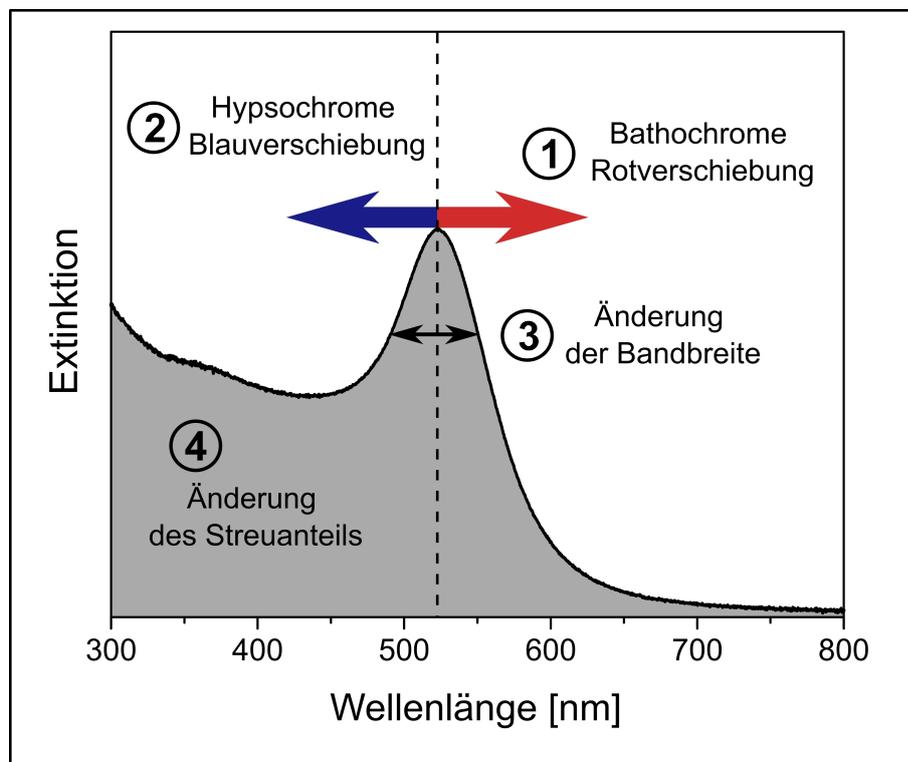


Abbildung 2.5: Darstellung der möglichen Einflüsse auf die Plasmonenresonanz und deren Effekte auf die Bande im Extinktionsspektrum am Beispiel von quasi-sphärischen Gold-Partikeln. Die in Tabelle 1 aufgelisteten Einflüsse können zur Rotverschiebung (1), Blauverschiebung (2), Bandbreitenänderung (3) oder der Zunahme oder Abnahme des Streuanteils (4) des Extinktionsspektrums führen. So können Partikel gezielt so hergestellt werden, dass sie den Anforderungen bestimmter Anwendungen genügen können. Beispielsweise der gezielten Anregung der Plasmonenresonanz beim Maximum der Bande mit monochromatischem Licht einer Wellenlänge.

Tabelle 1: Tabellarische Auflistung der unterschiedlichen Einflüsse auf die LOPR und ihre Effekte im UV-Vis-NIR Spektrum.

①	<ul style="list-style-type: none"> • Zunehmende Ladungsträgerdichte im (n) Partikel • Temperaturverringering: Kontraktion des Atomgitters (Zunahme der Ladungsträgerdichte) • Einflüsse durch Wechselwirkung mit MOs der Liganden (CID-Modell) • im extrinsischen (dynamischen) Regime (Partikel > 30 nm) Verkleinerung führt zu weniger Dämpfung und weniger Multimoden möglich • Partikel < 10 nm intrinsisches Regime keine Multimoden Bandenposition unabhängig von Partikelradius • Abnahme von ϵ_m der Umgebung (Wasser \rightarrow Luft) • Dämpfung durch Oberflächen-Streuprozesse nimmt mit kleiner werdendem Partikelradius zu • Zunahme der effektiven Masse in anderen Materialien oder bei anderen Ladungsträgern
②	<ul style="list-style-type: none"> • Abnehmende Ladungsträgerdichte im (n) Partikel • Zunahme von ϵ_m der Umgebung (Wasser \rightarrow Glas) • Zunahme der Partikelgröße > 10 nm (extrinsisches Regime) Quasi-statische Näherung ist weniger zutreffend, höhere Multimoden können mit weniger Energie angeregt werden • Retardierung, durch die Partikelgröße werden nicht mehr alle Elektronen gleichmäßig in Schwingung versetzt (Dämpfung durch Dephasierung der Schwingung) (ab 60 nm) • Abnahme der effektiven Masse in anderen Materialien oder bei andern Ladungsträgern • Weitere energetisch niedrigere Schwingungsmoden durch Symmetriebruch in der Geometrie der Partikel (Stäbchen und Plättchen) • Plasmonenkopplung (effektive Vergrößerung des schwingenden Systems)
③	<ul style="list-style-type: none"> • Ab 30 nm Partikelgröße (extrinsisches Regime) stärkere Dämpfung durch stärkere Oberflächen und Defektstreuung, Bandbreite nimmt zu. • Dephasierung durch Inhomogenität des Feldes innerhalb der Partikel bei großen Partikeln (Retardierung). Bandbreite nimmt zu • Zusätzliche Defektstreuung bei defektreichen Materialien. Bandbreite nimmt zu
④	<ul style="list-style-type: none"> • Partikel < 50 nm Absorption überwiegt • Partikel > 50 nm Absorption und RAYLEIGH-Streuung gleichwertig • Partikel > 70 nm RAYLEIGH-Streuung überwiegt

Einige der wichtigsten Einflüsse sind im folgenden stichpunktartig diskutiert. Neben diesen gibt es aber noch weitere in der Literatur diskutierte Einflüsse auf die LOPR, die beispielsweise auch bei sehr kleinen Partikeln quantenmechanischer Natur sein können.^[31]

- **Nicht absorbierendes dielektrisches Medium**

Anhand von Gl 2.1.22 ist ein Einfluss des das Partikel umgebenden Mediums anhand seiner dielektrischen Konstante ersichtlich. Wenn ϵ_m kleiner wird (Übergang von Wasser zu Luft), vergrößert sich die Resonanzfrequenz und die Wellenlänge wird entsprechend kleiner (Rotverschiebung der Resonanzfrequenz).^[31]

- **Absorbierendes dielektrisches Medium**

Werden die betrachteten Nanopartikel mit einem dielektrisch aktiven Material umschlossen, kommt es zusätzlich zum Effekt der Dielektrizitätskonstante des Mediums auf die Resonanzlage zur Abschirmung der anregenden EM-Welle durch Absorption, was zum Intensitätsverlust der Plasmonenbande führt.^[31]

- **Wechselwirkung mit Oberflächenmolekülen**

Die Anbindung oder Physisorption von organischen Molekülen an der Oberfläche der Partikel kann die Plasmonenbande auf unterschiedliche Arten beeinflussen (CID, Chemical Interface Damping).

1. Durch zusätzliche Relaxationswege wird die Dephasierung der Elektronenschwingungen begünstigt, was die Dämpfung und die Bandbreite der Plasmonenbande zunehmen lässt. Zusätzlich findet eine Rotverschiebung der Bande statt.
2. Durch die Bindungsteilung der Elektronen mit den Molekülen wird die effektive Elektronenanzahl der Elektronen, welche an der LOPR teilnehmen (n), verringert (Rotverschiebung).
3. Durch die Oberflächenmoleküle ändert sich auch die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums (ϵ_m) und die Plasmonenbande kann sich abhängig von der Änderung verschieben.^[31]

- **Temperatur**

Dadurch, dass sich die Atome des Gitters bei Temperaturen > 0 K in Bewegung befinden, führt eine Änderung der Temperatur zur Änderung der effektiven Größe des Atomgitters. Davon ist auch die Ladungsträgerdichte beeinflusst und diese kann damit als temperaturabhängig betrachtet werden. Eine Änderung der Ladungsträgerdichte führt zur Änderung der Resonanzlage der LOPR. Dies lässt sich auch durch eine modifizierte Gleichung für die Plasmafrequenz (Gl. 2.1.34) darstellen.^[31]

$$\omega_p(T) = \sqrt{\frac{e^2 n(T)}{m_{eff} \epsilon_m}} \quad (2.1.34)$$

Die Temperaturerhöhung äußert sich in einer Rotverschiebung und Vergrößerung der Bandbreite der Plasmonenbande. Umgekehrt kann eine Verringerung der Temperatur zur Verkleinerung der Bandbreite und zu einer Blauverschiebung führen. Bei sehr schnellen Heizprozessen ist auch ein temperaturabhängiger Einfluss auf die Dämpfung möglich, da diese mit der Relaxationsrate der Elektron-Elektron Wechselwirkungen zusammenhängt und diese von der eingetragenen Energie in das Elektronengas (und damit der elektronischen Temperatur) abhängt.^[31]

- **Verhältnis zwischen Absorptions- und Streuquerschnitt**

Aufgrund der unterschiedlichen Größenabhängigkeiten des Streu- und Absorptionsquerschnittes eines sphärischen Nanopartikels (siehe Gln. 2.1.23 und 2.1.24) ändert sich das Verhältnis zwischen RAYLEIGH-Streuung und Absorption mit der Partikelgröße. Bei Partikeln, die kleiner als die Wellenlänge der anregenden Strahlung sind, überwiegt die Absorption. Bei Partikeln ab 50 nm Größe ist der Beitrag beider Querschnitte gleichzusetzen und bei Partikeln größer als 70 nm überwiegt die RAYLEIGH-Streuung.^[31] Haben die Partikel eine Größe, die der Wellenlänge des Lichtes (mehrere 100 nm) entspricht, geht die RAYLEIGH-Streuung in die MIE-Streuung über.

- **Extrinsischer Größeneffekt**

Wenn die Partikelgröße den Punkt erreicht, an dem die quasi-statische Näherung nicht mehr gilt ($d > 30$ nm) und das elektrische Feld innerhalb des Partikels nicht mehr als konstant angesehen werden kann, setzt eine Dephasierung der Elektronenschwingungen ein und die Elektronen relaxieren unterschiedlich schnell, was zur Vergrößerung der Bandbreite der Plasmonenbande und einer Rotverschiebung führt. Ebenso führt eine zusätzliche Anregung von Multimoden bei geringeren Energien zu den gleichen Effekten auf die Plasmonenbande.^[31]

- **Intrinsischer Größeneffekt**

Für Partikel kleiner als 30 nm ist die Streuung der Elektronen an der Oberfläche der Partikel nicht mehr vernachlässigbar und der Term der nicht strahlenden Dämpfungsanteile wird dominant. Dies führt zur Verbreiterung der Bandbreite und zur fast vollständigen Auslöschung der LOPR-Bande für Partikel im Bereich von 2 nm Größe.^[31]

- **Geometrie**

Durch die Veränderung der Geometrie und Abweichung vom symmetrischen Fall einer Kugel

zu beispielsweise Stäbchen oder Plättchen lassen sich weitere Resonanzfälle für die Plasmonenschwingungen erzeugen. So entstehen im Falle von Stäbchen und Plättchen mehrere Banden im Spektrum, die mit den Kantenlängen der Geometrien beziehungsweise dem Aspektverhältnis der Kantenlängen der Partikel korrespondieren. Für die Länge eines Stäbchens lässt sich so eine longitudinale Schwingungsmode zusätzlich zur transversalen Mode beobachten, die mit der Breite des Stäbchens korrespondiert. Dabei ist die longitudinale Mode im Vergleich zur transversalen (bei sphärischen Partikeln auch auftretenden) Mode stark rotverschoben. Die zur Rotverschiebung führende geringere Energie, die zur Anregung nötig ist, lässt sich durch eine größer werdende Rückstellkraft bei der Auslenkung der Elektronen über die Länge des Stäbchens erklären. Durch den längeren Abstand der getrennten Ladungen wird das rückstellende Dipolmoment größer und die Polarisierbarkeit des Elektronengases erhöht sich.^[31]

- **Plasmonenkopplung**

Durch eine geometrische Nähe mehrerer plasmonischer Partikel ist eine Kopplung von deren Plasmonenschwingungen aufgrund der Wechselwirkung der einzelnen EM-Felder miteinander möglich. So kann bei gezielter Assemblierung oder bei Agglomeration oder Aggregation mehrerer Partikel eine starke Rotverschiebung und Bandenverbreiterung hervorgerufen werden, die sich mit der Größe des effektiven schwingenden Systems begründen lässt.

- **Materialkomposition**

Durch die Wahl des Materials der Partikel lässt sich die Art, die effektive Masse und die Dichte der beweglichen Ladungsträger, welche die Plasmonenresonanz hervorrufen, beeinflussen. Dabei ist beispielsweise neben der Schwingung der Elektronen auch eine Schwingung von positiv geladenen Löchern (h^+) mit anderer effektiver Masse möglich.^[22,31] Bei weiteren Materialien lässt sich anhand der chemischen Phase die Resonanzlage einstellen. Eine gezielte Einbringung von Defekten in das Kristallgitter beeinflusst die Resonanzlage aufgrund der Dämpfung durch Defektstreuung. Auch lässt sich bei Metallen die Elektronendichte und Polarisierbarkeit der Partikel durch die Verwendung von Legierungen verändern und die Resonanzlage beeinflussen.^[31]

2.2 Plasmonisches Laserheizen

Die in Partikeln und Festkörpern stattfindenden Anregungs- und Relaxationsprozesse bestimmen die letztendliche Entstehung von Temperaturdifferenzen nach Anregung durch Licht. Dabei stellen die Intensität, die Wellenlänge (Energie der Photonen) und die Pulsdauer wichtige Parameter. Insbesondere die Pulsdauer ist entscheidend dafür, wie der Heizprozess theoretisch betrachtet werden muss. Sehr kurze Laserpulse können direkt Einfluss auf die Relaxationsprozesse haben und machen es nötig, komplexe Differentialgleichungen zur deren Beschreibung aufzustellen (Zwei-Temperaturmodelle, siehe Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3). Aufgrund dieser Komplexität, kommen die beschriebenen Zwei-Temperaturmodelle nicht in dieser Arbeit zum Einsatz und die entsprechenden Abschnitte in der Theorie sind als ergänzende Diskurse anzusehen. Sind die Pulse verhältnismäßig lang und liegen wie die in den Experimenten zu dieser Arbeit verwendeten Pulse im Nanosekundenbereich, ist die Anwendung von Zwei-Temperaturmodellen nicht mehr nötig und die Temperaturen können anhand von Gleichungen aus der klassischen Wärmelehre wie der FOURIER-Gleichung und dem NEWTONschen Abkühlungsgesetz abgeschätzt werden (siehe Abschnitte 2.2.3 und 2.2.4).

2.2.1 Heizprozess in Halbleitern und Isolatoren, Unterschiede zum plasmonischen Heizen

Der Charakter der auf die Anregung durch Laserbestrahlung stattfindenden Thermalisierung ist stark von der Materialklasse des bestrahlten Systems abhängig. Metallische, halbleitende und isolierende Materialien werden auf unterschiedliche Weise durch die Laserstrahlung angeregt und beeinflusst. Die Anregung in metallischen beziehungsweise plasmonischen Materialien mit frei beweglichen Ladungsträgern wurde bereits ausführlich behandelt. Um die essentiellen Unterschiede der Anregung der drei Materialklassen aufzuzeigen, sollen auch die Anregung in Halbleitern und Isolatoren hier kurz erläutert werden.

Elektronische Anregung in Halbleitern und Isolatoren Da die Elektronen in Halbleitern stärker an den Atomrümpfen des Materials lokalisiert sind, können diese sich nicht über das vollständige Kristallgitter bewegen und im Gegensatz zum Metall nur eine begrenzte Anzahl an Zuständen einnehmen (Valenzband). Wirkt eine Anregungsenergie von Außen auf die Elektronen ein, können die Elektronen stärker delokalisiert vorliegen und Zustände bei höheren Energien einnehmen (Leitungsband).^[33] Dadurch wird das Material elektrisch leitend. Anhand der quantenmechanischen Betrachtung der Energiezustände im Halbleitersystem lässt sich schlussfolgern, dass der Übergang zwischen nicht leitendem und leitendem Zustand nicht kontinuierlich ist und es Zustände gibt, die nicht eingenommen werden können. Dadurch entsteht die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband.^[33] Daraus ergibt sich die Absorptionsbedingung für ein auf das Material treffendes Photon. Dieses muss mindestens die Energie die Bandlücke aufweisen, damit eine Anregung (Bandübergang) stattfinden kann. Es wird zwischen indirekten und direkten Bandübergängen unterschieden. Bei direkten Bandübergängen liegt die höchste Energie des Valenzbandes in der Dispersionsrelation der Elektronen direkt unter der niedrigsten Energie des Leitungsbandes. Dadurch kann der Übertrag der Elektronenenergie direkt zwischen den Bändern stattfinden. Liegen Maximum und Minimum nicht direkt untereinander, wird der Impulsunterschied der Elektronen durch die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons so angepasst, dass ein Energieübertrag zustande kommt.^[33] Durch den Übergang in das Leitungsband und die damit einhergehende Delokalisierung des Elektrons entsteht eine Ladungsauffrennung zwischen dem Elektron (-) und seinem „ursprünglichen Platz“ im Kristallgitter (+). Diese Gegenladung wird auch als Loch bezeichnet und bildet mit dem Elektron ein im Kristallgitter bewegliches Quasiteilchen (Exziton).^[33,34] Exzitonen stellen die angeregten Zustände des Halbleiters

dar und relaxieren unter Wechselwirkung mit dem Kristallgitter nach charakteristischen Zeitspannen zurück in ihren Grundzustand. Je nach Art der Wechselwirkung wird dabei (thermische) Energie an das Kristallgitter übertragen oder bei radiativen Vorgängen Strahlung emittiert. Generell lässt sich der Gesamtprozess aus Absorption und Heizen in fünf Unterprozesse aufteilen: ^[35,36]

- (1) Absorption eines Photons und Generierung des Exzitons
- (2) Thermalisierung der angeregten Elektronen-Loch-Paare zum Quasiequilibrium
- (3) Diffusion der überschüssigen Elektronen und Löcher
- (4) Ladungsträger-Rekombination (Relaxation der Exzitonen) und Übertragung von deren Energie auf das Kristallgitter
- (5) Diffusion der in (2) und (4) erzeugten Gitterphononen (der erzeugten Wärme)

Teile dieses Prozesses lassen sich auch anhand einer vereinfachten Darstellung der Halbleiter-Bandstruktur erläutern (siehe Abb. 2.6).

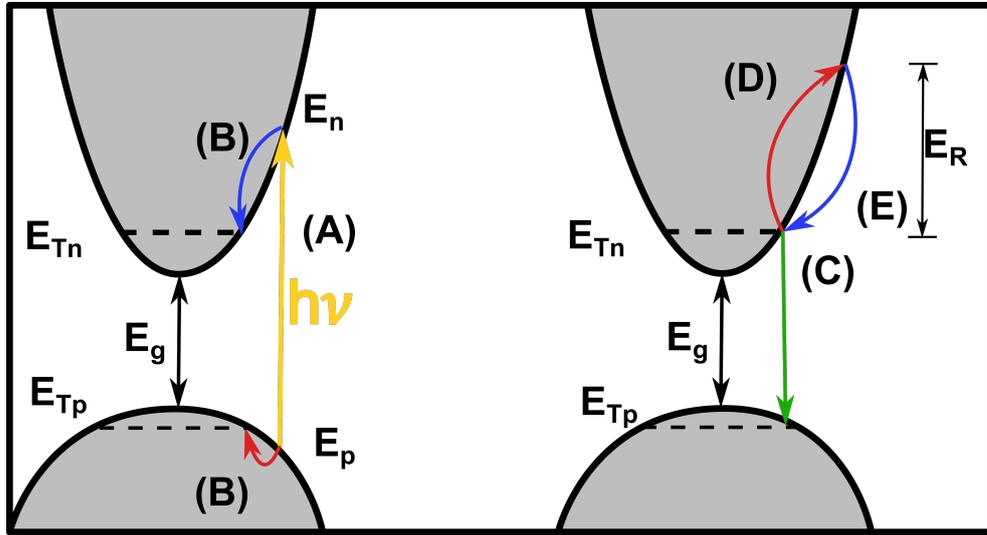


Abbildung 2.6: Darstellung der bei Anregung eines Halbleiters ablaufenden Anregungs- und Relaxationsprozesse in einer vereinfachten Bandstruktur. **(A):** Trifft ein Photon ($h\nu$) mit mindestens der Energiedifferenz der Bandlücke (E_g) auf das Material, wird es absorbiert und es entsteht ein Elektron-Loch-Paar mit der Energie E_p für das Loch und der Energie E_n für das Elektron. Nach Absorption stellt sich ein Quasi-Equilibrium ein, in dem das Loch die Energie E_{Tp} und das Elektron die Energie E_{Tn} einnehmen **(B)**. Dabei wird aufgrund der Geschwindigkeit des Prozesses nur sehr wenig Energie auf das Gitter übertragen. **(D)** Im Zuge des AUGER-Prozesses wird die Energie des Elektrons auf ein weiteres Elektron übertragen und dieses relaxiert unter Abgabe der Relaxationsenergie E_R zurück zum Quasi-Equilibrium **(E)**. Nachdem Elektronen und Löcher für einen gewissen Zeitraum durch das Kristallgitter diffundiert sind, findet die letztendliche Rekombination zwischen Löchern und Elektronen statt **(C)** und das System befindet sich wieder im Anfangszustand. Adaptiert aus [35]

Wird ein Photon mit einer Energie $h\nu$ größer als die Bandlücke (E_g) von einem Halbleiter absorbiert **(A)**, geht das Elektron in das Leitungsband über und erhält die Energie E_n . Das generierte Loch verbleibt im Valenzband und erhält die Energie E_p . ^[35,36] Daraufhin findet innerhalb einer Picosekunde die Thermalisierung **(B)** durch Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen, Löchern und den Phononen des Kristallgitters statt, die in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet werden. Danach herrscht ein Quasi-Equilibrium, in dem die Löcher die Energie E_{Tp} und die Elektronen die Energie E_{Tn} aufweisen. ^[35,36] Die Energie, die bei diesem Thermalisierungsprozess ausgetauscht wird (E_T), berechnet sich anhand von Gl. 2.2.1:

$$E_T = E_n - E_{Tn} + E_p - E_{Tp} \quad (2.2.1)$$

$$E_R = h \cdot \nu - E_T = +E_g + E_{Tn} + E_{Tp} \quad (2.2.2)$$

Da diese Thermalisierung extrem schnell abläuft und die Ladungsträger keine Zeit haben zu diffundieren, ist die Energieabgabe stark innerhalb des Kristallgitters lokalisiert und trägt wenig zur Erhitzung des gesamten Kristalls bei. Nachdem die entstandenen Exzitonen eine gewisse Zeit lang (typischerweise mehrere Picosekunden) innerhalb des Kristallgitters diffundiert sind, rekombinieren sie wieder durch den AUGER-Prozess. Dabei wird die Energie für die Rekombination (E_R , Gl. 2.2.2) an ein weiteres Elektron abgegeben (C). Dieses (AUGER)-Elektron gibt daraufhin in (D) die Energie entweder an das Kristallgitter in Form von Phononen ab (nicht strahlende Rekombination) oder konvertiert die Energie zu Strahlung, die in Form von Photonen abgegeben wird (strahlende Rekombination).^[35,36]

Da Isolatoren generell eine ähnliche Bandstruktur wie Halbleiter mit einer wesentlich größeren Bandlücke aufweisen, lassen sich die für Halbleiter hier beschriebenen Prozesse für ausreichend hohe Photonenenergien im Groben auch auf Isolatoren übertragen. Weiterhin spielen Defekte hier eine wichtige Rolle, welche lokalisiert die Bandstruktur des Kristallgitters so beeinflussen können, dass eine Absorption möglich ist.^[36]

Unterschied zur Plasmonenanregung Im Bereich der Anregung durch Laserpulse mit Photonen ausreichend hoher Energie können sehr hohe Energiedichten mit einer sehr großen Photonenzahl erreicht werden. Da der Anregungsprozess in Halbleitern und Isolatoren davon abhängig ist, wie viele Energieniveaus im Valenzband verlassen werden können und wie viele Niveaus im Leitungsband eingenommen werden können, ist je nach Material und anregenden Photonen nur eine begrenzte Anzahl an Übergängen pro Zeiteinheit möglich. Sind alle passenden Übergänge ausgeschöpft, kann das Material keine weitere Energie mehr absorbieren und wird für Photonen bei diesen Energien durchlässig. Dieser Ausbleichungseffekt wird auch als Bleaching bezeichnet.^[20] Je nach Pulsdauer ist es möglich, dass ein Großteil der Energie des Laserpulses nicht auf das Material übertragen wird.^[20] Ist die Pulsdauer kleiner als die Relaxationszeiten der Anregungen (beispielsweise bei Femtosekunden-Pulsen), ist dies der Fall. Bei längeren Pulsdauern (Nanosekunden-Pulse) können innerhalb der Anregungszeit durch den Laserpuls mehrere Anregungs- und Relaxationsprozesse durchlaufen werden und es kann insgesamt mehr Energie übertragen werden. Bei plasmonischer Anregung tritt dieser Bleaching-Effekt nicht auf, da es keine limitierende Anzahl an Übergängen gibt. Das Ausmaß der Energieübertragung auf die Elektronen ist nur durch die Resonanzlage der Schwingung in Bezug auf die Elektronen und Photonen begrenzt. Mit der Energiedichte und der Anzahl der Photonen erhöht sich bei der Plasmonenschwingung direkt die kinetische Energie der Elektronen. Hier sind die limitierenden Faktoren durch die Interaktion mit dem Kristallgitter gegeben- Die Rückstellkräfte und das Ausmaß der Dämpfung der Schwingungen bestimmen die Relaxationsraten, die der Anregung entgegenwirken. Da es jedoch wie bei Halbleitern und Isolatoren zu keinen „Totzeiten“ kommt, in denen keine Energie aufgenommen werden kann. Daher ist davon auszugehen, dass die Energieübertragung auf die Elektronen bei der plasmonischen Anregung sehr viel effizienter als bei der Anregung über eine Bandlücke hinweg ist und dadurch letztendlich beim Laserheizen leichter höhere Temperaturen erreicht werden können. Dies ist jedoch auch von der Effizienz des Energieübertrags von den Elektronen auf die Gitterschwingungen bei den unterschiedlichen Relaxationsprozesse in beiden Materialien abhängig. Es sollen jedoch im Weiteren nur die Relaxationsprozesse bei plasmonischen Materialien genauer betrachtet werden.

2.2.2 Elektronische und Thermische Relaxationsprozesse in plasmonischen Materialien

Wird ein Gold-Nanopartikel oder ein anderes metallisches, plasmonisches Nanopartikel durch einen kurzen Licht- oder Laserpuls angeregt, finden daraufhin einige miteinander verknüpfte Prozesse im Elektronensystem (beziehungsweise Elektronengas) und im Atomgitter des Materials statt, die zum

gesamten Thermalisierungsprozess des Partikels beitragen. In Abbildung 2.7 sind diese Prozesse und die Zeitskalen, in denen sie stattfinden, schematisch dargestellt.

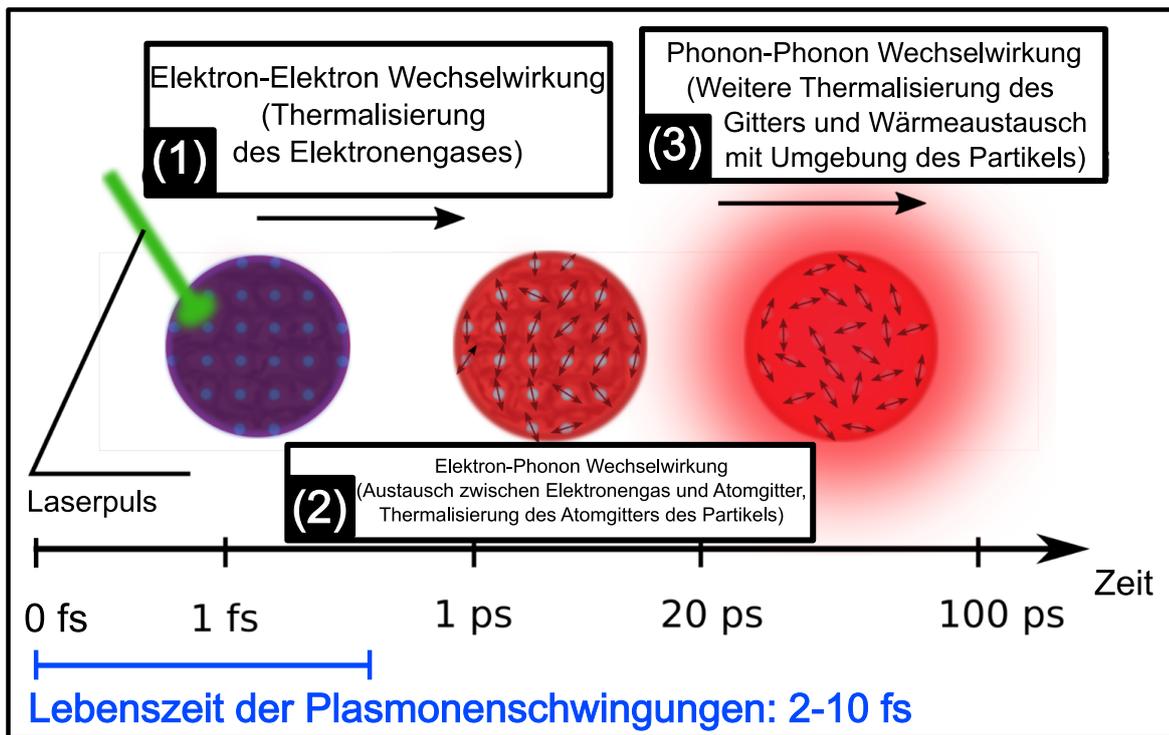


Abbildung 2.7: Übersicht über die Abfolge und Zeitskala der unterschiedlichen Relaxationsprozesse in einem Nanopartikel nach Anregung durch einen Laserpuls. **(1):** Direkt nach Eintreffen des Laserpulses werden die Elektronen innerhalb weniger Femtosekunden durch das EM-Wechselfeld des Lichtes angeregt. Dabei gewinnen die Elektronen des Elektronengases des Partikels an Energie und das Elektronengas thermalisiert (seine Elektronentemperatur erhöht sich.) **(2):** Sind mehrere Picosekunden vergangen, setzt die Thermalisierung des Atomgitters durch Elektronen-Phononen Wechselwirkungen ein und das Partikel beginnt sich aufzuheizen. **(3):** Nach etwa 20 Picosekunden beginnt die Thermalisierung auch auf die Umgebung des aufgeheizten Partikels überzugehen und das Partikel gibt die aufgebaute Wärme an die Umgebung ab und beginnt sich wieder abzukühlen.

Wird ein Nanopartikel von einem kurzen Laserpuls getroffen, beginnen innerhalb von wenigen Femtosekunden die durch das EM-Feld des Lichtes angeregten Elektronen das Elektronengas zu thermalisieren und so die Energie des Laserpulses aufzunehmen. Nach mehreren hundert Femtosekunden bis zu einer Picosekunde ist das Elektronengas vollständig thermalisiert und hat ein Gleichgewicht bei einer Elektronentemperatur über der Temperatur im Normalzustand erreicht. Nun beginnt die Elektron-Phonon Wechselwirkung einzusetzen, bei der die Energie des aufgeheizten Elektronengases auch auf das Atomgitter des Partikels übergeht. Durch die thermische Bewegung und Stöße der Elektronen mit den Gitteratomkernen fangen auch diese an zu schwingen und es entstehen thermische Phononen im Atomgitter und die Temperatur des Partikels erhöht sich. Neben der Erhitzung des Atomgitters beginnt nach etwa 20 Picosekunden auch der Wärmeaustausch des Partikels mit seiner Umgebung. Über unterschiedliche Mechanismen wird dabei über die Partikeloberfläche die thermische Energie des Atomgitters des Partikels an die Moleküle oder den Festkörper in der nächsten Umgebung des Partikels abgegeben und das Partikel beginnt sich abzukühlen.^[30] An dieser Stelle ist anzumerken, dass auch wenn die Prozesse hier als sequentiell beschreiben werden, diese keinesfalls immer strikt nacheinander ablaufen müssen. Je nach Ausprägung der experimentellen Parameter (wie Puls bzw. Heizdauer oder Stärke der Kühleffekte durch bspw. eine sehr kalte Umgebung) werden die Prozesse so beeinflusst, dass diese auch parallel ablaufen. So ist es bei den meisten ultrakurzen Laserpulsen beispielsweise sehr wahrscheinlich der Fall, dass die Thermalisierung des Elektronengases aufgrund der

langen Pulsdauer noch gar nicht abgeschlossen ist, wenn der Energieaustausch mit dem Atomgitter beginnt. Ähnliche Situationen sind auch für die beiden anderen Phasen der gesamten Thermalisierung im Partikel denkbar. Dies macht die konkrete Beschreibung des kompletten Prozesses kompliziert und erfordert komplexe theoretische Modelle, siehe Abschnitt *Wärmetransfer (Fourier-Gleichung und Zwei-Temperatur-Modelle)* (2.2.3).

Elektron-Elektron Wechselwirkung Die thermische Situation im Elektronengas eines Materials mit überwiegend metallischem Charakter ist hauptsächlich durch Elektronen-Elektronen Wechselwirkungen bestimmt. Diese als Stöße zwischen den Elektronen beschreibbaren Wechselwirkungen folgen der FERMI-DIRAC-Statistik und es lässt sich eine elektronische Temperatur definieren.^[30] Diese elektronische Temperatur ist nicht direkt als klassische Temperatur anzusehen, da sie nicht die thermische Bewegung von Materie beschreibt. Die Energie der hochenergetischen Elektronen eines Elektronengases mit hoher elektronischer Temperatur kann jedoch auf das Atomgitter übertragen werden. Daher ist nur indirekt eine reale Temperatur mit der elektronischen Temperatur verknüpft. In Bezug auf die FERMI-DIRAC-Statistik entspricht jede Temperatur einer Elektronenverteilung. Dieser Zusammenhang ist durch Gleichung 2.2.3 beschrieben.^[30]

$$f = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F/kT)} \quad (2.2.3)$$

Dabei sind k, T, E_F und E die BOLTZMANN-Konstante, die (elektronische) Temperatur, die Fermi-Energie und die Energie des zur Temperatur gehörenden Energieniveaus der Elektronen im Elektronengas. Die Gleichung ergibt sich anhand der Überlegung, dass wenn die freien Elektronen des Elektronengases mit den Atomen inelastisch stoßen, eine Energie ΔE durch eine Zustandsänderung der beteiligten Elektronen und Atome übertragen werden kann. Hier sei zur Vereinfachung die Annahme gemacht, dass die Atome als Zwei-Niveau System beschrieben werden können. Unter diesen Bedingungen kann angenommen werden, dass die Wahrscheinlichkeit (W) dafür, dass ein Elektron vom energetischen Grundzustand (E) durch einen Stoß in den angeregten Zustand ($E + \Delta E$) übergeht, durch Gleichung 2.2.4 beschreibbar ist.^[37]

$$W = f(E) \cdot [1 - f(E + \Delta E)] \cdot p(\Delta E) \quad (2.2.4)$$

Dabei stehen $f(E)$ und $f(E + \Delta E)$ jeweils für die Wahrscheinlichkeit, das ein Elektron den Energiezustand E hat und für die Wahrscheinlichkeit, dass der Energiezustand $E + \Delta E$ eingenommen werden kann. Der Faktor $p(\Delta E)$ beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die beteiligten Atome bereits den Energiezustand ΔE einnehmen. Umgekehrt zu der Wahrscheinlichkeit für den Fall, dass ein Elektron Energie aufnimmt und in ein höheres Energieniveau geht, lässt sich anhand von Gleichung 2.2.5 die Wahrscheinlichkeit für den Umkehrprozess, also eine Energieabgabe durch einen Stoß, definieren.^[37]

$$W' = f(E + \Delta E) \cdot [1 - f(E)] \cdot p(0) \quad (2.2.5)$$

Wird nun vorausgesetzt, dass im stationären Zustand gleich viele Stöße unter Energieaufnahme wie Rückstöße unter Energieabgabe stattfinden, muss $W = W'$ gelten. Wird von einer Zustandsverteilung der Atome, die der Boltzmann-Verteilung entspricht, ausgegangen, lässt sich durch Einsetzen der Atomzustände aus Gln. 2.2.4 und 2.2.5 Gleichung 2.2.6 erhalten.^[37]

$$\frac{p(\Delta E)}{p(0)} = \frac{f(E + \Delta E)}{1 - f(E + \Delta E)} \cdot \frac{1 - f(E)}{f(E)} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (2.2.6)$$

Für diese Gleichung lässt sich nun die Forderung, dass $W = W'$ sein soll, durch Gl. 2.2.7 erfüllen und es ergibt sich Gl. 2.2.8, wenn nach $f(E)$ aufgelöst wird. Durch das Einsetzen für die Konstante

C von $C = \exp(-E_F/k_B T)$, ergibt sich letztendlich die FERMI-DIRAC-Verteilungsfunktion für die elektronischen Temperaturen des Elektronengases (Gleichung 2.2.3).^[37]

$$\frac{1 - f(E)}{f(E)} = C \cdot e^{E/k_B T} \quad (2.2.7)$$

$$f(E) = \frac{1}{C \cdot e^{E/k_B T} + 1} \quad (2.2.8)$$

Anhand der erhaltenen Verteilungsfunktion lassen sich die Vorgänge bei der Thermalisierung des Elektronengases, wie in Abb. 2.8 gezeigt ist, darstellen.^[30] Vor der Anregung des Elektronengases befinden sich alle Elektronen in nicht angeregten Zuständen unterhalb der FERMI-Energie (E_F). Darüber sind sämtliche elektronischen Zustände des Systems unbesetzt Abb. 2.8A. Dieser Situation entspricht im Extremfall die in Abb. 2.8C dargestellte FERMI-DIRAC-Funktion, die einer elektronischen Temperatur von 0 K zugeordnet werden kann. Unterhalb des FERMI-Niveaus hat sie den Maximalwert von Eins und oberhalb beträgt sie einer Stufenfunktion entsprechend Null. Werden die Elektronen des Elektronengases nun angeregt, ist ein Teil der Niveaus unterhalb der FERMI-Energie unbesetzt und ein anderer Teil oberhalb der FERMI-Energie besetzt. Abhängig von der Intensität der Anregung nimmt dieser Trend in der Zustandsverteilung immer weiter zu. Entsprechend verändern sich auch die Verteilungsfunktionen, die bei größeren Intensitäten höheren Temperaturen zugeordnet werden können. Die zuvor einer Stufenfunktion ähnliche Verteilung nimmt mit steigender Temperatur immer mehr die Form einer sigmoidalen Funktion an und flacht im Bereich um den Wert der FERMI-Energie immer weiter ab.

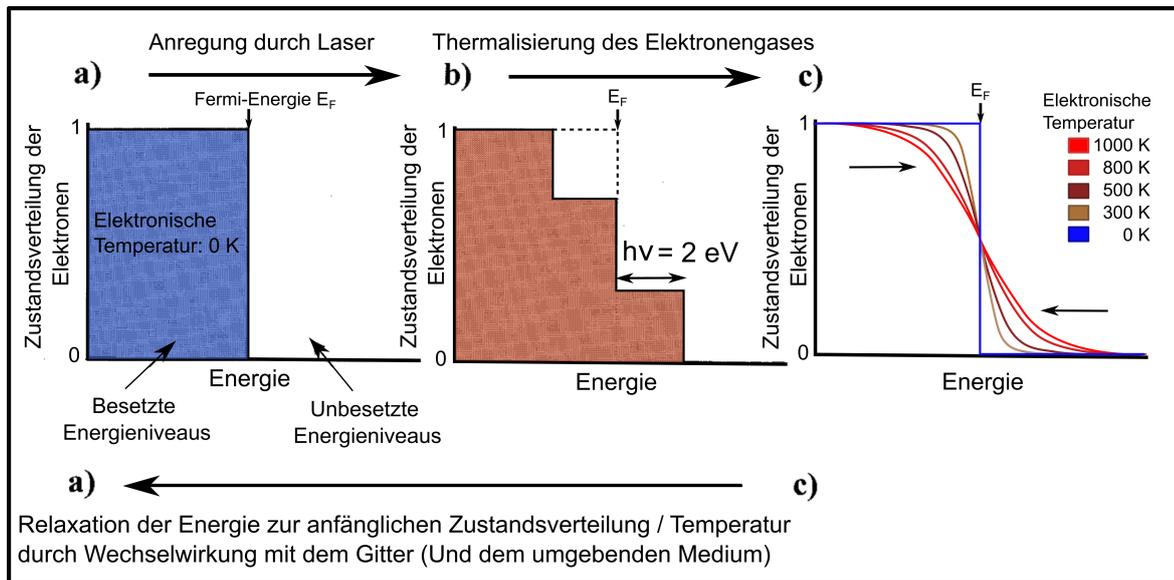


Abbildung 2.8: Zustandsverteilung der Elektronen im Elektronengas vor und nach der Anregung durch einen Laserpuls. Die Elektronen befinden sich vor der Anregung vollständig auf Energieniveaus unterhalb der FERMI-Energie (a) (elektronische Temperatur = 0 K). Nach der Anregung nehmen einige der Elektronen die Energie des Pulses auf und besetzen Energieniveaus oberhalb der FERMI-Energie (b). Das Elektronengas beginnt sich zu thermalisieren und die Elektronen wechselwirken miteinander und mit den Gitterschwingungen des Materials, wobei Energie ausgetauscht wird. Die vor der Anregung einer Stufenfunktion entsprechende Zustandsverteilung ähnelt nach der Anregung einer sigmoidalen Funktion. Mit fortschreitender Zeit verliert das Elektronengas wieder Energie durch die Wechselwirkungen und die Zustandsverteilung relaxiert auf den Ausgangszustand zurück. Adaptiert aus [30]

Die Energie der Anregung bleibt bei der Thermalisierung des Elektronengases bis zum Erreichen der durch die Anregung maximal möglichen elektronischen Temperatur aufgrund der elastischen Elektronenstöße vollständig erhalten.^[30] Erst beim Einsetzen der Elektronen-Phononen Wechselwirkungen

verliert das Elektronengas Energie, beziehungsweise verringert seine Temperatur, wobei sich die Verteilungsfunktion von der sigmoidalen Form wieder einer Stufenfunktion annähert. Die Geschwindigkeit des dargestellten Thermalisierungsprozesses lässt sich anhand der in Abb. 2.9 dargestellten Relaxationskurve für Gold-Partikel, die mit Femtosekunden-Laserpulsen bei 800 nm angeregt wurden, abschätzen. Aufgrund der gewählten Anregungswellenlänge ist davon auszugehen, dass ausschließlich intraband Übergänge der Elektronen angeregt wurden. Die in der Abbildung gezeigte gestrichelte Linie stellt den Verlauf der auf der logarithmischen Skala linear abnehmenden Änderung in der Absorption der Probe durch die Elektronen-Phononen Relaxation dar. Es zeigt sich, dass die durch die Messwerte definierte Kurve (Kreise) nicht vollständig der linearen Abnahme gehorcht. Dies impliziert die Anwesenheit eines weiteren schneller ablaufenden Prozesses direkt nach der Anregung. Die Abweichung (eingekreist) kann der Elektron-Elektron Thermalisierung zugeordnet werden und diese hat somit in dieser Messung eine Zeitkonstante im Bereich zwischen 500 Femtosekunden und einer Picosekunde.

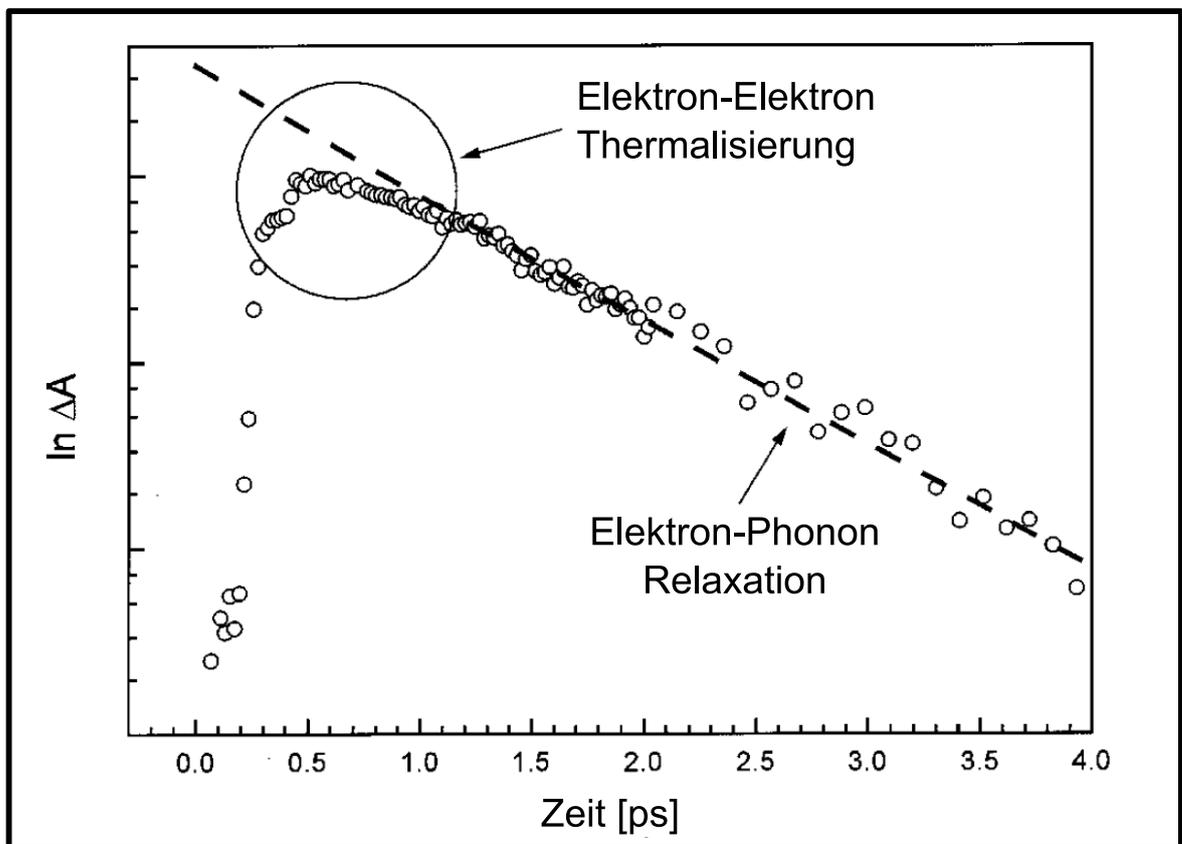


Abbildung 2.9: Relaxationskurve der Absorption von Gold-Nanopartikeln nach Anregung mit einem Femtosekunden-Laserpuls. Die gestrichelte gerade Linie entspricht dem Verlauf des Energieverlustes durch die Elektron-Phonon Relaxation, welche mehrere Picosekunden andauert. Im Bereich zwischen 0,2 und einer Picosekunde befindet sich ein Bereich, in dem die Messwerte abweichend von dieser Geraden verlaufen. Diese Abweichung lässt sich der Elektron-Elektron Thermalisierung zuordnen und damit eine Lebenszeit von etwa 500 bis 1000 Femtosekunden für die Elektron-Elektron Wechselwirkungen festlegen. Adaptiert aus [30]

Zur Beschreibung elastischer Elektron-Elektron Stöße lässt sich beim Stoßprozess zweier Elektronen (1) und (2) zunächst annehmen, dass der Energieerhaltungssatz und der Impulserhaltungssatz gelten. Aus ersterem folgt, dass die Energie der von den Elektronen vor dem Stoß eingenommenen Niveaus (E_1 und E_2) der Energie der nach dem Stoß besetzten Niveaus entsprechen muss. (Gl. 2.2.9)^[34]

$$E_1 + E_2 = E_3 + E_4 \quad (2.2.9)$$

Aus der Erhaltung des Impulses folgt, dass auch die Wellenvektoren der Elektronen (k_i) die Beziehung in Gleichung 2.2.10 erfüllen müssen.

$$k_1 + k_2 = k_3 + k_4 + G \quad (2.2.10)$$

Dabei ist G der reziproke Gittervektor. Neben diesen Bedingungen für einen gelingenden Stoß zwischen zwei Elektronen gibt es noch weitere aufgrund des PAULI-Prinzips existierende Bedingungen an den Prozess.^[34] Angenommen, das erste Elektron (1) besetzt einen Zustand knapp über dem FERMI-Niveau ($E_1 > E_F$) und das zweite Elektron (2) einen Zustand unter dem FERMI-Niveau ($E_2 < E_F$). Damit beide Elektronen auch in die nach dem Stoß besetzten Energieniveaus (E_3, E_4) übergehen können, müssen diese laut des PAULI-Prinzips vorher unbesetzt sein, also über dem FERMI-Niveau liegen. Daraus ergeben sich die in Kombination mit der ersten Energiebedingung (Gl. 2.2.9) die in Gln. (2.2.11-2.2.13) wiedergegebenen Bedingungen an die Energieniveaus.^[34]

$$E_1 > E_F, E_2 < E_F, E_3 > E_F, E_4 > E_F \quad (2.2.11)$$

$$E_1 + E_2 = E_3 + E_4 > 2E_F \quad (2.2.12)$$

$$(E_1 - E_F) + (E_2 - E_F) > 0 \quad (2.2.13)$$

Aus diesen Bedingungen ergibt es sich, dass wenn beispielsweise die Energie E_1 des ersten Elektrons (1) knapp oberhalb des FERMI-Niveaus liegt, zwangsweise die Energie E_2 des zweiten Elektrons (2) knapp unterhalb des FERMI-Niveaus liegen muss, damit der Stoß zustande kommen kann. Zusätzlich muss auch der Erhalt der Wellenvektoren berücksichtigt werden. Dieser lässt sich anhand der in Abb. 2.10 gezeigten FERMI-Kugel, welche alle möglichen Wellenvektoren der Elektronen unterhalb des FERMI-Niveaus enthält, darstellen.

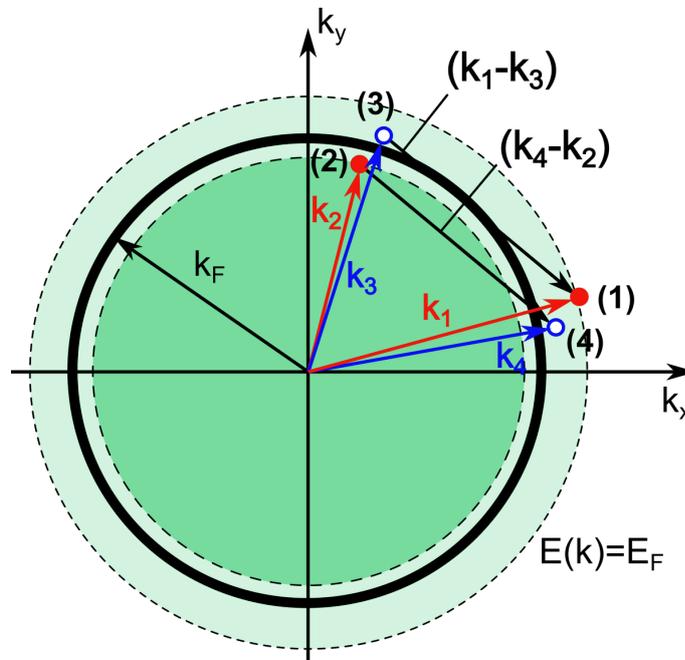


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der FERMI-Kugel im k -Raum der Elektronen. Die für den Übergang zweier Elektronen (1) und (2) in andere Energiezustände (3) und (4) in Frage kommenden Wellenvektoren k_1 und k_2 befinden sich energetisch nahe bei der FERMI-Energie, welche durch die Oberfläche der Kugel definiert ist. Der Unterschied der Wellenvektoren muss dem Energieübertrag beim Stoß der Elektronen entsprechen und für beide Elektronen gleich groß sein. Auch die nach dem Stoß erhaltenen Wellenvektoren müssen sich aufgrund des PAULI-Prinzips nahe der Oberfläche der FERMI-Kugel befinden. Adaptiert aus [34]

Dort sind die Wellenvektoren k_1 und k_2 für Elektron (1) und (2) einer innerhalb der Kugel und einer außerhalb der Kugel eingezeichnet. Aus den Energiebedingungen ergibt es sich wie bereits besprochen, dass sich die beiden Wellenvektoren um einen eingegrenzten Bereich um den Rand der FERMI-Kugel, welcher das FERMI-Niveau darstellt, befinden müssen damit ein Stoß zustande kommen kann. Entsprechend lässt sich aus den Energiebedingungen folgern, dass die Position der Wellenvektoren außerhalb beziehungsweise innerhalb der Kugel nach dem Stoß getauscht sein müssen. Daraus und aus der Erhaltungsbedingung der Wellenvektoren in umgeschriebener Form ($k_1 - k_3 = k_4 - k_2$) lässt sich schließlich die relative Position der Wellenvektoren nach dem Stoß ermitteln. Die Verbindungsstrecken der Vektoren vor und nach dem Stoß müssen den Beträgen $|k_1 - k_3|$ und $|k_4 - k_2|$ innerhalb des vorgegebenen Bereiches um den Rand der FERMI-Kugel entsprechen.^[34] Diese Darstellungen verdeutlichen, dass ein Elektronenstoß weitaus unwahrscheinlicher ist, als man bei einem Material mit hoher Elektronendichte zunächst erwarten würde, da nur ein Bruchteil aller Elektronen für ein bestimmtes Elektron für einen Stoß in Frage kommt.^[34]

Elektron-Phonon Wechselwirkungen In Abb. 2.9 wurde bereits eine Relaxationskurve von Gold-Partikeln, die mit Femtosekunden Laserpulsen angeregt wurden, gezeigt. Dort lässt sich ein lineares Abklingen der durch die Laserpulse erzeugten Anregung der Wechselwirkung des thermalisierten Elektronengases mit den Gitterschwingungen (Phononen) des Atomgitters des Partikels in Zusammenhang bringen. Weitere ähnliche Messungen sind in Abb. 2.11 dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Zeitskala der Elektron-Phonon und Phonon-Phonon Wechselwirkungen erheblich größer ist, als die der Elektron-Elektron Wechselwirkungen. Die Elektron-Phonon Relaxation ist in allen drei Messungen dem schnellen Abklingen der Absorptionsänderung im Bereich zwischen etwa 2 bis 15 Picosekunden zuzuordnen.^[30] In dieser Zeit wird die Energie des thermalisierten Elektronengases auf das Atomgitter übertragen. Die daraufhin folgende, wesentlich langsamere Relaxationskomponente ist den Phonon-Phonon Wechselwirkungen zuzuordnen, bei denen die auf das Atomgitter übertragene Energie zunächst das komplette Nanopartikel aufheizt und die Wärmeenergie dann an die Umgebung durch Wechselwirkung mit den Phononen des umgebenden Materials abgegeben wird. Dieser Prozess kann bis zu mehreren hundert Picosekunden andauern und führt letztendlich zum Abkühlen des Nanopartikels auf seine Ursprungstemperatur.^[30]

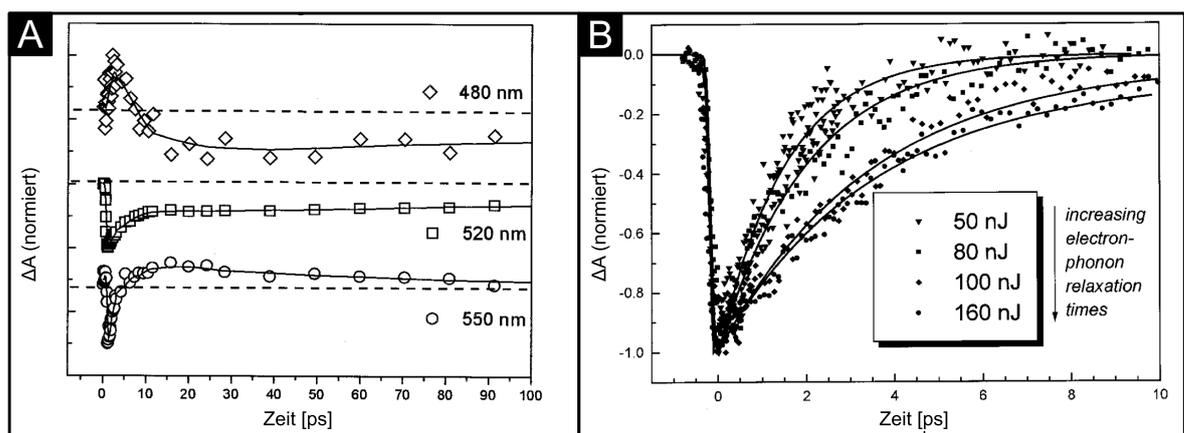


Abbildung 2.11: Darstellungen von Messungen der Lebenszeiten von Elektron-Elektron, Elektron-Phonon und Phonon-Phonon Wechselwirkungen. In (A) ist die Relaxation der Anregung von Gold-Partikeln nach Bestrahlung mit Femtosekunden Laserpulsen bei unterschiedlichen Wellenlängen dargestellt. Es zeigt sich ein von der Anregungswellenlänge weitestgehend unabhängiges Bild. Nach etwa 10 ps sind die Elektron-Elektron und Elektron-Phonon Wechselwirkungen abgeschlossen und die Phonon-Phonon Relaxation dauert danach bis zu 100 ps und mehr an. In ((B)) ist die Abhängigkeit der Elektron-Phonon Relaxationszeiten von der verwendeten Pulsenergie anhand von Messungen verdeutlicht. Wird die Pulsenergie erhöht, verlängert sich die Lebenszeit der Wechselwirkungen um ein paar Picosekunden. Adaptiert aus [30]

Die Beobachtung, dass sich die Relaxation nach der Anregung der Partikel bei unterschiedlichen Wellenlängen fast identisch verhält, macht deutlich, dass die elektronische Temperatur des angeregten Elektronengases die hier ausschlaggebende Größe darstellt.^[30] Eine weitere wichtige Eigenschaft der Elektron-Phonon Wechselwirkung ist bei der Betrachtung von Abb. 2.11C zu erkennen. Die vier zu sehenden Relaxationskurven wurden mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten der Femtosekundenpulse zwischen 50 nJ und 160 nJ erzeugt. Es ist zu erkennen, dass sich die Relaxationszeit abhängig von der Anregungsintensität vergrößert, der Relaxationsprozess also länger dauert, je stärker die Elektronen angeregt werden und je höher die Temperatur des Elektronengases wird.^[30] Dies hängt auch damit zusammen, dass die Wärmekapazität des Elektronengases nicht über den gesamten Temperaturbereich als konstant angesehen werden kann und mit dem Anstieg auf sehr hohe Temperaturen größer wird.^[30,34] Bei der theoretischen Beschreibung der im Metall im Vergleich zu Phonon-Phonon Wechselwirkungen maßgeblich dominanten Wechselwirkungen zwischen Phononen und Elektronen kann in der Regel nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Gitteratome sich in ihrer Gleichgewichtsposition befinden und das von ihnen verursachte Potential als gitterperiodisch betrachtet werden kann. Bei einer endlichen Temperatur > 0 K sind die Atome bei der Berücksichtigung von Phononen im Atomgitter ausgelenkt und ein sich durch dieses dynamisch bewegliches Gitter bewegendes Elektron erfährt eine COULOMB-Wechselwirkung.^[38-40] Generell gilt aufgrund der im Vergleich zu Bandlückenenergien kleinen Energie der Phononen, dass Streuvorgänge von Elektronen an Phononen nur bei fast-entarteten Energieniveaus stattfindet.^[38]^[38,39] Durch die Auslenkungen der Gitteratome und die dadurch entstehenden Abweichungen im periodischen Gitter kommt es zu Übergängen oder Streuvorgängen von Elektronen mit einem Wellenvektor k zu Zuständen mit einem Wellenvektor $k' = k + q$ unter Absorption (Vernichtung) eines Phonons mit der Wellenzahl q oder zur Emission eines Phonons mit Wellenzahl $-q$. Ähnlich wie bei der Elektron-Elektron Wechselwirkung kann auch hier für beide Fälle eine Wahrscheinlichkeit dafür definiert werden, dass ein Elektron in einen Zustand mit Wellenvektor k hinein gestreut oder aus diesem heraus gestreut wird und eine entsprechende Ratengleichung aufgestellt werden.^[40] Dabei ergibt es sich, dass die Phononendichte ($n(q)$) maßgeblich für das Stattfinden von Phononenabsorption durch Elektronen ist und Phononenemission von dem Faktor $(1 + n(q))$ bestimmt ist. Es gilt ähnlich wie für das Elektronengas ein Ausdruck für die Phononendichte abhängig von der Temperatur des Phononen-Ensembles (Gleichung 2.2.14).^[40]

$$n(q) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (2.2.14)$$

Ausgehend von dieser Relation lassen sich Schlüsse auf die Beiträge zum Energieübertrag für niedrige Temperaturen unter der DEBYE-Temperatur ($T \ll \Theta_D$) und für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) machen. Es zeigt sich, dass bei hohen Temperaturen durch Elektron-Phonon Streuung im Vergleich zur FERMI-Energie nur sehr kleine Energieunterschiede zu erwarten sind und die Streuung daher als quasi-elastisch angesehen werden kann und kaum zum Energieübertrag beiträgt. Im Bereich für niedrige Temperaturen sind hauptsächlich Phononen mit niedriger Frequenz und der Kopplung beteiligt, was zu generell inelastischer Streuung führt und damit mehr zum Energieübertrag beiträgt.^[40] Werden die Auslenkungen der Gitteratome bei der Betrachtung der SCHRÖDINGER-Gleichung berücksichtigt, ergibt sich ein elektronischer HAMILTON-Operator mit einem Matrixelement, welches die Elektron-Phonon-Kopplung beschreibt.^[39] Aus diesem Matrixelement lassen sich Schlüsse für die Kopplungseffekte ziehen. Gewinnt ein Elektron bei einem Absorptionsprozess Energie (ist $E'_k > E_k$) verschwindet im Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung ein Term und der Rest der Gleichung sagt aus, dass der Energiezuwachs durch ein Phonon der Energie $\hbar\omega_\alpha(q)$ geliefert wird. Analog ergibt sich ein ähnliches Ergebnis für einen Emissionsprozess.^[39] Bei diesen Prozessen gilt neben dem Ener-

gieerhaltungssatz eine durch Gl. 2.2.15 definierte Auswahlregel für die k -Vektoren der Elektronen und der Wellenzahlen der Phononen.

$$k' = k \pm q - G \quad (2.2.15)$$

Mit dieser Auswahlregel lassen sich die Absorptions- und Emissionsprozesse der Elektronen und Phononen ähnlich wie in Abb. 2.12 dargestellt anhand von Vektoradditionen verdeutlichen.^[38,39] Bei dieser Betrachtung lassen sich die durch die Kombination der Wellenzahlen der Phononen mit den Wellenvektoren der Elektronen möglichen Prozesse in zwei Kategorien einteilen. Einerseits ist es möglich, dass sich der Streuprozess vollständig innerhalb der ersten BRILLOUIN-Zone abspielt und damit im reziproken k -Raum auf das Gitter periodisch anwendbar ist.

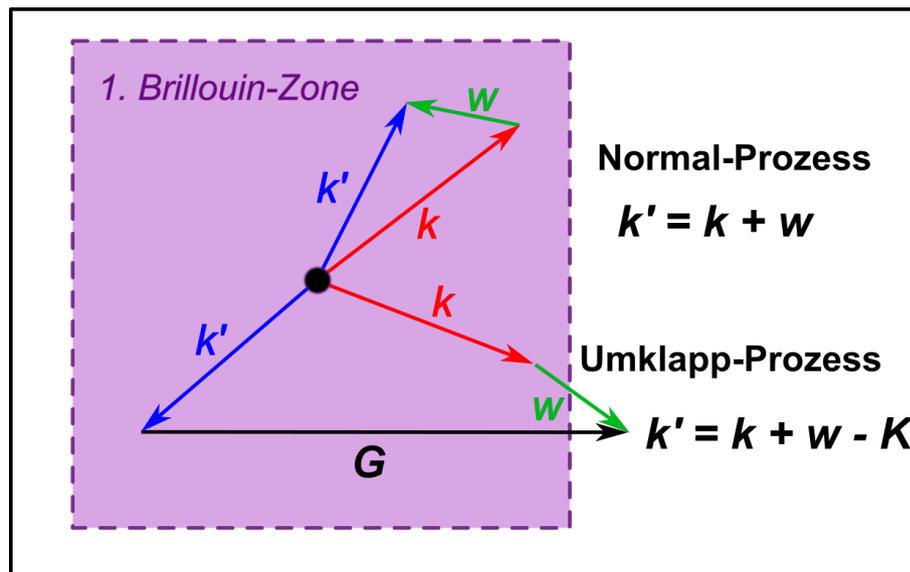


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Elektron-Phonon Wechselwirkungen im reziproken Phasenraum. Werden der k -Vektor (k) eines Elektrons und die Wellenzahl eines Phonons (q) innerhalb der ersten BRILLOUIN-Zone zu einem resultierenden k -Vektor (k') kombiniert, wird dies als Normal-Prozess bezeichnet. Wird die erste BRILLOUIN-Zone verlassen, muss ein reziproker Gittervektor addiert werden, damit der resultierende k -Vektor wieder in der BRILLOUIN-Zone endet. Diese Prozesse, bei denen der Energieübertrag wesentlich größer sein kann als bei Normal-Prozessen, werden als Umklapp-Prozesse bezeichnet. Adaptiert aus [39]

Diese Prozesse werden daher auch als Normal-Prozesse bezeichnet. Aus dem Matrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung lässt sich weiterhin schlussfolgern, dass für diese Prozesse nur eine Kopplung der Elektronen an die longitudinalen Phononen stattfindet. Transversale Phononen mit einem Wellenvektor senkrecht zur ihrer Auslenkungsrichtung scheinen keinen Betrag zur Kopplung beziehungsweise Streuung der Elektronen zu leisten, da für diese das Matrixelement vollständig verschwindet.^[38] Ist die Summe aus k -Vektor und Wellenzahl ($k + q$) des beteiligten Elektrons und des Phonons so geartet, dass der resultierende Vektor außerhalb der BRILLOUIN-Zone liegt, kann ein reziproker Gittervektor (G) so addiert werden, dass der resultierende Vektor wieder in der BRILLOUIN-Zone liegt (siehe Abb. 2.12). Da sich dabei die Richtung des k Vektors und damit der Impuls des Elektrons meistens in die entgegengesetzte Richtung ändert, werden Prozesse solcher Art als Umklapp-Prozesse bezeichnet.^[38,39] Aus der Notwendigkeit den reziproken Gittervektor anwenden zu müssen, um den großen Betrag der Vektoren zu kompensieren, ist ersichtlich, dass es sich bei den Umklapp-Prozessen um die Prozesse handelt, bei denen generell mehr Energie durch die Streuung übertragen werden kann. Daher sind bei höheren Temperaturen die Umklapp-Prozesse auch zunehmend dominant und Normal-Prozesse tragen bei geringeren Temperaturen hauptsächlich dazu bei, dass die Elektronen des angeregten Elektronengases wieder in den Gleichgewichtszustand zurückkehren können.

Wärmeleitung durch Phononen (Phonon-Phonon Wechselwirkungen) Während Elektron-Phonon Wechselwirkungen hauptsächlich für elektronische Transportprozesse verantwortlich sind, tragen Phonon-Phonon Wechselwirkungen in Isolatoren und Halbleitern wesentlich stärker zur Wärmeleitung als Elektron-Phonon Wechselwirkungen. In Metallen ist der Beitrag wiederum geringer. Die wesentlichen Streuprozesse von Phononen sind die, bei denen mehrere Phononen miteinander kombinieren und neue Phononen bilden. Oder sie zerfallen wiederum zu Phononen, wobei auch Energie auf Elektronen übertragen werden kann. Dabei lässt sich der durch das Gitter anliegende Wärmefluss anhand der Anzahl der Gitterschwingungen beziehungsweise der mittleren Phononenanzahl ($\langle n \rangle$) innerhalb eines begrenzten Gebietes definieren. Die Phononenanzahl lässt sich als den mittleren Erwartungswert einer mit einer bestimmten Temperatur verknüpften Quantenzahl n eines harmonischen Oszillators über das Atomgitter, also einem Erwartungswert für eine Temperatur interpretieren. Dieser Erwartungswert hat die in Gleichung 2.2.16 angegebene Form.^[34]

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.2.16)$$

Anhand einer ortsabhängigen Betrachtung der Phononenanzahl innerhalb des Gitters, in dem sich die Phononenanzahl zwischen definierten Bereichen ändert (Phononen diffundieren zwischen den Bereichen) und von dem normalen Erwartungswert ($\langle n \rangle'$) abweicht, lässt sich der Wärmefluss (Gl. 2.2.17) in einer Dimension definieren.

$$Q_x = \frac{1}{V} \sum_{q,j} \hbar\omega (\langle n \rangle - \langle n \rangle') v_x \quad (2.2.17)$$

Dabei ist v die Energie-Transportgeschwindigkeit der beteiligten Phononen und lässt sich über die Geschwindigkeit einer Wellengruppe definieren, wobei über eine Gruppe von Phononen mit unterschiedlicher Frequenz (ω) und Wellenzahl (q) aufsummiert wird.^[34] Dabei kann eine zeitliche Änderung der Phononenanzahl einerseits dadurch zustande kommen, dass in Bezug auf ein begrenztes Temperaturgebiet aus einem Nachbargebiet mehr oder weniger Phononen hinein als heraus diffundieren. Andererseits können Phononen auch in weitere andere Phononen zerfallen. Analog zur Betrachtung der Elektron-Phonon Wechselwirkungen können auch für die Prozesse, an denen ausschließlich Gitterschwingungen mit den Wellenzahlen q_i beteiligt sind, entsprechend zur Änderung der Phononenanzahl Normal- und Umklapp-Prozesse definiert werden (Gln. 2.2.18 und 2.2.19).^[34,40]

$$q_1 + q_2 = q_3 \quad (2.2.18)$$

$$q_1 + q_2 = q_3 + G \quad (2.2.19)$$

Auch in diesem Fall definieren sich die Umklapp-Prozesse darüber, dass die beteiligten Wellenzahlen eine Vektorsumme ergeben, die außerhalb der BRILLOUIN-Zone liegt und dass ein reziproker Gittervektor (G) nötig ist, um zu gewährleisten, dass die Wechselwirkung nur innerhalb der BRILLOUIN-Zone stattfindet. Entsprechend sind auch wieder Normal-Prozesse diejenigen, bei denen kein reziproker Gittervektor nötig ist. Aus der starken Änderung der Richtung des Vektors der Wellenzahl des resultierenden Phonons und der damit einhergehenden Impulsänderung der Schwingung lässt sich hier eine direkte Konsequenz für die Wärmeleitung ziehen. Da die Impulsänderung hier auch dem eigentlichen Energiefluss der Schwingungen entgegengesetzt sein kann, können nur diese auch zum thermischen Widerstand führen und die Wärmeleitung behindern. Da Umklapp-Prozesse einen höheren Energieübertrag zwischen den Phononen als Normal-Prozesse leisten, tragen diese bei hohen Temperaturen

hauptsächlich zur thermischen Leitfähigkeit bei.^[34,40] Anhand von Gleichung 2.2.16 lässt sich eine Beziehung zur Streurrate (τ_{ph}) herstellen (Gl. 2.2.20).^[40]

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \sim \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.2.20)$$

Damit ergibt sich bei hohen Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) eine von T^{-1} abhängige Streurrate, weil die Relation 2.2.21 gilt.

$$\tau_{ph} \sim \left(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1 \right) \sim \hbar/k_B T \quad (2.2.21)$$

Bei niedrigen Temperaturen dagegen ($T \sim \Theta_D$) ist die Streurrate exponentiell von der Temperatur abhängig, wie sich aus Gleichung 2.2.22 erkennen lässt.^[40]

$$\tau_{ph} \sim e^{\hbar\omega/k_B T} \quad (2.2.22)$$

Diese Abhängigkeiten der Streurrate der Phononen von der Temperatur sind bei der Berücksichtigung des Beitrags der Gitterschwingungen zur gesamten thermischen Leitfähigkeit von Bedeutung.^[40] Neben der Streuung zwischen Phononen untereinander tragen auch weitere Streuprozesse von Phononen an anderen Eigenschaften des Atomgitters nicht unwesentlich zu thermischer Leitfähigkeit bei. Beispielsweise sind Streuungen an Defekten im periodischen Kristallgitter wie Fehlstellen, geladenen Ionen im Kristall oder die Anwesenheit von Isotopen auch für die thermische Leitfähigkeit eines Kristallgitters von Bedeutung. Weiterhin ist auch die Streuung an den Grenzen des Kristallgitters möglich. Normalerweise ist diese in makroskopischen Kristallgittern nur bei sehr geringen Temperaturen maßgeblich. Jedoch nimmt die Streuwahrscheinlichkeit am Kristallgitter an Bedeutung zu, je mehr sich die Dimensionen des Gitters der mittleren freien Weglänge der Phononen annähert.^[40]

2.2.3 Wärmetransfer (Fourier-Gleichung und Zwei-Temperatur-Modelle)

Neben der direkten Bestimmung der Temperatur an oder in der näheren Umgebung der lasergeheizten Nanopartikel durch die Umwandlung oder Zersetzung eines Materials, welches als Sonde fungiert, ist auch die rechnerische Bestimmung von möglichen Temperaturen anhand mehrerer unterschiedlicher Modelle, die sich jeweils abhängig von ihrer Komplexität und den gemachten Annahmen durch eine individuelle Anwendbarkeit und Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse auszeichnen möglich. Das einfachste auch in dieser Arbeit angewendete Modell auf Grundlage der klassischen FOURIER-Gleichung und unterschiedliche Varianten des weitergehenden, aber mathematisch wesentlich aufwendigeren Zwei-Temperatur-Modells (engl. Two-Temperature Model (TTM)) sollen in den nächsten Abschnitten kurz dargestellt werden.

Fourier Gleichung Die für den Wärmetransport durch Medien grundlegende FOURIER-Gleichung wurde durch den französischen Mathematiker und Physiker JEAN BAPTISTE JOSEPH FOURIER im Zuge seiner Studien zur Wärmeleitung formuliert. In ihrer allgemeinen Form ist die Gleichung durch Gl. 2.2.23 dargestellt. Dabei beschreibt ($\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$) den durch eine Fläche (A) des betreffenden Materials fließenden Wärmestrom in Watt, also die zeitliche Änderung der Wärmemenge im System. Die stoffabhängige Konstante k oder häufig auch λ stellt die thermische Leitfähigkeit mit der Einheit $W/(m \cdot K)$ des Materials dar. Der Wärmestrom ist über die Wärmeleitfähigkeit mit der örtlichen Temperaturänderung verknüpft, die sich in drei Dimensionen und in kartesischen Koordinaten durch $\nabla \cdot T$ beschreiben lässt, wobei ∇ den vektoriellen Nabla-Operator mit den Ableitungen in alle drei Raumrichtungen enthält. Vereinfacht, bezogen auf eine für quasi-sphärische Nanopartikel passende kugelsymmetrische Geometrie, kann die FOURIER-Gleichung auch anhand von Gl. 2.2.24 dargestellt

werden. Dabei wird lediglich die Temperaturänderung in einer Dimension entlang des Kugelradius betrachtet.

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \nabla T \quad (2.2.23)$$

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \frac{dT}{dr} \text{ bzw. } dT = -\frac{\dot{Q}}{\lambda \cdot A} \cdot dr \quad (2.2.24)$$

In dieser Form kann die Gleichung auf unterschiedliche experimentelle Geometrien (Wärmeleitung durch eine Wand, Wärmeleitung durch ein durchflossenes Rohr (Hohlzylinder) etc.) angewendet werden.^[41] Die hier interessante Geometrie ist die der Wärmeleitung durch eine Hohlkugel, die eine Wärmequelle enthält. Anhand dieser Geometrie kann die kugelsymmetrische Temperaturverteilung um ein kugelförmiges, geheiztes Nanopartikel beschrieben werden. Dabei stellt die Hohlkugel die Umgebung des Partikels dar. Um eine Gleichung für den Temperaturverlauf zu erhalten, lässt sich Gl. 2.2.24 über eine Kugeloberfläche ($A(r) = 4\pi \cdot r^2$) integrieren (Gl. 2.2.25). Dabei entsprechen T_i und r_i der Temperatur direkt an der Partikeloberfläche und dem Partikelradius. Letztendlich ergibt sich nach Integration für das Temperaturprofil Gl. 2.2.26.

$$\int_{T_i}^T dT = -\frac{\dot{Q}}{\lambda \cdot 4\pi} \cdot \int_{r_i}^r \frac{dr}{r^2} \quad (2.2.25)$$

$$T(r) = T_i - \frac{\dot{Q}}{\lambda \cdot 4\pi} \cdot \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right) \quad (2.2.26)$$

Dieses beschreibt den Temperaturabfall ab der Partikeloberfläche hyperbolisch, einzig abhängig vom Abstand von der Mitte der Hohlkugel, der Anfangstemperatur und der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Mediums.

Cattaneo-Vernotte Gleichung (CV-Gleichung) und HHCE Eine der vereinfachenden Annahmen, die bei der klassischen FOURIER-Gleichung im Bezug auf die Temperatur gemacht wird, ist dass sich diese sich instantan an jedem Ort des gesamten betrachteten Systems ändert. Es wird hier auch von einer unendlich hohen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Temperaturänderung gesprochen und diese als eine Welle betrachtet. Bei der Betrachtung von sehr schnellen Temperaturänderungen, wie sie Pico- oder Femtosekunden lange Laserpulse ausgelöst werden, kann diese Annahme erhebliche Auswirkungen auf die sich letztendlich im System zu einem Zeitpunkt an einem bestimmten Ort einstellende Temperatur haben. Die sich ergebende unendlich hohe Propagationsgeschwindigkeit lässt sich bei der Modifikation (Gl. 2.2.27) der FOURIER-Gleichung mit der Einführung eines Parameters (τ), der eine Relaxationszeit für die Temperaturänderungen infolge der Änderungen des im System herrschenden Wärmestroms oder des flächenbezogenen Wärmestroms ($\dot{Q}/A = q$) beschreibt, erreichen, dass die Propagationsgeschwindigkeit endliche Werte annimmt.^[42]

$$q + \tau \frac{\partial q}{\partial t} = -\lambda \nabla T \quad (2.2.27)$$

Diese durch CATTANEO und VERNOTTE modifizierte FOURIER-Gleichung (CV-Gleichung) wird auch als „time lag equation“ (deutsch: zeitverzögerte Gleichung) bezeichnet, weil diese eine Zeitverzögerung zwischen anliegendem Wärmestrom und der Temperaturänderung berücksichtigt.^[43] Diese Zeitverzögerung kann abhängig vom betrachteten System Werte zwischen mehreren Sekunden in Systemen mit heterogener Struktur sowie Biosystemen bis hin zu einigen Picosekunden in Metallen und dielektrischen Feststoffen haben. Wird die CV-Gleichung mit der Bedingung zur Energieerhaltung verknüpft, lässt sich für eine Raumdimension eine hyperbolische Differentialgleichung (Gl. 2.2.28) erhalten, die den Wärmetransport unter Berücksichtigung einer endlichen Propagationsgeschwindigkeit für die Tem-

peraturänderung im betrachteten Material beschreibt und auch mit HHCE (engl. Hyperbolic Heat Conduction Equation) bezeichnet wird.^[42]

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \bar{Q} + \tau \frac{\partial \bar{Q}}{\partial t} \quad (2.2.28)$$

Dabei ist (C) die Wärmekapazität, ($k = \lambda/C$) die thermische Leitfähigkeit und (Q) bzw. ($\bar{Q} = Q/C$) beschreibt die Wärmequelle, welche in diesem Fall den Laserpuls darstellt. Bezogen auf Gleichung 2.2.28 ist der Wert der endlichen Propagationsgeschwindigkeit der Temperaturänderungen durch Gl. 2.2.29 gegeben.^[43,44]

$$v_T = (k/\tau)^{1/2} \quad (2.2.29)$$

Da bereits die HHCE eine komplexere Differentialgleichung darstellt, deren Lösung einen nicht unerheblichen mathematischen Aufwand darstellt, wurden keine Rechnungen in Bezug auf die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse damit angestellt. Gleiches gilt auch die im Weiteren folgenden Gleichungen, die vergleichbar komplex zu lösen sind.

Parabolisches Zwei-Temperatur Modell (PTTM) Das einfachste Zwei-Temperaturmodell ist das parabolische (PTTM, engl. Parabolic Two-Temperature Model) Modell. Bei diesem Modell wird die Aufspaltung der Temperaturänderungen in die beiden Untersysteme Atomgitter und Elektronengas mit jeweils eigener Temperatur (T_1 und T_2) durch die folgenden beiden miteinander gekoppelten Wärmeleitungsgleichungen (2.2.30) und (2.2.31) beschrieben.^[43,44]

$$C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + Q + \alpha(T_2 - T_1) \quad (2.2.30)$$

$$C_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha(T_1 - T_2) \quad (2.2.31)$$

Dabei wird angenommen, dass die Verknüpfung beider Untersysteme über die Elektron-Phonon Wechselwirkung stattfindet. Dem entsprechend sind die beiden Differentialgleichungen auch über einen Term miteinander verknüpft, welcher einen Faktor (α) enthält, der die Stärke der Elektron-Phonon Wechselwirkung in dem System darstellt. Die Parameter C_1 und C_2 stehen jeweils für die Wärmekapazität des Atomgitters und für die des Elektronengases. Die Wärmeleitfähigkeit wird durch λ beschrieben und Q stellt die Wärmequelle, also den Laserpuls, welcher auf das System trifft, dar.^[43,44] Mit diesen gekoppelten Wärmeleitungsgleichungen lassen sich auch wieder komplexere Differentialgleichungen erhalten, anhand welcher Temperaturverläufe für das Gesamtsystem unter Berücksichtigung beider Untersysteme (Atomgitter und Elektronengas) erhalten werden können. Dabei hat das PTTM jedoch noch Limitierungen. Es wird bei diesem Modell nur die Wärmeleitung des Elektronengases berücksichtigt. Die Wärmeleitung des Atomgitters wird unter der Annahme, dass die Temperaturänderung des betrachteten Prozesses (mit der Zeitkonstante t_0) über einen im Vergleich zur Thermalisierung des Elektronengases (mit τ als Zeitkonstante der Elektron-Elektron Wechselwirkungen) sehr langen Zeitraum stattfindet, vernachlässigt. Zusätzlich wird angenommen, dass die thermische Leitfähigkeit des Gitters relativ klein im Vergleich zu der des Elektronengases ist. Um auch die Wärmeleitung des Atomgitters mit darzustellen, lassen sich die Gleichungen des hyperbolischen Zwei-Temperatur Modells aufstellen.^[43,44]

Hyperbolisches Zwei-Temperatur Modell (HTTM) Das hyperbolische Zwei-Temperatur Modell (HTTM), welches die Wärmeleitung beider Untersysteme und die entsprechenden Relaxationsprozesse berücksichtigt, lässt sich ausgehend von Gleichung 2.2.27 (der CV-Gleichung) aufstellen. Gleichung 2.2.32 stellt die CV-Gleichung(en) für beide Untersysteme ($i = 1, 2$ für je ein Untersystem)

in einer Dimension (in x-Richtung) dar. Durch die Einführung der CV-Gleichung in das Modell werden auch die Relaxationsprozesse anhand der Zeitkonstanten τ_i berücksichtigt und es ergibt sich wieder eine endliche Propagationsgeschwindigkeit für die Temperaturänderungen (vgl Gl. 2.2.29). Durch die Kopplung mit Gleichung 2.2.33 werden die Wärmequelle (Q_i), die Wärmekapazitäten der beiden Untersysteme (C_i) und die Kopplung dieser $\alpha(T_1 - T_2)$ eingeführt.^[44]

$$q_i + \tau_i \frac{\partial q_i}{\partial t} = \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial x} \quad (2.2.32)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = -\frac{\partial q_i}{\partial x} + Q_i \pm \alpha(T_2 - T_1) \quad (2.2.33)$$

Diese gekoppelten Wärmeleitungsgleichungen lassen sich auf den Fall einer Bestrahlung von metallischem Material anwenden, wenn noch einige Annahmen getroffen werden. Damit die Gleichungen des HTTM ihre Gültigkeit behalten, müssen Zeitskalen größer als die Elektron-Elektron Wechselwirkungszeitkonstante (bei Metallen 10 fs bis zu 100 fs) betrachtet werden. Zur weiteren Vereinfachung der Rechnung wird hier zusätzlich angenommen, dass die Relaxationsprozesse sowie die Wärmeleitung im Atomgitter vernachlässigt werden können. Wird weiterhin noch angenommen, dass die Wärmekapazitäten sowie die thermische Leitfähigkeit des Elektronengases nicht temperaturabhängig und konstant sind, lassen sich zwei weitere Gleichungen (2.2.34 und 2.2.35) für die Temperatur des Atomgitters und den Wärmestrom durch das Elektronengas herleiten.^[43]

$$(C_1 + C_2) \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} + \tau_{12} \frac{\partial^2 T_2}{\partial t^2} \right) = -\frac{\partial q_1}{\partial x} + Q \quad (2.2.34)$$

$$q_1 + \tau \frac{\partial q_1}{\partial t} = -k\tau_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x \partial t} - k \frac{\partial T_2}{\partial x} \quad (2.2.35)$$

In diesen Gleichungen wurde die Elektron-Phonon Wechselwirkungskonstante mit der Wärmekapazität des Atomgitters zur charakteristischen Zeitkonstante für das Atomgitter zusammengefasst ($\tau_2 = C_2/\alpha$). Der Parameter τ_{12} stellt die charakteristische Zeitkonstante für den Energieaustausch zwischen Atomgitter und Elektronengas dar ($\tau_{12} = C_1 C_2 = /\alpha(C_1 + C_2)$). Ausgehend von diesen Gleichungen lassen sich wiederum Wärmeleitungsgleichungen für diesen Fall aufstellen. Anhand der Wärmeleitungsgleichungen kann eine Dispersionsrelation für unterschiedliche Frequenzregimes einer zuvor angenommenen Temperaturänderung einer ebenen Temperaturwelle der Form wie in Gleichung 2.2.36 (mit ω als realer Frequenz und h als imaginärem Wellenanteil) erhalten werden.^[43]

$$T \propto e^{i(\omega t - hx)} \quad (2.2.36)$$

$$i\omega\tau_{12} + \omega^2(\tau + \tau_{12}) - i\omega(1 + \tau 2kh^2) - kh^2 = 0 \quad (2.2.37)$$

Mit Hilfe der Dispersionsrelation lassen sich Schlüsse für unterschiedliche Frequenzregimes beziehungsweise Zeitskalen ziehen:

1. $t \gg \tau_{12}$: In diesem Fall sind Atomgitter und Elektronengas beide im Gleichgewicht und die Temperaturen beider Untersysteme sind gleich ($T_1 = T_2$), damit wird das System durch die klassische parabolische Wärmeleitungsgleichung beschrieben. Dabei gilt eine effektive thermische Leitfähigkeit ($k_0 = (k_1 + k_2)/(C_1 + C_2)$).^[43]
2. $t \propto \tau_{12}$ aber $t \gg \tau$: In diesem Fall herrscht im Elektronengas zwar ein Gleichgewicht, jedoch ist kein Gleichgewicht zwischen Elektronengas und Atomgitter eingestellt. ($T_1 > T_2$) Das Elektronengas ist im Vergleich zum Atomgitter überhitzt und der Energieaustausch zwischen Elektronen führt zur Temperaturpropagation und der Austausch mit dem Atomgitter beginnt stattzufinden. Diese Prozesse werden im PTTM berücksichtigt.^[43]

3. $t \propto \tau$: In diesem Fall ist das Elektronengas nicht im Gleichgewicht und relaxiert dorthin zurück. Der Energieaustausch unter Berücksichtigung dieses Relaxationsprozesses wird durch das HTTM mit gekoppelten Wärmeleitungsgleichungen für das Atomgitter und das Elektronengas mit beschrieben, wobei sich eine endliche Propagationsgeschwindigkeit der Temperaturwelle ($v = (k/C_1\tau)^{1/2}$) ergibt.^[43]

Es gibt neben den bis hierher kurz beschriebenen Temperaturmodellen noch einige Weitere, die noch komplexere Zusammenhänge und weitere Aspekte bei der Erwärmung des Atomgitters und des Elektronengases berücksichtigen. Es sei beispielsweise hier auch das nicht lokale Zwei-Temperatur Modell (NTTM) erwähnt, welches in sehr dünnen beziehungsweise kleinen Systemen neben der reinen Elektronendiffusion durch Stöße auch den ballistischen Transport und die Reflexion an den Systemgrenzen von Elektronen mit beschreibt.^[43]

Zusätzlich gibt es neben den Zwei-Temperatur Modellen auch Ein-Temperatur Modelle (OTMs), bei denen die Temperatur der beiden Untersysteme vereinheitlicht wird. Eine beispielsweise gängige Annahme für ein OTM ist, dass der Energieaustausch zwischen Atomgitter und Elektronengas sehr schnell stattfindet und somit die Temperatur in beiden Untersystemen zu jedem Zeitpunkt gleich ist.^[45]

Beschreibungen zur Berechnung und Bestimmung der unterschiedlichen Zeitkonstanten für die Relaxationsprozesse, der Elektronentemperatur und der Temperaturabhängigkeit der Elektronenwärmekapazität und der Phononen-Wärmekapazität lassen sich in der Literatur finden.^[46,47]

2.2.4 Newtonsches Abkühlungsgesetz

Neben der Betrachtung des Nanopartikels als zwei getrennte Systeme (Elektronengas und Atomgitter), lässt sich stark vereinfacht auch davon ausgehen, dass ein Partikel nach dem Aufheizen eine konstante innere Temperatur besitzt und diese sich über die Abgabe der Wärmemenge, welche der Temperaturdifferenz zwischen Partikel und seiner Umgebung entspricht, über die Oberfläche des Partikels verringert. Dabei lassen sich drei wesentlich Mechanismen der Wärmeabgabe unterscheiden.

Wärmeleitung Als Wärmeleitung wird die Wärmeabgabe eines festen Körpers innerhalb einer Flüssigkeit, eines Gases oder anderen festen Körpers, welche sich nicht in Bewegung befinden, definiert. Die Abgabe der Wärme wird dabei als proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den beiden Seiten des Körpers ($T_1 - T_2$), welcher vom Wärmestrom \dot{Q}_{leit} durchflossen wird, und dessen Oberfläche A angesehen.^[48] Es ergibt sich daraus Gleichung 2.2.38.

$$\dot{Q}_{Leit} = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{ds} \approx \frac{\lambda}{s} \cdot A \cdot (T_1 - T_2) = h_{leit} \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad (2.2.38)$$

Der Faktor h_{leit} beschreibt in dieser Gleichung die Zusammenfassung der thermischen Leitfähigkeit des durch den Wärmestrom durchflossenen Materials λ und der Länge des durchflossenen Körpers und wird als Wärmeübergangskoeffizient bezeichnet. Dieser kann auch für die beiden weiteren Mechanismen zur Wärmeabgabe definiert und letztendlich zusammengefasst werden.

Konvektion, Reynolds-Zahl und Nußelt-Zahl Konvektive Wärmeleitung bezieht sich auf die den Wärmestrom zwischen einem aufgeheizten Festkörper und einem sich um ihn herum in Bewegung befindenden Fluid (Gas oder Flüssigkeit). Der Wärmestrom der Konvektion \dot{Q}_{konv} ist dabei einem dem für die Wärmeleitung ähnlichen Gesetz (Gl. 2.2.39) unterworfen.

$$\dot{Q}_{Konv} = h_{konv} \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad (2.2.39)$$

Hier ist der Wärmeleitungskoeffizient der Konvektion h_{konv} durch die Eigenschaften des strömenden Fluids festgelegt. Hier wird zwischen freier Konvektion, bei der der Fluss durch die temperaturab-

hängige Diffusion und die dichteabhängige Diffusion des Fluids bestimmt wird, und erzwungener Konvektion unterschieden. Bei der erzwungenen Konvektion wird der Fluss des Fluids durch äußere Einflüsse (Kräfte, Druck) hervorgerufen. Die Konvektion kann anhand einer Vielzahl von semiempirischen dimensionslosen Kenngrößen charakterisiert werden. Dazu zählen die NUSSELT-Zahl, die PRANDTL-Zahl, die GRASHOF-Zahl und die RAYLEIGH-Zahl. Diese hängen mit der REYNOLDS-Zahl zusammen, deren Wert die Art des konvektiven Flusses des Fluids festlegt. Dabei wird zwischen laminaren und turbulentem Fluss unterschieden. Laminare Strömungen zeichnen sich dadurch aus, dass die Flusslinien des Strömungsfeldes gerade und parallel verlaufen und es keine Verwirbelungen gibt. Dies trifft auf Strömungen mit langsamer Fortbewegungsgeschwindigkeit des Fluids zu. Schnellere Geschwindigkeiten führen zu Verwirbelungen im Strömungsfeld und die Strömungen werden als turbulent bezeichnet.^[48,49] Die REYNOLDS-Zahl ist durch Gleichung (2.2.40) definiert.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (2.2.40)$$

Dabei stehen ρ , v und d für die Dichte und die Flussgeschwindigkeit des Fluids und d für die charakteristische Länge des umflossenen Körpers. Der Parameter η bezeichnet die Viskosität des Fluids. Für Wasser als Fluid liegt der typische Umschlagpunkt zwischen laminarer und turbulenter Strömung für eine Rohrströmung bei 2300. Bei Werten kleiner als 2300 liegt eine laminare Strömung vor und bei Werten größer als 2300 eine turbulente Strömung. Die NUSSELT-Zahl beschreibt den Wärmeübergang zwischen geheiztem Festkörper und dem strömenden Fluid und ist über Gleichung 2.2.41 definiert.^[50]

$$Nu = \frac{h_{Konv} \cdot L}{\lambda} \Leftrightarrow h_{Konv} = \frac{Nu \cdot \lambda}{L} \quad (2.2.41)$$

Dabei ist α der Wärmeübergangskoeffizient der Konvektion zwischen Festkörper und Fluid. Daneben gibt λ die Wärmeleitfähigkeit des Fluids an und L gibt die charakteristische Länge des vom Fluid umflossenen Festkörpers oder der Fläche, an welcher das Fluid vorbeifließt, wieder. Im Falle eines sphärischen Nanopartikels kann der Umfang des Partikels als charakteristische Länge angesehen werden. Somit lässt sich der Beitrag der Konvektion bei Kenntnis der NUSSELT-Zahl des Systems und der charakteristischen Länge bestimmen. Der Wert der NUSSELT-Zahl ist abhängig davon, ob eine laminare Strömung vorliegt oder ob die Strömung turbulent ist, was sich anhand der REYNOLDS-Zahl bestimmen lässt. Ist die Strömung laminar, gilt für die Bestimmung der NUSSELT-Zahl die durch Gleichung 2.2.42 angegebene Relation, wenn angenommen wird, dass es sich bei der Geometrie um eine parallel angeströmte, erwärmte Platte handelt und die PRANDTL-Zahl $> 0,6$ ist. Letzteres trifft auf Wasser bei 20 °C zu ($Pr = 6,99$)^[50] Um eine Näherung des Wertes für Nanopartikel zu ermöglichen, soll hier angenommen werden, dass sich die Geometrie einer sehr kleinen Kugel näherungsweise als gebogene Platte ansehen lässt und damit die Gleichung auch auf ein Nanopartikel anwendbar sein soll.

$$Nu_{lam.} = 0,664 \cdot \sqrt{Re_{lam.}} \cdot Pr^{1/3} \quad (2.2.42)$$

Wärmestrahlung Der dritte Mechanismus der Wärmeübertragung, welcher einen Beitrag zum Wärmeübergangskoeffizient leistet, ist die Temperaturabgabe über Wärmestrahlung. Diese kann als Produkt aus einer stoffabhängigen Konstante (der Emissivität ϵ) und der temperaturabhängigen Schwarzkörperstrahlung. Diese hängt von der vierten Potenz der Temperatur des aufgeheizten Körpers ab und ist mit der STEFAN-BOLTZMANN-Konstante ($\sigma_{SB} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$) verknüpft.^[48] Es sei die Annahme gemacht dass sich der aufgeheizte Körper in einer Umgebung mit einer konstanten Temperatur $T_{Umg.}$, die eine Hintergrundstrahlung verursacht, befindet. Zusätzlich sei angenommen, dass die Wärmeabstrahlung zur Oberfläche des aufgeheizten, strahlenden Körpers A proportional ist.

Dann lässt sich für den Netto-Wärmefluss, welcher durch die Hintergrundstrahlung verursacht wird, die Gleichung 2.2.43 definieren.^[48]

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung}} = \epsilon \cdot \sigma \cdot A (T_{\text{Obj.}}^4 - T_{\text{Umg.}}^4) \quad (2.2.43)$$

Unter der Annahme, dass die Temperaturunterschiede zwischen geheiztem Objekt und Umgebung relativ klein sind (also gilt, dass $\Delta T \ll T_{\text{Umg.}}, T_{\text{Obj.}}$), kann die Gleichung für den Wärmestrom für den Anteil der Wärmestrahlung vereinfacht in linearisierter Form dargestellt werden (Gleichung 2.2.44).

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung}} = 4T_{\text{Umg.}}^3 \cdot A \cdot \epsilon \cdot \sigma (T_{\text{Obj.}} - T_{\text{Umg.}}) = A \cdot h_{\text{Strahlung}} (T_{\text{Obj.}} - T_{\text{Umg.}}) \quad (2.2.44)$$

Dabei können die Emissivität, die STEFAN-BOLTZMANN-Konstante und der Linearisierungsfaktor $4T_{\text{Umg.}}^3$ zum Wärmeübergangskoeffizient für die Wärmestrahlung zusammengefasst werden. Es wird letztendlich eine Gleichung für den Wärmestrom erhalten, welche die gleiche Form wie die für die Wärmeströme der beiden anderen Mechanismen hat.^[48]

Bilanzgleichung des gesamten Wärmestroms Die drei Gleichungen für die Wärmeströme lassen sich nun zu einer Differentialgleichung für den gesamten Wärmestrom (Gl. 2.2.45) zusammenfassen. Dabei bezeichnen m und c die Masse des geheizten Körpers und c seine spezifische Wärmekapazität.

$$m \cdot c \frac{dT_{\text{Obj.}}}{dt} = -\dot{Q}_{\text{Leit}} - \dot{Q}_{\text{Konv}} - \dot{Q}_{\text{Strahlung}} \quad (2.2.45)$$

Bei sehr kleinen Objekten, bei denen der innere Wärmestrom größer ist als der durch Konvektion und Strahlung entstehende Wärmestrom, kann angenommen werden, dass sich die Temperatur innerhalb des Objekts nicht abhängig vom Ort ändert und das Objekt durch eine homogene Temperatur beschrieben werden kann. Damit lässt sich der Wärmestrom durch Wärmeleitung \dot{Q}_{Leit} in der Gleichung für den Gesamtwärmestrom vernachlässigen und Gleichung 2.2.46 aufstellen. Der Wärmeleitungskoeffizient für die Wärmeleitung (h_{Leit}) muss jedoch weiterhin berücksichtigt werden.^[48]

$$m \cdot c = -h_{\text{Gesamt}} \cdot A \cdot (T_{\text{Obj.}} - T_{\text{Umg.}}) \quad \text{mit: } h_{\text{Gesamt}} = h_{\text{Leit}} + h_{\text{Konv}} + h_{\text{Strahlung}} \quad (2.2.46)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung für die Annahme, dass $t_0=0$ ist, hat die in Gleichung 2.2.47 angegebene Form und stellt das NEWTONSche Abkühlungsgesetz dar. Dieses beschreibt den zeitlichen Temperaturverlust eines Körpers mit der Start-Temperatur $T(0)$ und der Umgebungstemperatur $T_{\text{Umg.}}$ anhand einer Exponentialfunktion beschreibt. Diese enthält eine Zeitkonstante τ , die von der Masse des geheizten Körpers, seiner spezifischen Wärmekapazität, seiner Oberfläche und dem gesamten Wärmeleitungskoeffizienten abhängig ist und das Abkühlungsverhalten des Systems maßgeblich bestimmt.

$$T(t) = T_{\text{Umg.}} + (T(0) - T_{\text{Umg.}}) e^{-t/\tau} \quad (2.2.47)$$

$$\text{mit: } \tau = \frac{m \cdot c}{h_{\text{Gesamt}} \cdot A} \quad (2.2.48)$$

Diese verhältnismäßig einfache Gleichung wird im Verlauf dieser Arbeit zur Abschätzung der zeitlichen Temperaturprofile beim Abkühlen von mit Nanosekunden-Laserpulsen geheizten Nanopartikeln verwendet.

2.2.5 Einfluss der Pulslänge auf das thermische Verhalten und Bezug zum Ergebnis- und Diskussionsteil

In den vorangehenden Abschnitten zeigt sich klar, dass es einen wichtigen Einfluss auf die Thermalisierung des bestrahlten Materials hat, wie lang die zur Anregung verwendeten Laserpulse sind. Bei ultrakurzen Laserpulsen im Pico- oder Femtosekundenbereich ist aufgrund der extrem schnell ablaufenden Temperaturänderung eine theoretische Aufteilung des Elektronengases und des Kristallgitters nötig und die Zwei-Temperatur-Modelle müssen angewendet werden, um adäquate Ergebnisse zu bekommen. Da in den Experimenten wesentlich längere Nanosekunden-Pulse verwendet werden, ist eine Anwendung der Zwei-Temperatur-Modelle nicht zwingend nötig. Während eines Nanosekundenpulses verstreicht genügend Zeit, damit Elektronengas und Kristallgitter zur Thermalisierung des Gesamtsystems miteinander wechselwirken können. Daher kann bei den im Diskussionsteil dargestellten Experimenten davon ausgegangen werden, dass die geheizten Partikel als ein Gesamtsystem betrachtet werden können und anhand von klassischen Gleichungen aus der Wärmelehre wie der FOURIER-Gleichung oder dem NEWTONschen Abkühlungsgesetz betrachtet werden können.

2.3 Lasergrundlagen

2.3.1 Laser-Prinzip

Das Akronym LASER steht für die Bezeichnung *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* und beschreibt annähernd die der Funktionsweise von Lasern zugrunde liegenden Effekte, welche die Erzeugung von hochenergetischer, monochromatischer und gebündelter elektromagnetischer Strahlung ermöglichen.

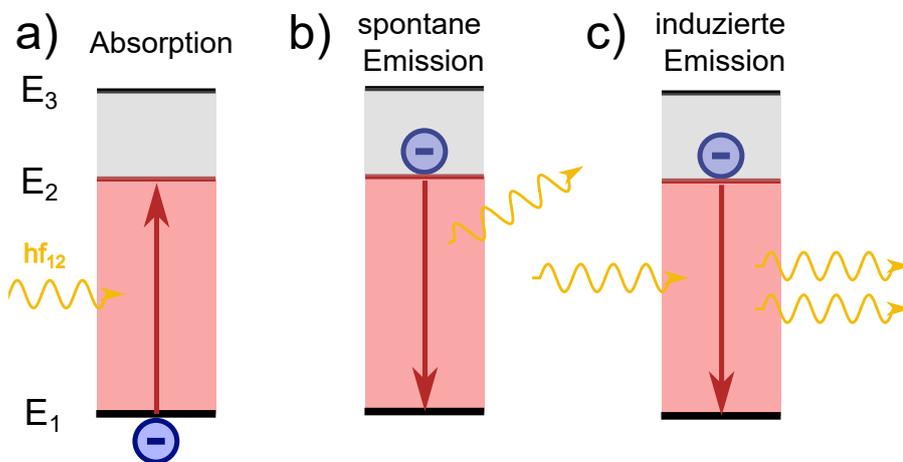


Abbildung 2.13: (a): Schema zum Vorgang der Absorption. Durch den Eingang eines Photons (hf_{12}), mit einer zur Energiedifferenz zwischen den Niveaus E_1 und E_2 passenden Energie, wird ein Elektron (-) in das energetisch höhere Niveau angehoben. (b): Schema zum Vorgang der spontanen Emission. Ein sich im angeregten Zustand auf einem energetisch hohen Niveau E_2 befindendes Elektron (-) fällt spontan unter Abgabe eines Photons auf den Grundzustand (E_1) zurück. (c): Schema zum Vorgang der induzierten Emission. Trifft ein Photon auf ein sich im angeregten Zustand befindendes Elektron (-), fällt dieses unter Abgabe eines weiteren Photons auf den Grundzustand zurück. Es werden dabei insgesamt zwei kohärente Photonen in die gleiche Richtung emittiert. Adaptiert aus: [51]

Dazu gehört zunächst das Phänomen der Emission, bei dem die Atome eines (beispielsweise durch die Absorption von Licht wie in Abb. 2.13 (a)) angeregten Systems nach einer bestimmten Verweilzeit (τ) wieder in ihren Grundzustand zurückfallen und dabei Strahlung mit einer Energie, die der Differenzenergie zwischen angeregtem und Grundzustand ($E = E_2 - E_1$) entspricht, emittieren. Dies geschieht zunächst in Bezug auf den Zeitpunkt der Emission und der Polarisierungsrichtung der emittierten Photonen statistisch verteilt und wird daher als spontane Emission bezeichnet (Abb. 2.13 (b)).

Dabei wird die Intensität der einfallenden Strahlung verringert, es entsteht aber keine kohärente, gebündelte Strahlung.^[52] Der Übergang der angeregten Atome in ein niedrigeres Energieniveau lässt sich jedoch neben dem spontanen Ablauf auch durch die Einstrahlung weiterer Photonen hervorrufen, was als induzierte oder stimulierte Emission bezeichnet wird und den Umkehrvorgang der Absorption darstellt.^[51] Da bei der stimulierten Emission der Prozess der Abgabe neuer Photonen durch die Richtung und Phase der einfallenden Strahlung vorgegeben wird, ist hier die entstehende Strahlung gerichtet und kohärent. Durch die Kohärenz und Gleichheit der Wellenrichtung von eingestrahelter und emittierter Strahlung wird die Gesamtstrahlung bei dem Prozess der stimulierten Emission verstärkt, wenn die Emission größer ist als die Absorption. Dies stellt den grundlegenden Prozess für die Funktion eines Lasers dar. Dies ist jedoch nur möglich, wenn das jeweilige höher gelegene Energieniveau (E_2) stärker populiert wird als das niedriger gelegene (E_1). Diese Grundbedingung wird auch als Besetzungsinversion bezeichnet. Um diese zu erreichen, werden abhängig von der Art des eingesetzten Lasers unterschiedliche sogenannte Pumpmechanismen ausgenutzt.^[51] Diese können unter anderem sein:

- *Gaslaser*: Stoßanregung der Atome, Ionen oder Moleküle in Gasen und Plasmen
- *Festkörper- und Farbstofflaser*: Anregung durch externe, elektromagnetische Strahlung (optisches Pumpen)
- *Halbleiterlaser*: Anregung durch Stromdurchgang (Ladungsträgerinjektion)
- *Chemische Laser*: Chemische Reaktionen

Da bei den Experimenten für diese Arbeit ausschließlich ein Festkörperlaser verwendet wurde, soll hier nur der Pumpmechanismus für Festkörperlaser am Beispiel des Rubinlasers und des Nd:YAG Lasers genauer betrachtet werden.

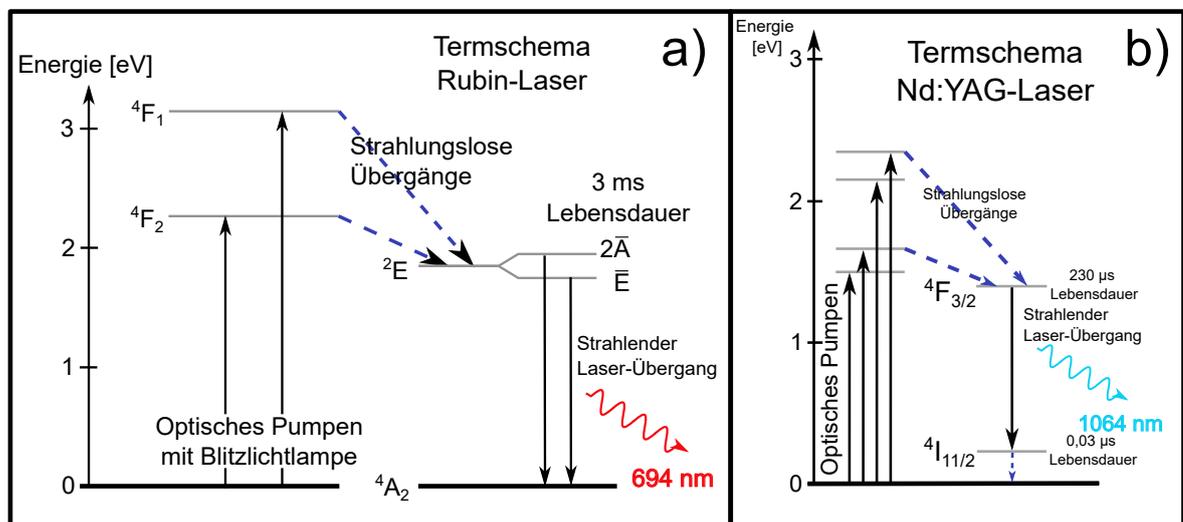


Abbildung 2.14: (a): Termschema der Anregung und Emission beim Rubin-Laser durch das optische Pumpen werden die 4F_1 4F_2 Niveaus angeregt und es findet ein strahlungsloser Übergang zum 2E Niveau mit seinen Aufspaltungen statt. In diesem metastabilen Niveau können sich aufgrund der langen Lebenszeit viele Elektronen ansammeln und die Besetzungsinversion erzeugen. Diese führt dann zur Emission der Laserstrahlung beim Übergang auf das Grundniveau 4A_2 . (b): Termschema des Nd:YAG-Lasers. Ähnlich wie beim Rubinlaser werden die Elektronen durch das Pumpen in höhere Niveaus angehoben und fallen strahlungslos auf ein langlebiges Niveau zurück und sammeln sich dort an, was zur Besetzungsinversion führt. Beim strahlenden Laserübergang fallen hier die Elektronen jedoch nicht direkt auf das Grundniveau zurück. Adaptiert aus: [51]

Festkörperlaser (Rubin- und Nd:YAG-Laser) Bei Festkörperlasern wird der Pumpmechanismus optisch induziert, was bedeutet, dass das aktive Medium (hier ein Rubin- oder Nd:YAG-Kristall) mit intensiven Lichtblitzen bestrahlt wird. Als Quelle für diese Lichtblitze können Dioden oder Gas-

entladungslampen dienen, die sich zusammen mit dem Laserkristall in einer reflektierenden Kammer befinden. Das Licht der Pump-Quelle regt nun bei Bestrahlung die Elektronen der Farbzentren des Rubinkristalls an (4F_1 und 4F_2) und es kommt zu einem strahlungslosen Energieübergang auf das 2E Energieniveau, bei dem sich das Kristallsystem aufheizt (Abb. 2.14 (a)). Daher müssen die aktiven Medien der meisten Festkörperlaser beim Betrieb gekühlt werden, wobei meistens eine Wasserkühlung zum Einsatz kommt. Das angeregte 2E Niveau, welches sich noch in zwei weitere, nahe beieinander liegende Niveaus aufspaltet, ist metastabil und hat eine sehr lange Lebensdauer von bis zu 3 ms. Dies ermöglicht es, dass eine große Anzahl an angeregten Elektronen gleichzeitig in diesem Energieniveau verweilen kann und die Besetzungsinversion zur Auslösung einer genügend hohen stimulierten Emission beim Übergang der Elektronen vom 2E - zum 4A_2 -Niveau gegeben ist. Aufgrund des für die Funktion des Rubinlasers essentiellen metastabilen Niveaus zwischen den Anregungsniveaus und des Grundzustandes wird der Rubinlaser auch als Drei-Niveau-System bezeichnet. Wird damit das Termschema des Nd:YAG Lasers verglichen, zeigt sich ein ähnliches Bild und eine ähnliche Funktionsweise des Lasers. Durch das Pumplicht werden ebenfalls die Energieniveaus der Farbzentren angeregt und es findet ein strahlungsloser Übergang zum ${}^4F_{3/2}$ statt, welches ebenfalls als metastabiles Niveau eine sehr lange Lebensdauer von bis zu 230 μs aufweist, bei dem sich angeregte Elektronen ansammeln und die Besetzungsinversion für den strahlenden Übergang zum ${}^4I_{11/2}$ -Niveau hervorrufen können, wodurch die fundamentale Laserlinie bei 1064 nm erzeugt wird. Der Unterschied zum Drei-Niveau-System des Rubinlasers zeigt sich darin, dass dieser Übergang nicht mit dem Grundzustand des Systems korrespondiert, sondern auf einem Niveau sehr geringer Energie, aber langer Lebensdauer endet. Der große Vorteil dieses Vierten Niveaus liegt darin, dass es von der Population des Grundzustandes entkoppelt ist. Dies bedeutet, dass im thermischen Normalzustand beide an dem strahlenden Laserübergang beteiligten Niveaus (${}^4F_{3/2}$ und ${}^4I_{11/2}$) so gut wie unbesetzt sind und sich dementsprechend eine Besetzungsinversion sehr viel einfacher erreichen lässt als beim Rubinlaser, dessen unteres Laserniveau im Normalzustand bereits populiert ist.

2.3.2 Gepulste Laser

Neben der Erzeugung von kontinuierlicher, monochromatischer Laserstrahlung (engl. continuous wave, cw) ist es für etliche Anwendungen der Laserstrahlung (Materialbearbeitung, Bohren, Erzeugung von Plasma) von großem Interesse, möglichst hohe Ausgangsleistungen erzeugen zu können. Die einfachste Methode, dies zu erreichen, ist die Erzeugung von kurzen intensiven Laserpulsen mit sehr hohen Spitzenleistungen. Einerseits lässt sich eine gepulste Emission durch eine gepulste Anregung wie mit einer Gasentladungslampe erreichen. Dabei sind aber nur Pulsdauern von höchstens einigen Mikrosekunden möglich.^[52] Um wesentlich kürzere und intensivere Pulse erzeugen zu können, werden Methoden zur maximalen Ausnutzung der Besetzungsinversion benötigt, die im allgemeinen auch als Güteschaltungen bezeichnet werden. Eine der ältesten und einfachsten Methoden, Laserpulse im Nanosekundenbereich zu erzeugen, ist der Einsatz eines sogenannten Q-Switches. Da diese Methode auch in dem bei den Experimenten für diese Arbeit verwendeten Nd:YAG Laser eingesetzt wurde, soll die Funktionsweise hier kurz erläutert werden. Im Normalbetrieb des Nd:YAG Lasers wird durch die Blitzlichtlampe ein Lichtpuls von einigen hundert Mikrosekunden eingestrahlt. Dabei entsteht ein zeitliches Profil der Pumpleistung und der Besetzungsinversion (Abb. 2.15 (a) und (c)).

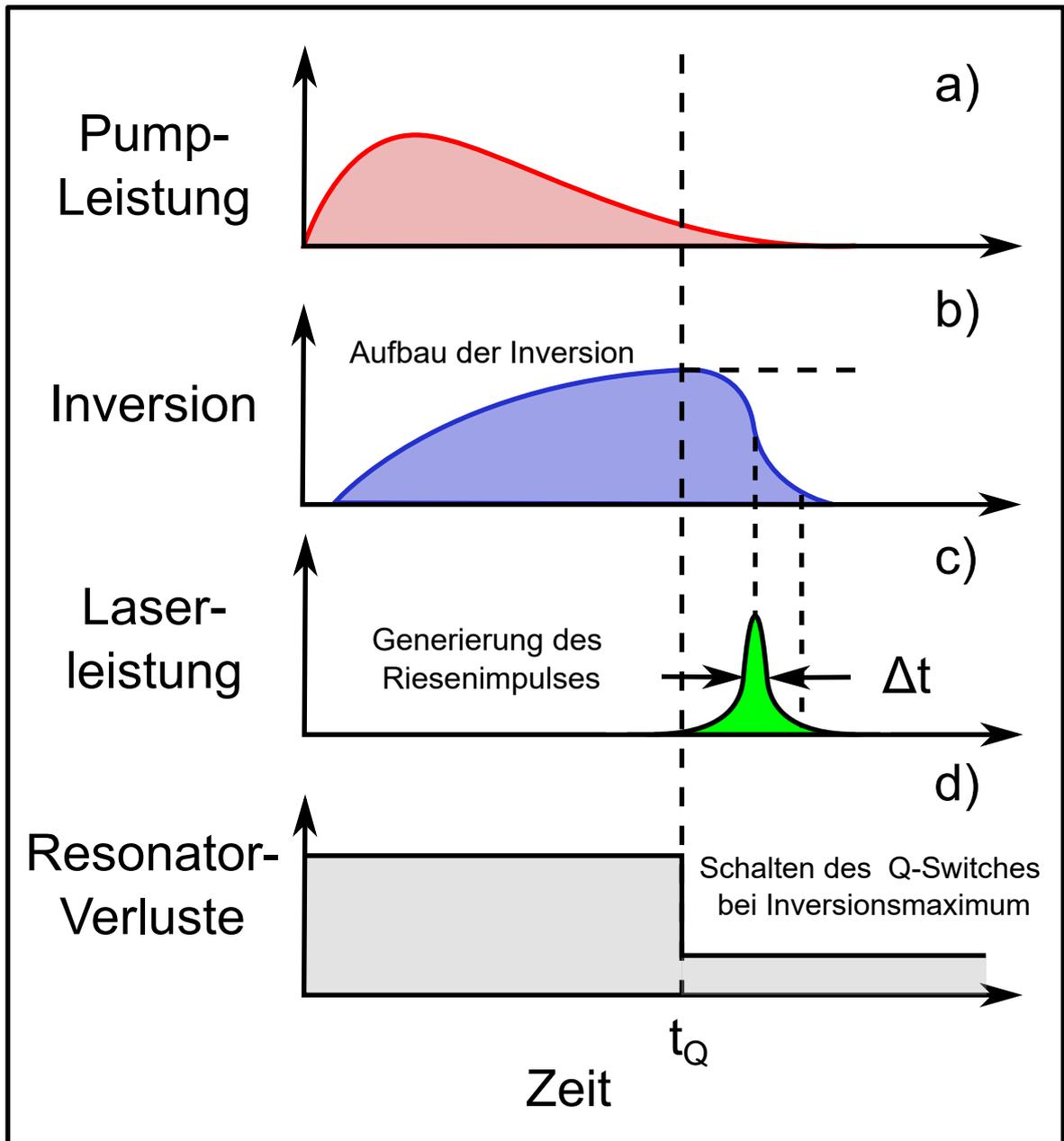


Abbildung 2.15: (a): Über mehrere hundert Mikrosekunden hinweg steigt die durch die Blitzlichtlampe induzierte Pumpleistung im Pumpmedium an, bis sie ihr Maximum erreicht hat, und nimmt dann wieder ab. (b): Während des Pumpvorganges werden die Resonatorverluste mithilfe des Q-Switches künstlich hoch gehalten, bis die maximale Besetzungsinversion erreicht ist. (c): Durch die steigende Pumpleistung nimmt die Besetzungsinversion im Lasermedium kontinuierlich zu, bis sie ihren Sättigungswert erreicht hat. Bei Aktivierung des Q-Switches nimmt die Inversion extrem schnell ab und es wird der Laserpuls ausgelöst. (d): Durch den Abbau der Besetzungsinversion wird der Laserpuls ausgelöst und die Laserleistung steigt für eine kurze Zeitspanne (Nanosekunden) sehr stark an. Übernommen aus: [51]

Die zentrale Funktionsweise der Güteschaltung besteht nun darin, den Laserpuls erst dann auszulösen, wenn die Besetzungsinversion ihren Maximalwert erreicht hat. Abhängig von der Geschwindigkeit des Schaltvorganges und der Abnahme der Besetzungsinversion lassen sich so Pulse mit extrem hoher Intensität und wenigen Nanosekunden Dauer realisieren. Der Schaltvorgang wird beim Q-Switch mithilfe einer Pockels-Zelle realisiert.

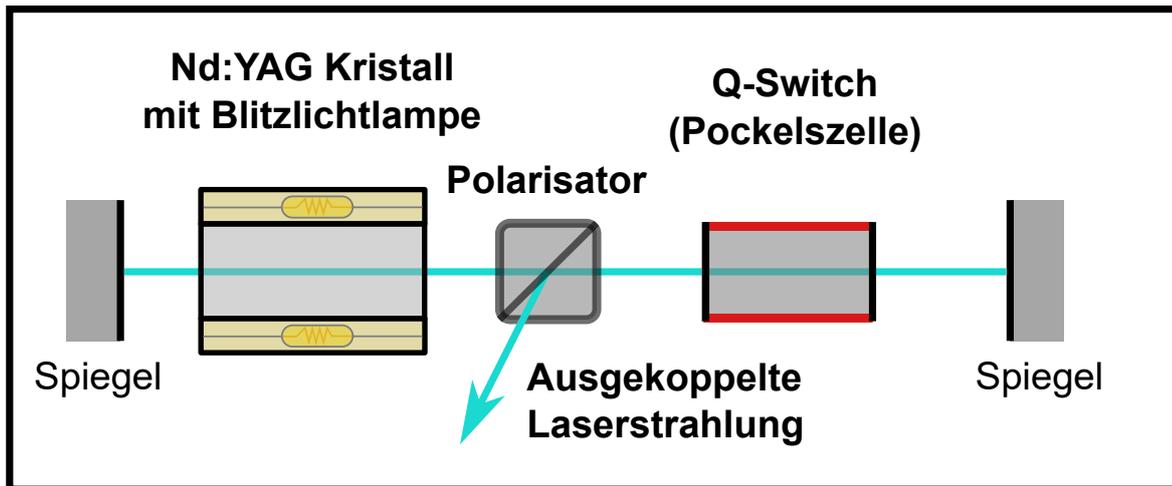


Abbildung 2.16: Die innerhalb des Laserresonators befindliche Pockelszelle wird durch einen elektrischen Zündpuls geschaltet und das durchtretende Laserlicht in seiner Polarisation geändert. Dieses Licht wird mithilfe des Polarisationsfilters aus dem Strahlengang ausgekoppelt. Adaptiert aus: [37]

Dies ist ein elektro-optischer Schalter und besteht meistens aus einem Kaliumdihydrogenphosphat-Kristall (KDP). Durch das Anlegen einer Spannung an einen solchen Kristall ändert sich der Brechungsindex des Kristallmaterials und es kommt zur Änderung der Polarisation des Lichtes, welches anschließend durch einen Polarisations-Strahlteiler geschickt werden kann (siehe Abb. 2.16). So lässt sich sehr schnell (innerhalb von etwa 200 Picosekunden) Licht aus dem Resonator des Lasers auskoppeln und die Resonatorverluste (Die auch als Güte des Resonators bezeichnet werden, daher Güteschaltung) können beeinflusst werden (Abb. 2.16).^[37] So wird durch das Einschalten des Q-Switches vor dem Aufbau der Besetzungsinversion der Anteil an Resonatorverlusten künstlich hoch gehalten, bis die maximal mögliche Besetzungsinversion erreicht wird. Zu diesem Zeitpunkt wird die Güte des Resonators wieder schlagartig erhöht und der Puls ausgelöst (Abb. 2.15 (d)).

2.4 Kinetik: Grundlagen und Einfluss der Temperatur

Die Kinetik befasst sich mit der Betrachtung des zeitlichen Verlaufes der Konzentrationsänderungen der Edukte und Produkte von Reaktionen. Wird eine allgemein formulierte Reaktion zwischen Edukten (A, B, C, \dots) zu den Produkten (D, E, F, \dots) mit den Stöchiometrischen Faktoren ν_i (negativ für Edukte, positiv für Produkte) betrachtet, lässt sich die allgemeine Umsatzgleichung der Reaktion mit Gleichung 2.4.1 definieren.^[53]

$$|\nu_A| \cdot A + |\nu_B| \cdot B + |\nu_C| \cdot C \dots \rightarrow |\nu_D| \cdot D + |\nu_E| \cdot E + |\nu_F| \cdot F \quad (2.4.1)$$

Damit lässt sich die Änderung der Stoffmengen (dn_i/dt) oder Konzentrationen (dc_i/dt) der Reaktanden über den Verlauf der Reaktion anhand der Reaktionslaufzahl ($d\xi/dt = dn_i/\nu_i$) in Beziehung setzen (Gleichung 2.4.2).

$$\frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \quad (2.4.2)$$

Die Stoffmengen- oder Konzentrationsänderung während der Reaktion ist mit der Anzahl an Stößen zwischen den Reaktanden und stattfindenden Reaktionen verbunden. Diese wiederum sind größer, je mehr Reaktanden es für mögliche Stöße gibt. Somit lässt sich die Konzentrationsänderung in Relation zu den Konzentrationen der Reaktanden definieren und es ergibt sich ein allgemeines Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion (Gleichung 2.4.3), welches hier für die Änderung der Konzentration definiert ist, jedoch auch für die Änderung der Stoffmenge aufgestellt werden kann. Hierbei sind die Konzentratio-

nen durch eckige Klammern angegeben und es wird die Summe der Exponenten der Konzentrationen (a, b, c, \dots) als Ordnung der Reaktion definiert.^[53]

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot [A]^a [B]^b [C]^c \dots \quad (2.4.3)$$

Der hier neu eingeführte Faktor k wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet und ist charakteristisch für jede Reaktion. Von der Reaktionsordnung ist der Begriff der Molekularität einer Reaktion zu unterscheiden, die angibt, wie viele Reaktionspartner an dem elementaren Schritt, welcher letztendlich zur Reaktion führt, teilnehmen. Zerfällt ein Molekül in zwei andere, ist dies eine Monomolekulare Reaktion. Stoßen zwei Moleküle aufeinander und generieren dabei zwei andere Moleküle, ist dies eine bimolekulare Reaktion.^[53]

Abhängig von der Reaktionsordnung lassen sich anhand der Reaktionsgleichung und der allgemeinen Gleichung für das Geschwindigkeitsgesetz Differentialgleichungen aufstellen. Anhand dieser Differentialgleichungen lassen sich anschließend Zeitgesetze für den Verlauf der betrachteten Konzentration aufstellen. So ist beispielsweise die Differentialgleichung für eine Reaktion erster Ordnung ($A \rightarrow B + C$) bei der Betrachtung der Konzentrationsänderung von Reaktand A durch Gleichung 2.4.4 angegeben und es ergibt sich durch Integration das ebenfalls angegebene Zeitgesetz.^[53]

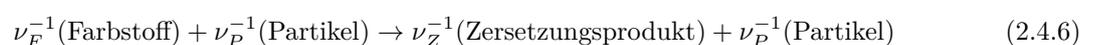
$$\nu^{-1} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \quad \text{und} \quad [A](t) = [A_0] \cdot e^{k \cdot t} \quad (2.4.4)$$

Dies lässt sich ähnlich auch für komplexere Reaktionen höherer Ordnung durchführen, wobei der mathematische Aufwand beim Lösen der sich ergebenden Differentialgleichung mit der Ordnung weiter zunimmt und die erhaltenen Zeitgesetze dementsprechend komplex aussehen. Der Fall, welcher einfacher ausfällt als der der Reaktion erster Ordnung, ist der der Reaktion nullter Ordnung. Diese liegt vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Konzentration der beteiligten Reaktanden abhängig ist. Dies trifft häufig auf heterogene Reaktionen (z.B. an Katalysatoroberflächen ablaufende Reaktionen oder Enzymreaktionen) zu, bei denen sich die Konzentration des Katalysators im Idealfall nicht ändert und das Edukt im Überschuss vorliegt bzw. die Reaktionsplätze am Katalysator oder am Enzym immer voll besetzt sind und sich nicht ändern. Es lässt sich dann für das Geschwindigkeitsgesetz der Abnahme der Konzentration für Edukt $[A]$ Gleichung 2.4.5 aufstellen.^[53]

$$\nu^{-1} \frac{d[A]}{dt} = k = v \quad \text{und} \quad [A](t) = [A]_0 + \nu_A \cdot v \quad (2.4.5)$$

Die Besonderheit der Reaktionen nullter Ordnung liegt hier darin, dass die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion direkt der Reaktionsgeschwindigkeit v entspricht und nicht extra bestimmt werden muss.

Eine weitere Besonderheit liegt in der Kinetik vor, wenn die effektive Reaktionsordnung einer Reaktion nicht der eigentlichen Summe der Exponenten der Konzentrationen im Zeitgesetz entspricht. Dies ist der Fall, wenn Konzentrationen, die sich im Normalfall ändern sollten sich über den Reaktionszeitraum in so geringem Maße ändern, dass sie als konstant angesehen werden können. Man spricht in diesem Fall von einer Pseudo-Ordnung.^[53] Bezogen auf einen in dieser Arbeit vorkommenden Fall lässt sich die Pseudo-Ordnung an einem Beispiel erklären. In dem Beispiel wird die Konzentrationsänderung eines Farbstoffmoleküls an der Oberfläche von lasergeheizten Nanopartikeln untersucht. Generell lässt sich für das Beispiel zunächst die Reaktionsgleichung 2.4.6 aufstellen.



Der Farbstoff wird also am Partikel zu einem (oder mehreren) Zersetzungsprodukten umgewandelt. Es würde zunächst anhand der Anzahl der beteiligten Reaktanden eine bimolekulare Reaktion zweiter Ordnung vorliegen. Zur Vereinfachung kann nun zunächst die Annahme gemacht werden, dass sich die Anzahl, beziehungsweise die Konzentration, der als Katalysator fungierenden Nanopartikel während der Reaktion nicht ändert. Damit ist die Konzentration der Partikel im Bezug auf das Geschwindigkeitsgesetz vernachlässigbar und die Reaktion erhält eine Ordnung von eins. Weiterhin kann nun unter der Bedingung, dass die Konzentration des Farbstoffes ausreichend hoch ist, sodass alle möglichen Reaktionsplätze an der Partikeloberfläche während der Reaktion voll besetzt sind, davon ausgegangen werden, dass die Farbstoffkonzentration ebenfalls für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht relevant ist. Somit lässt sich die Zersetzungsreaktion des Farbstoffes als Reaktion pseudo-nullter Ordnung ansehen und die Konzentrationsänderung des Farbstoffes mit der Zeit direkt als Reaktionsgeschwindigkeit interpretieren (Gleichung 2.4.7).

$$\nu_F^{-1} \frac{d[\text{Farbstoff}]}{dt} = k = v \quad (2.4.7)$$

Dies kann bei entsprechenden Versuchsbedingungen näherungsweise zutreffen und es lässt sich die Reaktionsordnung der untersuchten Reaktion experimentell überprüfen. Dazu kann die Konzentrationsänderung mit der Zeit während der Reaktion aufgetragen werden und mit den für die Reaktionsordnungen typischen Verläufen (Abb. 2.17A) verglichen werden.

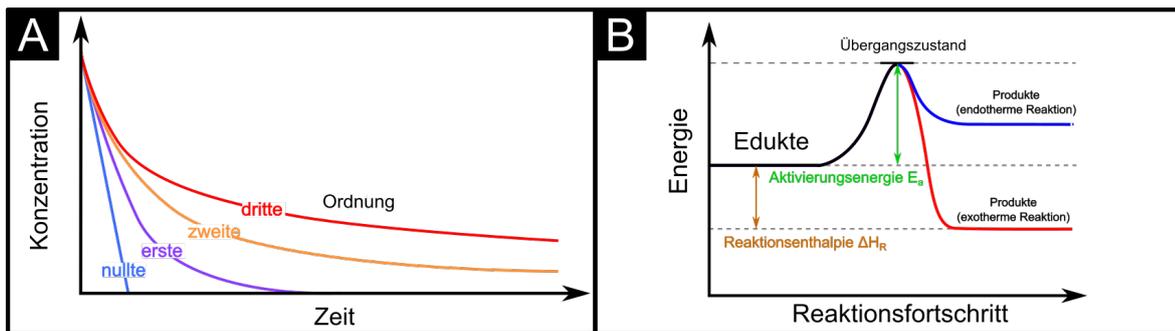


Abbildung 2.17: (A): Theoretische Konzentrations-Zeit-Verläufe von Reaktionen unterschiedlicher Ordnung. Ist die Reaktion nullter Ordnung, liegt eine Konzentrationsabnahme eines Eduktes als Gerade vor. Ist die Reaktion erster Ordnung, nimmt die Konzentration exponentiell ab usw. (B): Schematische Darstellung des Energetischen Verlaufs während einer Reaktion. Im Verlauf der Reaktion muss eine Energiebarriere überwunden werden, deren Maximum relativ zur Energie der Edukte der Aktivierungsenergie E_a entspricht. Ausgehend von dem Übergangszustand am Maximum der Energiebarriere nimmt die Energie ab und die Produkte entstehen. Abhängig davon ob die Reaktion endotherm oder exotherm verläuft haben die Produkte nach der Reaktion eine höhere oder niedrigere energetische Lage. Adaptiert aus: [53]

2.5 Arrhenius-Gleichung

Reaktionen basieren im Allgemeinen darauf, dass die Reaktionspartner (z.B. Moleküle) aufeinander stoßen und dabei Energie austauschen und ihren Zustand verändern. Dieser Prozess ist davon abhängig, wie viele Stöße in einer Zeiteinheit passieren und wie wahrscheinlich ein Stoß auch zur Umwandlung (Reaktion) führt. Daher ist die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Stöße die Grundlage für die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Werden die stoßenden Moleküle als Kugeln betrachtet, hängt die Stoßwahrscheinlichkeit von ihrem Querschnitt q , ihrer mittleren Geschwindigkeit ($v = \sqrt{8RT/\pi m}$) und ihrer Anzahl pro Volumeneinheit N_V ab. Darüber lässt sich die Stoßzahl ζ definieren (Gleichung 2.5.1).^[54]

$$\zeta_I = \sqrt{2} \cdot q \cdot N_V \cdot v = \sqrt{2} \cdot q \cdot N_V \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} \quad (2.5.1)$$

Wird nun eine bimolekulare Reaktion mit der Reaktionsgleichung $A + B \rightarrow C$ mit dem Geschwindigkeitsgesetz $-dC_A/dt = k \cdot C_A \cdot C_B$ betrachtet, lässt sich eine Gesamtstoßzahl für die Stöße aller an der Reaktion beteiligten Moleküle gleicher Größe beschreiben (Gleichung 2.5.2).^[54]

$$\text{Gesamtstoßzahl} = z_I \cdot C_A \cdot C_B \cdot N_A \quad (2.5.2)$$

Dies gibt wieder, dass jedes der $N_A \cdot C_A$ an Molekülen A im Reaktionsraum eine Anzahl an $z_I \cdot C_B$ Stößen mit Molekülen B pro Zeiteinheit durchführt. Es kann die Annahme gemacht werden, dass jeder Stoß auch zur Reaktion führt, dies ist aber nicht immer der Fall, daher lassen sich für die Konzentrationen der Moleküle (C_A und C_B) BOLTZMANN-Verteilungen (Gl. 2.5.3) ansetzen, die widerspiegeln, dass nicht jedes Molekül im Reaktionsraum die gleiche Energie besitzt.^[54] Damit sind die Größen C_A^* und C_B^* definiert, welche den Anteil an Molekülen angeben, welche eine Mindestenergie, die zur Reaktion nötig ist überschreiten.

$$C_A^* = C_A \cdot \exp(-E_A/R \cdot T) \quad \text{und} \quad C_B^* = C_B \cdot \exp(-E_B/R \cdot T) \quad (2.5.3)$$

Überschreitet die Summe der beiden in den Ausdrücken für C_A^* und C_B^* angegebenen Energien einen bestimmten Wert, kann die Reaktion stattfinden. Diese Summe der Energien wird als Aktivierungsenergie ($E_a = E_A + E_B$) bezeichnet und stellt die Energiebarriere dar, die zum Gelingen einer Reaktion überwunden werden muss.^[54] Eine schematische Darstellung zu dieser Vorstellung ist in Abb. 2.17 dargestellt. Die Energie eines Reaktanden ist dort in Abhängigkeit vom Fortschritt der Reaktion aufgetragen. Im Verlauf der Reaktion wird die Energie des Reaktanden (hier noch das Edukt) vom Grundniveau angehoben und erreicht im Idealfall das Maximum der Energiekurve. In diesem Fall findet die Reaktion statt und der Reaktand verliert oder gewinnt Energie bei der Reaktion und landet als Produkt auf einem vom Anfangszustand verschiedenen Energieniveau. Daher ist die Kenntnis und die möglichst genaue Bestimmung der Aktivierungsenergien für die temperaturabhängige Untersuchung einer Reaktion von großer Bedeutung. Die Ausdrücke für C_A^* und C_B^* lassen sich zu einem Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion (Gleichung 2.5.4) zusammenfassen.^[54]

$$-\frac{dC_A}{dt} = z_I \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot C_A \cdot C_B \quad (2.5.4)$$

Wird daraufhin die zeitliche Änderung der Konzentration (dC_A/dt) mit den Konzentrationen C_A und C_B zur Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zusammengefasst, ergibt sich der ARRHENIUS-Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante und damit der Reaktionsgeschwindigkeit (Gleichung 2.5.5).^[54]

$$k = z_I \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{und} \quad \ln(k) = \ln(z_I) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{mit:} \quad M = -\frac{E_a}{R} \quad (2.5.5)$$

Im Falle einer Reaktion nullter Ordnung lässt sich die ARRHENIUS-Gleichung sogar direkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit beziehen. Der Stoßfaktor $z_I = A$ wird in diesem Zusammenhang auch häufig als Frequenzfaktor, Häufigkeitsfaktor oder Aktionskonstante bezeichnet und wird häufig bei der Verwendung der Arrhenius-Auftragung als temperaturunabhängig angenommen. Da die Temperaturabhängigkeit des Stoßfaktors, welche durch den Zusammenhang mit der mittleren Molekülgeschwindigkeit gegeben ist, jedoch wesentlich schwächer ist als die des Exponentialterms der ARRHENIUS-Gleichung, kann diese zur Abschätzung der Aktivierungsenergie vernachlässigt werden. Wenn diese sehr genau bestimmt werden muss, sollte der Stoßfaktor entsprechend berücksichtigt werden. Anhand der linearisierten Form der ARRHENIUS-Gleichung lassen sich die Aktivierungsenergie sowie der Stoßfaktor einer Reaktion experimentell bestimmen. Dazu muss die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden. Anhand der Messdaten lässt sich dann eine Auftragung

des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten $\ln(k)$ gegen die reziproke Temperatur auftragen. Dann lässt sich, wie auch der linearisierten ARRHENIUS-Gleichung (Gl. 2.5.5) zu entnehmen ist, die Aktivierungsenergie über die Steigung M einer Geraden, welche die Messwerte bei idealem ARRHENIUS-Verhalten ergeben sollten, mithilfe der Gaskonstante R die Aktivierungsenergie bestimmen. Der Stoßfaktor entspricht in solch einer Auftragung dem y-Achsenabschnitt der Geraden.

Die ARRHENIUS-Gleichung legt die Vermutung nahe, dass es im Umkehrschluss möglich sein sollte, bei Kenntnis der Aktivierungsenergie, des Stoßfaktors und der Geschwindigkeitskonstanten die zu einer Reaktionsgeschwindigkeit zugehörige Temperatur zu ermitteln. Dies ließe sich anhand von Gleichungen 2.5.6 und 2.5.7 über die Steigung einer der ARRHENIUS-Auftragung ähnlichen Auftragung unter Vernachlässigung der Stoßfaktors gestalten.

$$M = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{C_T} \leftrightarrow C_T = -\frac{\left(\frac{E_a}{R}\right)}{M} \quad (2.5.6)$$

$$T = C_T \cdot I = \frac{\left(\frac{E_a}{R}\right)}{M} \cdot I \quad (2.5.7)$$

Diese Idee wird im Verlaufe dieser Arbeit auf die Abschätzung der Temperatur von lasergeheizten Nanopartikeln durch die Reaktionsgeschwindigkeit einer Zersetzungsreaktion von Farbstoffmolekülen aufgegriffen und ausgetestet. Dabei wird zusätzlich die Laserintensität I als eigentliche Messgröße bei den Experimenten in Bezug zur induzierten Temperatur gesetzt, was anhand eines Proportionalitätsfaktors C_T versucht wird. Neben der Abschätzung über die Steigung der linearen Auftragung wird zusätzlich aufgrund der Annahme, dass die Reaktion kein ideales ARRHENIUS-Verhalten zeigt, die Gleichung 2.5.8 direkt zur Bestimmung des C_T -Faktors angepasst.

$$\ln(v) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{I \cdot C_T} \quad (2.5.8)$$

Die Temperaturbestimmung anhand der beschriebenen Methode erfordert die Kenntnis der Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion. Daher wurde diese anhand einer von den Laserexperimenten unabhängigen Methode im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Als Bestimmungsmethode wurde die KISSINGER-Methode, welche sich der dynamischen Differenzkalometrie bedient, herangezogen. Dabei ist hervorzuheben, dass bei dieser Methode eine von der thermischen Situation der Laserexperimente erheblich abweichende Situation herrscht und daher die Aktivierungsenergie auch erheblich abweichen kann. Bei der Differenzkalorimetrie wird in einem konventionellem Ofen über mehrere Stunden mit konstanter Heizrate geheizt. Die Methode wird im nächsten Abschnitt in ihren Grundlagen erläutert.^[55]

2.5.1 Kissinger Methode

Die KISSINGER-Methode zur experimentellen Bestimmung der Aktivierungsenergie einer thermisch induzierten Reaktion anhand der dynamischen Differenzkalorimetrie wird in der Literatur häufig zitiert und hat sich als eine simple Standardmethode zur Anwendung auf einfache Reaktionen etabliert. Sie basiert auf der Annahme, dass die Umsatzrate einer Reaktion in der Differenzkalometrie am Punkt der Temperatur, bei welcher der gemessene Wärmefluss einen Peak erreicht hat (T_m), als konstant angesehen werden kann. Wird diese Temperatur für die gleiche Reaktion bei unterschiedlichen, konstanten Heizraten ϕ gemessen, ergibt sich eine Auftragung der Temperatur gegen die Heizrate, aus welcher sich die Aktivierungsenergie bestimmen lässt. Zur Herleitung der entsprechenden KISSINGER-Gleichung wird zunächst eine Reaktion erster Ordnung mit einem allgemein ausgedrückten Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 2.5.9) für einen Reaktanden α betrachtet. In diesem Geschwindigkeitsgesetz hängt

die Umsatzrate des Reaktanden von der allgemein definierten Menge des Reaktanden ($f(\alpha)$) und der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten $K(T)$ ab.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.5.9)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz kann mit der ARRHENIUS-Gleichung (Z ist hier der Stoßfaktor, E_a die Aktivierungsenergie und R die Gaskonstante.) zu einem generellen Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 2.5.10) kombiniert werden, um die Temperaturabhängigkeit der Umsatzrate des Reaktanden α zu beschreiben.^[55]

$$\underbrace{\frac{d\alpha}{dt}}_{a(t)} = Z \cdot \underbrace{f(\alpha)}_{b(t)} \cdot \underbrace{e^{-\frac{E_a}{RT}}}_{c(t)} \quad (2.5.10)$$

Dieses generelle Geschwindigkeitsgesetz kann anschließend unter der Annahme, dass die Komponenten der Gleichung zeitabhängig sind ($a(t)$, $b(t)$ und $c(t)$), nach der Zeit t differenziert werden und es ergibt sich durch Anwendung der Produktregel Gleichung 2.5.12, in der nach einer Erweiterung mit $1 = dT/dT$ das Differential nach der Temperatur eingeführt werden kann und somit die konstante Heizrate $\phi = dT/dt$ definiert ist.

$$\frac{d[d\alpha]/dt}{dt} = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{d[f(\alpha)]}{dt} + Z \cdot f(\alpha) \underbrace{\frac{d[e^{-\frac{E_a}{RT}}]}{dt}}_{c'(t)} \quad (2.5.11)$$

Nach der Ableitung des Terms $c'(t)$ nach der Zeit $\left(\frac{d[e^{-\frac{E_a}{RT}}]}{dt} = \frac{E\phi}{RT^2} e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)$ ist die konstante Heizrate in die Gleichung integriert. Wird noch die Bedingung berücksichtigt, dass die Änderung der Umsatzrate am Maximum der Temperaturpeaks konstant Null sein soll ($\frac{d[d\alpha]/dt}{dt} = 0$ bei $T = T_{min}$), ergibt sich Gleichung 2.5.12.^[55]

$$0 = \frac{d[f(\alpha)]}{dt} + f(\alpha) \frac{E\phi}{RT_{min}^2} \quad (2.5.12)$$

Diese lässt sich nach Einsetzen der Identität $\frac{d[f(\alpha)]}{dt} = f' \frac{d\alpha}{dt}$ umformen zu Gleichung 2.5.13.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{min}^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) + \ln(-f'(\alpha)) - \frac{E}{RT_m} \quad (2.5.13)$$

Letztendlich lässt sich unter der Berücksichtigung, dass für die Reaktionsordnung der Zersetzungsreaktion eine Ordnung von eins angenommen wurde ($f(\alpha) = (1 - \alpha)$), die KISSINGER-Gleichung (2.5.14) erhalten.^[55]

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{min}^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (2.5.14)$$

An der KISSINGER-Gleichung ist ähnlich wie bei der ARRHENIUS-Gleichung zu erkennen, dass die Auftragung von $\ln(\phi/T_m^2)$ gegen $1/T$ eine Gerade ergibt und dass sich aus deren Steigung die Aktivierungsenergie ermitteln lässt. So ließ sich im Rahmen dieser Arbeit die Aktivierungsenergie der untersuchten Farbstoffmoleküle ermitteln, indem kristalline Proben differenzkalorimetrisch in einem Ofen bei unterschiedlichen Heizraten thermisch zersetzt wurden und der Peak der Zersetzungsreaktion in der Auftragung des Wärmestroms bei jeder Heizrate identifiziert und die entsprechende Temperatur für die Auftragung verwendet wurde. Es gilt hier hervorzuheben, dass die KISSINGER-Methode in dieser Anwendung auf der Annahme einer Zersetzungsreaktion erster Ordnung beruht und auch nicht berücksichtigen kann, dass die eigentliche Reaktion eine andere Ordnung hat oder aus mehreren Schritten besteht. Diese Annahmen und die von der Situation in den Laserexperimenten (schnelleres Heizen, Farbstoffe liegen in Lösung vor) abweichende Situation bei der thermischen Zersetzung füh-

ren dazu, dass sich die bestimmte Aktivierungsenergie von der in den Laserexperimenten tatsächlich vorliegenden Aktivierungsenergie unterscheiden kann.

2.5.2 Temperaturabhängigkeit von kinetischen Parametern (Non-Arrhenius Kinetik)

Wie in den vorangehenden Abschnitten bereits erwähnt wurde, hängt die Linearität der ARRHENIUS-Gleichung beziehungsweise -Auftragung davon ab, wie sich die Reaktion über den betrachteten Temperaturbereich verhält. Da das ARRHENIUS-Modell zusätzlich empirischen Charakter hat und sich nicht als fundamentales physikalisches Modell bezeichnen lässt, kann nicht davon ausgegangen werden, dass es auf jede temperaturabhängige Reaktion anwendbar ist.^[56] Ändert sich beispielsweise der Mechanismus oder die Reaktionsordnung der Reaktion bei sehr hohen Temperaturen, kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass auch die Aktivierungsenergie den gleichen Wert hat und für diesen Temperaturbereich anhand einer unabhängigen Methode erneut bestimmt werden sollte, wenn dies möglich ist.^[54,56] Bezogen auf das im Abschnitt über die ARRHENIUS-Gleichung betrachtete Beispiel der Farbstoffzersetzung an der Oberfläche von geheizten Nanopartikeln, könnte das bedeuten, dass die Partikel sich ab einer bestimmten Temperatur verändern (Schmelzen, Verlust von Liganden), sodass sich der Mechanismus oder auch die Reaktionsordnung der Zersetzungsreaktion der Farbstoffmoleküle ändert und damit die Aktivierungsenergie einen anderen Wert hat. Ähnliche Prozesse finden sich in der Literatur in der Inhibierung von Enzymen oder der Deaktivierung (Vergiftung) von Katalysatoren wieder.^[56] In so einem Fall würde man eine ab einem bestimmten Temperaturwert kontinuierliche oder abrupte Änderung der Steigung im ARRHENIUS-Plot erwarten. Die Änderung der Steigung würde mit der Veränderung der Partikel direkt in Verbindung stehen. Im Falle der Zerstörung oder Deaktivierung der Partikel, sodass diese nicht mehr an der Reaktion teilnehmen können, ließe sich der Anteil an noch aktiven Partikel anhand einer Überlebensrate mit Temperaturabhängigkeit beschreiben und die Reaktionsrate skalieren. Ähnliches wird im WEIBULL-log logistischem (WeLL)-Modell für Enzyminaktivierung realisiert und könnte hier auch Anwendung finden.^[56] Wenn ab einer bestimmten Temperatur alle Partikel auf einmal zerstört werden, würde die ARRHENIUS-Auftragung einen klar erkennbaren Knick aufweisen. Bei einer immer stärker werdenden Zerstörung der Partikel würde die Auftragung nicht mehr linear verlaufen und eine Krümmung aufweisen. Wenn die Krümmung der ARRHENIUS-Auftragung konkav ist, wird das entsprechende ARRHENIUS-Verhalten als Sub-ARRHENIUS-Verhalten bezeichnet. Ist der Verlauf im Gegenteil konvex, spricht man von einem Super-ARRHENIUS-Verhalten (siehe Abb. 2.18).^[57]

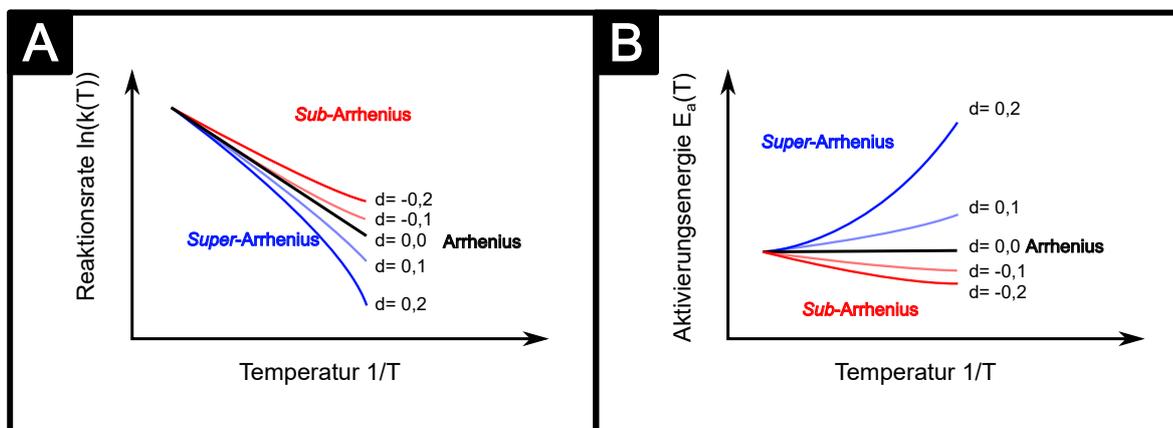
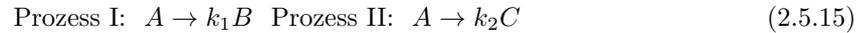


Abbildung 2.18: (A): Theoretische deformierte ARRHENIUS-Auftragungen in Abhängigkeit von der Ausprägung der Krümmung (Wert des d-Parameters) Für $d = 0$ liegt ein lineares ARRHENIUS-Verhalten vor. Ist $d < 0$ liegt sub-ARRHENIUS-Verhalten vor und bei $d > 0$ super-ARRHENIUS-Verhalten. (B): Entsprechende theoretische Auftragungen der temperaturabhängigen Aktivierungsenergie abhängig vom Wert des d-Parameters, welcher die Krümmung der ARRHENIUS-Auftragung widerspiegelt. Adaptiert aus: [57]

Ebenfalls ist es möglich, dass sich die Krümmung durch kompetitive Prozesse, welche die betrachtete Reaktion beeinflussen, ändert. Nimmt eine Nebenreaktion oder gegenläufige Reaktion mit einer eigenen Aktivierungsenergie mit der Temperatur zu oder ab und beeinflusst die Reaktionsrate der Gesamtreaktion (Gln. 2.5.15 und 2.5.16), hat das auch Einfluss auf die temperaturabhängige Messung der Reaktionsrate und die ARRHENIUS-Auftragung ist nicht mehr linear.^[54,56,58]



$$k_{ges} = k_1 + k_2 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \quad (2.5.16)$$

Bezogen auf das betrachtete Beispiel könnte es möglich sein, dass ein kleiner Anteil der Farbstoffmoleküle unabhängig von der Einwirkung der Laserbestrahlung durch einen anderen Prozess zersetzt wird, der seine eigene Aktivierungsenergie und temperaturabhängige Reaktionsrate besitzt. Dies würde bei geringen Temperaturen eine ARRHENIUS-Auftragung mit geringer Steigung zur Folge haben und bei Einsetzen der laserabhängigen Zersetzung würden beide Prozesse kombiniert vorliegen und eine ARRHENIUS-Auftragung mit größerer Steigung könnte generiert werden. Auch hier kann der Übergang des Verhältnisses beider Prozesse kontinuierlich erfolgen und die Auftragung hätte eine Krümmung. Auch bei der laserinduzierten Zersetzungsreaktion könnten unterschiedliche Mechanismen temperaturabhängig unterschiedlich dominant zur Reaktionsrate beitragen und eine Krümmung verursachen. Zur Quantifizierung der auftretenden Krümmung einer deformierten ARRHENIUS-Kurve lassen sich die Gleichungen von AQUILANTI und MUNDIM heranziehen, welche die Krümmung anhand eines Krümmungsfaktors d in die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_d(T)$ (Gln. 2.5.17 und 2.5.18) und der Aktivierungsenergie $E_a(T)$ (Gl. 2.5.19) einfließen lassen.^[57]

$$k_d(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \cdot \left(1 - d \frac{E_a}{RT}\right)^{1/d} \quad (2.5.17)$$

$$\ln(k_d(T)) = \ln(A) + \frac{1}{d} \ln\left(1 - d \frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.5.18)$$

$$E_a(T) = -\frac{\partial \ln(k_d(T))}{\partial \left(\frac{1}{RT}\right)} = E_a \left(1 - d \frac{E_a}{RT}\right)^{-1} \quad (2.5.19)$$

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate $k(T)$ lassen sich in der Literatur unterschiedliche Ansätze finden (Gln. 2.5.20 und 2.5.21), die jedoch eine Mehrzahl an zusätzlichen Parametern einführen und die theoretische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit kompliziert und eine Anwendung auf experimentelle Daten aufwendig machen.^[59]

$$k(T) = A \cdot T^m \quad (2.5.20)$$

$$k(T) = A \cdot e^{DT} \quad (2.5.21)$$

Diese Überlegungen in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Parameter der ARRHENIUS-Gleichung haben ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Anwendung der Gleichung auf die Bestimmung einer Temperatur anhand der Reaktionsrate und der Temperatur und verkomplizieren die Beschreibung einer möglichen Methode. Die Verwendung der temperaturunabhängigen Parameter kann daher nur zur groben Abschätzung der Temperatur dienen.

3 Material

3.1 Laseraufbau

Der für die Bestrahlungsexperimente verwendete Laseraufbau wurde auf einem hydraulisch gefeder-tem optischen Tisch der Firma Newport installiert, um äußeren mechanischen Einflüssen durch Erschütterungen auf den Strahlengang vorzubeugen. Sämtliche Komponenten wurden fest verschraubt und dadurch gesichert. Zur doppelten optischen Absicherung wurde der komplette Aufbau in einen schwarzen verschließbaren Kasten eingepasst und der Strahlengang von Plastikrohren umhüllt, um die austretende Strahlung zu minimieren. Das Layout des Aufbaus ist in Abb. 3.1 abgebildet. Der Laserkopf des Nd:YAG-Lasers vom Typ Surelite I von Continuum ist mit einer Spiegelkombination zur Filterung der durch den Einsatz von unterschiedlichen harmonischen Kristallen erzeugbaren Wellenlängen verbunden.

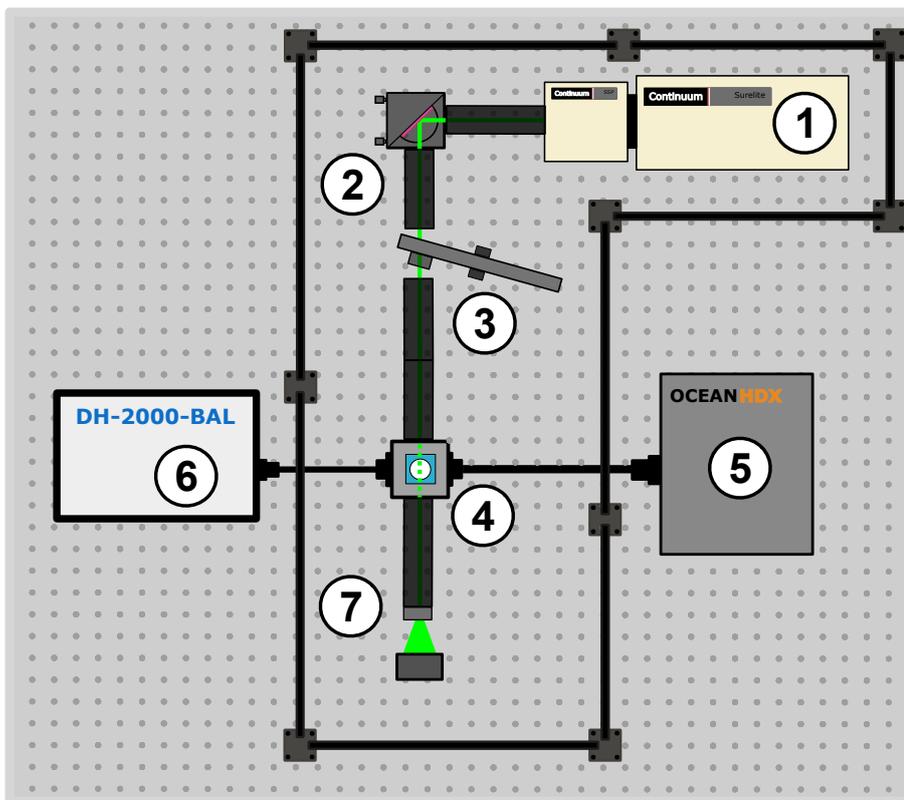


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Laser-Setups. Der Laserstrahl des Continuum SL-I Nd:YAG Laserkopfes (1) wird von einem Spiegel mit Spezial-Beschichtung zur Reflektion der ersten und zweiten harmonischen Mode des Lasers reflektiert (2) und durch ein Filter-Rad mit den Strahl abschwächenden Graufiltern (3) und anschließend durch den Küvettenhalter mit der Probe (4) geführt. Auf der Querachse des Küvettenhalters verläuft durch Glasfasern der Strahlengang eines HDX UV-Vis Spektrometers (5) mit BAL-2000 Lichtquelle (6) von Ocean Optics zur Aufnahme von Extinktions-Spektren. Letztendlich wird der Laserstrahl nach Passieren der Küvette mithilfe einer Linse auf eine Breite von etwa 5 cm aufgezogen und trifft auf den pyroelektrischen Energie-Sensor ((7), Energy Max J-25MT T-10KHz von Coherent).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich die zweite harmonische Wellenlänge (532 nm) verwendet, die aus der im Laserkopf erzeugten grundharmonischen Wellenlänge (1024 nm) erzeugt und durch den Kristall umgewandelt wird. Dabei beträgt die Pulslänge der Laserpulse 4-6 ns und die Wiederholfrequenz der Pulse 10 Hz. Der Strahl der gefilterten zweiten harmonischen Wellenlänge mit einem Durchmesser von etwa 6 mm trifft nach Verlassen des Laserkopfes auf einen optischen Spiegel mit einer Beschichtung (K13-Coating), die eine hohe Reflektivität für die erste und zweite harmonische Wellenlänge aufweist und für hohe Pulsenergien geeignet ist. Anschließend durchläuft der Strahl

einen drehbaren Halter für mehrere Graufilter, welche die stufenweise Einstellung der Laserintensität ermöglichen. Anschließend passiert der Laserstrahl einen Halter für Quarz-Küvetten, die auch in der UV-Spektrometrie Einsatz finden. Der Halter ist mit einem Mini-Rührer ausgestattet, der es erlaubt die Lösungen in der Küvette während der Bestrahlungen mit einem Rührfisch zu rühren. Auf der vertikalen optischen Achse des Halters befindet sich der Strahlengang eines Spektrometrie Aufbaus, bestehend aus einer Lichtquelle und einem CCD-Spektrometer der Firma Ocean Optics, welcher über Glasfaserkabel angebunden ist und Extinktionsmessungen im Bereich zwischen 300 nm und etwa 1000 nm ermöglicht. Letztendlich trifft der Laserstrahl nach Passieren des Küvettenhalters auf einen pyroelektrischen Energiesensor der Firma Coherent, welcher die Aufzeichnung der Pulsanzahl sowie die Messung der Energie der eintreffenden Pulse ermöglicht, woraus sich die Pulsintensität und die Energiedichte bestimmen lassen. Dem Laserstrahl ist zur Reduzierung der Intensität vor dem Energiesensor eine Kombination aus Linsen vorgeschaltet, die den Strahl aufweiten und wieder Kollimieren. Zur großflächigen Bestrahlung der Küvetten lassen sich diese auch in einem separaten Küvettenhalter hinter der Aufweitungsoptik platzieren.

3.1.1 Steuersoftware

Zur erleichterten Steuerung des Laseraufbaus wurde mithilfe der Software LABview ein Steuerprogramm entwickelt, welches die Durchführung von einheitlichen Experimenten wesentlich vereinfacht. Die Benutzeroberfläche des Programms ist in Abb. 3.2 dargestellt. Es sind zwei unterschiedliche Bestrahlungsmodi möglich: Single shot ermöglicht die Abgabe von einzelnen Pulsen auf Knopfdruck und die Abgabe von mehreren Pulsen mit einem definierten Zeitabstand (delay time).

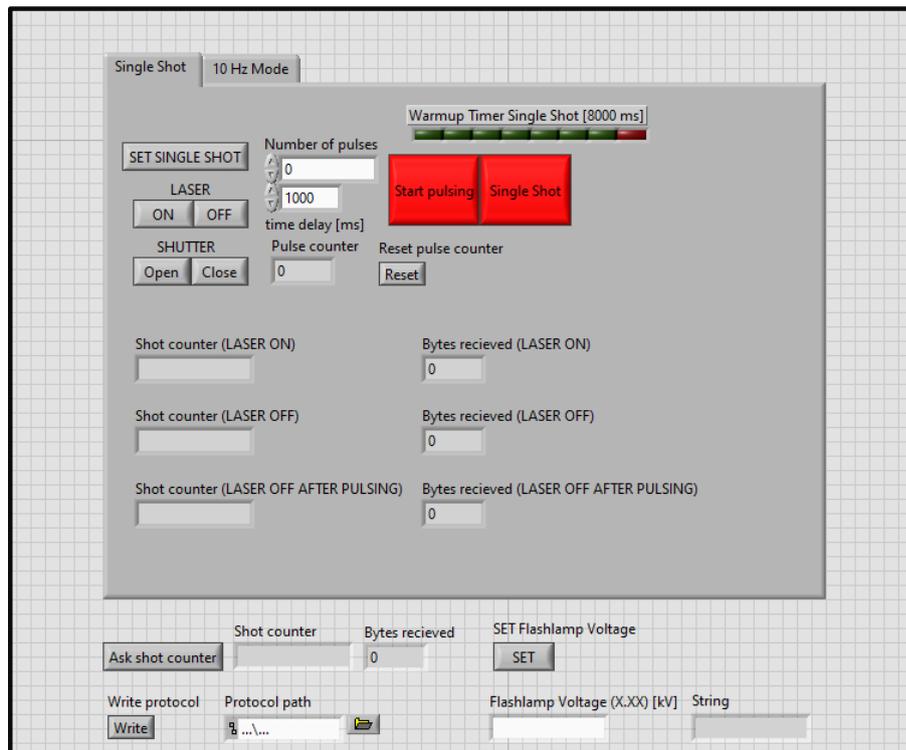


Abbildung 3.2: Benutzeroberfläche des in LABview erstellten Steuerprogramms des Lasers. Die Angabe der Pulsanzahl, der Wiederholfrequenz und die Variierung der Pulsintensität ist hier per Knopfdruck möglich und es kann eine Protokolldatei der Bestrahlungen geführt werden.

Der interne Shutter des Laserkopfes kann direkt angesteuert und nach starten der Blitzlichtlampe auf Knopfdruck geöffnet oder geschlossen werden. Beim Start eines Pulsprogramms geschieht dies automatisch. Bei Beginn eines Pulsprogramms wird zur Einpendlung der Laserintensität die Blitz-

lichtlampe für 8 Sekunden gestartet, ohne dass der interne Shutter geöffnet ist. Erst dann wird der Laserstrahl durch Öffnen des Shutters freigegeben und die vorgegebenen Pulse heruntergezählt. Vor und nach Beginn wird der interne Pulszähler des Lasers abgefragt und der aktuelle Wert mit einem Zeitstempel in eine Protokolldatei geschrieben. Neben dem Single Shot Modus ist auch ein 10 Hertz Modus verfügbar, in dem der Laser über einen vorgegebenen Zeitraum mit einer Wiederholrate von 10 Hertz Pulse abgibt. Die angegebene Pulsanzahl definiert im Programm diesen Betriebszeitraum. Neben der Einstellung der Pulsanzahl und Wiederholfrequenz ist auch die Variierung der Pulsintensität in einem gewissen Grad möglich. Dazu lässt sich die Spannung der Blitzlichtlampe vor Start eines Pulsprogramms per Knopfdruck ändern.

Einzelne Auszüge aus dem Blockdiagramm des Steuerprogramms sind in Abb. 8.1 bis 8.3 im Anhang dargestellt und erläutert.

3.2 Chemikalienliste

Eine tabellarische Liste der verwendeten Chemikalien findet sich im Anhang (Abschnitt 8.2).

4 Methoden

4.1 Synthesen

Im folgenden werden die synthetisierten Nanopartikel in drei unterschiedliche Klassen aufgeteilt. Diese umfassen einfache Partikel aus einem Material beziehungsweise einer Komponente (Nanopartikel), Hetero-Nanopartikel, die aus zwei oder mehr direkt miteinander verknüpften Komponenten der gleichen Materialklasse (anorganische oder organische Materialien) bestehen und Komposit-Partikel. Diese stellen einen Verbund aus Partikelkomponenten unterschiedlicher Materialklassen dar.^[60]

4.1.1 Nanopartikel

Gold Nanopartikel (org.) (~ 6 nm) Zur Herstellung von von Gold-Partikeln in organischer Phase mit 6 nm Größe wurde die Synthesevorschrift von PENG *et al.*^{[61], [62]} modifiziert angewendet. In einem 250 mL Dreihals-Kolben werden 800 mg (2.0 mmol) Goldsäure (HAuCl₄) eingewogen und in einer Mischung aus 40 mL 1,2,3,4-Tetrahydronaphtalen und 40 mL Oleylamin gelöst. Die Lösung wird mit einem Eisbad auf 0 °C herunter gekühlt, anschließend werden zwei Spritzen verwendet, um eine Mischung aus 348 mg Boran-*tert*-Butylamin-Komplex, 4 mL 1,2,3,4-Tetrahydronaphtalen und 4 mL Oleylamin unter heftigem Rühren möglichst schnell zu injizieren. Nach der Zugabe der Lösung wird die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Die erhaltenen Partikel werden durch die Zugabe von 500 mL Aceton ausgefällt und bei 5000 g für 20 min zentrifugiert und in 40 mL Toluol wieder aufgenommen. Um die Partikel zu waschen, werden die Partikel mit 2.5 L Aceton versetzt und bei 5000 g für 20 min zentrifugiert. Dabei wird ein Anteil der Partikel nicht ausgefällt und kann durch erneutes Zentrifugieren des Überstandes weiter ausgefällt werden. Die Waschprozedur kann durch zusätzliche Zugabe von Methanol beschleunigt werden, da mehr Partikel ausfallen. Allerdings besteht die Gefahr von Agglomeration. Die Waschprozedur mit Aceton kann ein weiteres Mal wiederholt werden.

Phasentransfer org. Gold Nanopartikel Die 6 nm großen Gold-Partikel können mit einer Vorschrift in Anlehnung an die von BAGARIA *et al.* veröffentlichten Methode^[63,64] in die wässrige Phase überführt werden. Von den in Toluol gelösten Nanopartikeln wird 1 mL in einem 8 mL Vial mit einer Lösung aus 20 mg (0.357 mmol) Kaliumhydroxid (KOH) und 130 µL (0.15 mmol) Mercaptopropionsäure (MPA) in 2 mL Methanol unter starkem Schütteln vermischt und für 15 min in einen Schüttelapparat

eingespannt. Unter Zugabe von einer Mischung aus Chloroform (1 mL) und Aceton (1 mL) und Zentrifugieren (15 min, 5000 xg) werden die Partikel mit neuem Liganden ausgefällt und in methanolischer KOH-Lösung (2 mL, 0.357 mmol KOH) wieder aufgenommen. Nach einmaliger Wiederholung dieser Waschprozedur werden die Partikel letztendlich in Wasser aufgenommen.

Keimvermitteltes Wachstum Gold von Nanopartikeln (5 - 120 nm) Für die Synthese von Nanopartikeln mit einer Größe von bis zu 120 nm in wässriger Lösung wurde die Synthesevorschrift von BASTUS *et al.* verwendet.^[65] Zunächst werden die Gold-Keime hergestellt, indem in einem 250 mL Dreihals-Kolben 1 mL HAuCl_4 (25 mM) und 150 mL Natriumcitrat (2.2 mM) bei 100 °C für 30 min gerührt werden. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf 90 °C werden weitere 1 mL HAuCl_4 -Lösung hinzugefügt und es wird eine weitere halbe Stunde bei 90 °C gerührt. Dieser Prozess wird ein weiteres Mal wiederholt. Anschließend wird die erste Fraktion an Nanopartikeln aus der Reaktionslösung (55 mL) entfernt und gegen 53 mL MilliQ-Wasser und 2 mL Natriumcitrat-Lösung (60 mM) ersetzt. Danach beginnt der Wachstumsprozess für die nächste Fraktion erneut. Zur Aufreinigung werden die Partikel abhängig von ihrer Größe bzw. Fraktion zentrifugiert. Die 55 mL jeder Fraktion werden jeweils in 4 mal 8 mL Vials zunächst durch Zentrifugieren einer Portion und anschließendem Zugeben einer weiteren Portion Syntheselösung aufkonzentriert. Dies wird 3 mal wiederholt, sodass die vollständige Syntheselösung der Fraktion in die Vials überführt werden kann. Anschließend werden die Partikel drei mal abzentrifugiert und in Wasser redispergiert. Die Partikel der dritten Fraktion werden 10 min lang bei 2400 x g (5000 rpm), die der sechsten Fraktion 10 min lang bei 1950 x g (4500 rpm), die der neunten Fraktion 10 min lang bei 865 x g (3000 rpm) und die der zwölften Fraktion 10 min lang bei 384 x g (2000 rpm) zentrifugiert.

Synthese PVP-beschichteter Gold-Partikel (~23 nm)^[66] Für die Synthese von PVP-beschichteten Gold-Partikeln mit etwa 23 nm Größe in wässriger Phase wurde eine Synthesevorschrift von HUPP, HUO *et al.* verwendet. Dazu wurde eine wässrige Lösung mit 0.01 Gewichtsprozent an Goldsäure (HAuCl_4 , 50 mL, 15 nmol) bis zum Rückfluss des Wassers in einem 100 mL Kolben erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus Natrium-Citrat mit einem Gewichtsprozent (1.5 mL, 60 nmol) zur Reaktionslösung schnell hinzugegeben. Danach wurde die Lösung weiter unter Rückfluss gehalten und bei 800 rpm für 20 min gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Separat dazu wurde eine Lösung an Polyvinylpyrrolidon (PVP; $M_W = 55.000$, 10 mL, 0.1666 g) und destilliertem Wasser hergestellt. Dazu wurde das PVP durch leichtes Erwärmen der Mischung in einem 20 mL Vial auf etwa 40 °C zur Lösung gebracht. Nachdem das PVP vollständig in Lösung gebracht werden konnte, wurde die Lösung zur Reaktionsmischung der Gold-Partikel tropfenweise über 20 min hinweg bei stetigem Rühren hinzugegeben. Dabei wurde eine Spritzenpumpe (Typ Landgraf LA-120) bei einer Durchflussgeschwindigkeit von ($0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) verwendet. Die so ange-setzte Polymer/Partikel-Mischung wurde daraufhin für 24 Stunden bei Raumtemperatur ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$) und 400 rpm gerührt. Die erhaltenen Partikel wurden anschließend in 2 mL Portionen zum Waschen bei 14.000 rpm (14.100 x g) für 30 min zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren wurden die Partikel in Methanol wieder dispergiert und der Waschvorgang aus Zentrifugieren und Redispergieren wurde zwei weitere Male wiederholt. Letztendlich wurden die Partikel in Methanol gelagert.

Synthese von ZIF-8 Kristalliten Für eine typische Synthese der ZIF-8 Kristallite wurde eine methanolische Lösung aus 2-Methylimidazol (2-mim, 2,5 mL, 1,8 mg, 0,022 mmol) und eine methanolische Lösung mit Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 2,5 mL, 5 mg, 0,022 mmol) hergestellt und in einem 8 mL Vial durch kräftiges Schütteln für 5-10 Sekunden vermischt. Anschließend wurde die Lösung unangetastet bei Raumtemperatur ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$) 24 Stunden lang stehen gelassen. Um die erhaltenen Partikel aufzureinigen, wurden die entstandenen milchig weißen Lösungen bei 6.000 rpm (3.421 x g)

5 Minuten lang zentrifugiert und die abgetrennten Partikel in Methanol (3 mL) redispergiert. Insgesamt wurde diese Waschprozedur drei mal wiederholt. Letztendlich wurden die gewaschenen Partikel in Methanol gelagert.

Synthese von Kupferselenid-Partikeln Quasi-sphärische Kupferselenid Partikel wurden mit der Methode von DEKA *et al.*^{[67], [68]} synthetisiert. In einem 50 mL Dreihals-Rundkolben werden 15 mL Oleylamin und 15 mL Octadecen bei 115 °C unter Vakuum drei Stunden lang entgast. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, kann CuCl (297 mg) unter einem konstanten Argon-Strom zur Reaktionslösung zugegeben und der Kolben wieder unter Vakuum gesetzt werden. Anschließend wird unter Beibehaltung des Argon-Stroms auf 300 °C aufgeheizt. Unterdessen wird in einem weiteren Kolben eine Mischung aus Selen (117 mg) und 9 mL Oleylamin für 15 min unter Vakuum bei 115 °C gerührt und anschließend bei Argon-Atmosphäre auf 200 °C geheizt, bis sämtliches Selen gelöst ist. Schließlich wird die Temperatur auf 230 °C erhöht und für 20 min gehalten, wieder auf 150 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mittels Glas-Spritze in die Reaktionslösung mit dem CuCl injiziert. Nach 15 min weiterer Reaktionszeit bei 290 °C wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und bei Erreichen von 150 °C 20 mL Toluol hinzugefügt. Zur Aufreinigung der Partikel werden Ethanol und Methanol im Überschuss zugegeben und die Lösung zentrifugiert (3700 g, 20 min). Um Agglomerate aus der Lösung zu entfernen, werden die Nanopartikel nach Lösen in Toluol über Nacht stehen gelassen und erneut zentrifugiert (3700 g, 20 min). Schließlich wird der Überstand gesammelt, in Toluol dispergiert und unter Schutzgas gelagert.

4.1.2 Hetero-Nanopartikel

Synthese PVP-beschichteter Gold-Zinkoxid Stäbchen^[1]

Zur Synthese der Au-ZnO Hetero-Partikel werden die Partikel zunächst einer Synthesevorschrift von TAHIR *et al.* folgend hergestellt: In einem 25 mL Reaktionskolben wird zunächst Goldsäure (HAuCl₄, 20 mg, 0.05 mmol) direkt in der Glovebox vorgelegt. Diese wird dann mit Zinknitrat (Zn(NO₃)₂ x 2H₂O 109 mg, 0,5 mmol), 1-Octadecen (2,5 mL), Phenylmethanol (5 mL) und Oleylamin (3 mL) außerhalb der Glovebox so vermischt, dass die Goldsäure und das Zinknitrat vollständig in Lösung gehen können. Anschließend wird die Mischung auf 120 °C geheizt, wobei eine Heizrate von 5 °C·min⁻¹ eingehalten werden muss. Ist die Endtemperatur erreicht, wird diese für weitere 20 min gehalten, um die Goldsäure vollständig umzusetzen. Darauf hin wird die Synthesetemperatur mit der zuvor eingehaltenen Heizrate auf 180 °C erhöht, um die Bildung der Zinkoxid-Komponente einzuleiten. Dieser Reaktionsschritt wird 30 Minuten lang durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur (20 °C) abgekühlt und Ethanol (16 mL) hinzugegeben. Die Lösung wird daraufhin 10 Minuten lang bei 6.000 rpm (3.421 x g) zentrifugiert. Anschließend wird das Zentrifugat bestehend aus den Au-ZnO Partikeln in Chloroform (14 mL) redispergiert und der Waschprozess zwei bis dreimal wiederholt und die Partikel in Chloroform gelagert.

Um die in Chloroform dispergierten Partikel mit PVP zu beschichten, werden 10 mL einer PVP enthaltenen Lösung (analog zu der in der Sektion über PVP-beschichtete Gold-Partikel beschriebenen Lösung.) hergestellt. Diese wurde ebenfalls analog zu dieser Synthese zur Reaktionsmischung der Au-ZnO Partikel tropfenweise über 20 min hinweg bei stetigem Rühren hinzugegeben. Dabei wurde eine Spritzenpumpe (Typ Landgraf LA-120) bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,5 mL·min⁻¹ verwendet. Nachdem der Beschichtungsprozess vollendet ist, wird Hexan (0.4 mL pro mL Partikel-Lösung) zugegeben und die Partikel werden gewaschen, indem die Lösung zweimal erst 10 Minuten lang bei 13.400 x g zentrifugiert und dann in Methanol redispergiert wird. Letztendlich verbleiben die

Partikel in Methanol zur Lagerung.

Synthese von Gold-Cu_{2-x}S Partikeln^[69]

Zur Synthese der Gold-Kupfersulfid Hetero-Partikel wurde die Synthese von SUN *et al.* angewendet. Dazu werden im ersten Schritt zunächst Gold Partikel synthetisiert, indem 5 mL Oleylamin unter Stickstoffatmosphäre in einem 100 mL Dreihalskolben auf 160 °C erhitzt werden. Daraufhin werden 0,1 mL einer 1 molaren Lösung von HAuCl₄ in Wasser mit einer Spritze unter stetigem Rühren und unter Stickstoffatmosphäre injiziert. Die Lösung wird nach der Injektion für eine Stunde auf 160 °C gehalten und nach Beendigung der Reaktion zum Abkühlen auf Raumtemperatur stehen gelassen und weiterhin unter Stickstoffatmosphäre gehalten. Zur Aufreinigung werden die Partikel nach Zugabe von Ethanol im Überschuss abzentrifugiert und in 5 mL Dichlorbenzol redispergiert. Dieser Prozess wird zweimal wiederholt.

Im zweiten Schritt der Synthese werden 5 mL der im ersten Schritt erhaltenen Dispersion aus Gold-Partikeln in Dichlorbenzol mit 1 mL Oleylamin und 0,1 mmol Cu(acac)₂ (Kupferacetylacetat) unter Stickstoffatmosphäre vermischt und auf 80 °C erhitzt. Beim Erreichen von 80 °C wird 1 mL einer Lösung aus Schwefel in Oleylamin in die Reaktionslösung unter Rühren injiziert und die Temperatur danach auf 100 °C erhöht. Diese Temperatur wird anschließend für 30 min unter Stickstoffatmosphäre gehalten. Nach Beendigung der Reaktion werden die Partikel unter Zugabe von Ethanol destabilisiert und abzentrifugiert. Nachdem die Partikel zum Waschen in Hexan redispergiert wurden und nochmals nach Zugabe vom gleichen Volumen Ethanol 10 Minuten lang bei 5000 rpm abzentrifugiert wurden, werden sie in Chloroform zur Lagerung dispergiert.

Synthese von Covellit Cu_{2-x}S Partikeln unterschiedlicher Größe^[69]

Zur Synthese von Kupfersulfid Partikeln wurde der zweite Syntheseschritt der Synthese von SUN *et al.* für die Kupfersulfid-Gold Partikel, welcher im Abschnitt zur Synthese von Gold-Cu_{2-x}S Partikeln beschrieben ist, adaptiert und abgeändert. Um die Größe der Partikel zu variieren, wird bei der Zugabe der Schwefel-Lösung eine Spritzenpumpe verwendet und die Durchflussrate der Spritze variiert. Dabei wird die Temperatur der Lösung so lange auf 80 °C gehalten, bis die Lösung aus der Spritze vollständig in die Reaktionslösung überführt ist. Es wurden dabei Zugaberaten verwendet, die zu Zugabezeiten von 1s, 20s, 40s, 60s, 90s, 120s, 1200s, und 3600s für einen Milliliter Schwefellösung geführt haben. Anschließend wird der Synthesevorschrift weiter gefolgt und die Temperatur für 30 Minuten bei 100 °C gehalten. Die Aufreinigung der Partikel erfolgt ebenfalls analog zur Synthesevorschrift von SUN *et al.*

4.1.3 Komposit-Partikel

Synthese von Gold@ZIF-8 Komposit-Partikeln mit einem Gold-Kern

Um Komposit Au@ZIF-8 Partikel, die hauptsächlich nur einen Kern enthalten, herzustellen, werden zunächst methanolische Lösungen aus 2-Methylimidazol (2-mim, 2,5 mL, 1,8 mg, 0,022 mmol) und Zinknitrat (Zn(NO₃)₂ x 2 H₂O, 2,5 mL, 5 mg, 0,022 mmol) hergestellt. Für einen Batch werden 2.5 mL der 2-mim Lösung in einem 8 mL Vial mit 20 µL der PVP-beschichteten Gold-Partikel mit einer Konzentration von etwa 4 nmol·L⁻¹ vermischt, indem die Lösung nach Zugabe der Gold-Partikel für 5-10 Sekunden kräftig mit der Hand geschüttelt wird. Die Konzentration lässt sich mit dem molaren Extinktionskoeffizienten für 25 nm große Gold-Partikel bestimmen.^[70] Danach werden 2,5 mL der zuvor präparierten Zinknitrat-Lösung der 2-mim/Gold-Partikel Lösung hinzugefügt und das Vial mit der Reaktionsmischung nochmals 5-10 Sekunden lang geschüttelt. Im folgenden Verlauf der Reaktion wird das Vial mit der Reaktionslösung 24 Stunden lang unangetastet bei Raumtemperatur (~ 20 °C) stehen gelassen. Zum Waschen der nach 24 Stunden erhaltenen Komposit-Partikel wird die Lösung

5 Minuten lang bei 5.000 rpm (3.421 x g) zentrifugiert und in Methanol (3 mL) redispergiert. Dieser Aufreinigungsschritt aus Zentrifugieren und Redispergieren wird 3 mal wiederholt und die Partikel anschließend in Methanol gelagert.

Synthese von Gold-Zinkoxid@ZIF-8 Komposit-Partikeln

Um die Gold-Zinkoxid Hetero-Partikel in ZIF-8 Kristallite einzukapseln, werden 10 μL der mit der hier beschriebenen Synthesevorschrift erhaltenen PVP beschichteten Partikel in Methanol zu einer methanolischen Lösung mit 2-Methylimidazol (5 mL, 12,3 mg, 0,15 mmol) in einem 30 mL Vial gegeben. Nachdem diese Lösung anschließend fünf Minuten lang in einem Ultraschallbad platziert wurde, wird eine methanolische Lösung Zinknitrat (5 mL, 33,8 mg mg, 0,15 mmol) mit hoher Zugabegeschwindigkeit der Lösung beigemischt und das Vial für etwa 10 Sekunden lang geschüttelt. Anschließend wird die Reaktionslösung für 24 Stunden stehen gelassen. Die nach Ablauf der Reaktionszeit erhaltenen Partikel werden schließlich der in dem Abschnitt über die Synthese der Au@ZIF beschriebenen Aufreinigungsprozedur folgend gewaschen und in Methanol gelagert.

Synthese von Kupferselenid@ZIF-8 Komposit-Partikeln^[68]

Zur Synthese von Kupferselenid@ZIF-8 Partikeln wurde die Synthesemethode von WOLF *et al.* adaptiert. Dabei werden die Partikel im ersten Syntheseschritt mit PVP beschichtet. Es werden dazu in der Glovebox 4 mL bereits synthetisierte, in Toluol dispergierte Kupferselenid Partikel durch die Zugabe von 1350 μL Methanol und 1500 μL Ethanol ausgefällt und 30 min lang bei 3000 x g abzentrifugiert. Anschließend werden die Partikel in 5 mL Chloroform redispergiert und mit einer Lösung aus 64 mg PVP (55k) in 2,5 mL Chloroform vermischt und bei Raumtemperatur 10 Tage lang bei einer Rühreinstellung von 200 rpm in der Glovebox stehen gelassen. Um die Partikel nach dem Beschichtungsprozess zu waschen, werden diese mit 400 μL n-Hexan pro Milliliter Partikellösung ausgefällt und bei 14500 x g 20 min lang zentrifugiert. Anschließend werden die Partikel in 3 mL Chloroform redispergiert und erneut abzentrifugiert, nachdem 750 μL n-Hexan pro Milliliter Partikellösung zugeben wurden. Letztendlich werden die Partikel in 3 mL Methanol aufgenommen und in der Glovebox unter Inertgas gelagert.

Im zweiten Syntheseschritt werden einige Mikroliter (zwischen 25 und 500) der in Methanol gelagerten Partikel in 2,5 mL einer Lösung aus 2-Methylimidazol in Methanol, die aus 25 mL Methanol und 0,0513 g 2-Methylimidazol angesetzt wurde, gegeben und durch einige Sekunden langes Schütteln vermischt. Anschließend werden 2,5 mL eine Zinknitrat-Lösung, die aus 25 mL Methanol und 0,185 g angesetzt wurde, hinzugegeben und es wird die Reaktionslösung kurz erneut geschüttelt und dann bei Raumtemperatur in der Glovebox ohne zu Rühren 24 Stunden stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion werden die Partikel zum Waschen 10 min lang bei 5000 rpm abzentrifugiert und in Methanol redispergiert. Der Waschprozess wird zwei bis drei mal wiederholt.

Synthese von Kupfersulfid@ZIF-8 Komposit-Partikeln

Zur Synthese kann die Methode von WOLF *et al.* ebenfalls adaptiert werden. Zur Beschichtung der zuvor synthetisierten und in Chloroform gelagerten Kupfersulfid-Partikel werden 2 mL der Partikellösung in eine Lösung aus 152 mg PVP (55k) in 2,5 mL Chloroform gegeben und 5 Tage lang bei Raumtemperatur in der Glovebox bei 200 rpm gerührt. Der Waschprozess der beschichteten Partikel kann analog zur Synthese der Kupferselenid@ZIF-8 Partikel erfolgen. Auch der Wachstumsschritt der ZIF-8 Kristallite erfolgt analog zur Synthese der Kupferselenid@ZIF-8 Partikel.

Synthese von Gold-Kupfersulfid@ZIF-8 Komposit-Partikeln

Zur Synthese von Gold-Kupfersulfid@ZIF-8-Partikeln kann die Methode von WOLF *et al.* ebenfalls adaptiert werden. Zur Beschichtung der Gold-Kupfersulfid Partikel werden in der Glovebox 125 mg PVP

in 10 mL Chloroform gelöst und mit 2 mL der in Chloroform dispergierten Gold-Kupfersulfid Partikel vermischt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die beschichteten Partikel mit 2 mL n-Hexan ausgefällt und 10 min lang bei 5000 rpm abzentrifugiert. Die ausgefallenen Partikel werden dann in 4 mL Methanol redispersiert. Der Waschprozess wird zweimal wiederholt und die Partikel in Methanol gelagert. Der darauf folgende Wachstumsprozess der ZIF-8 Schale und die darauf folgende Aufreinigung der Komposit-Partikel erfolgt analog zur Synthese Kupferselenid- oder Kupfersulfid@ZIF-8 Partikel.

4.2 Experimentelle Methoden und Probenpräparation

4.2.1 Laser-Bestrahlungsexperimente:

Gold-Partikel:

Das generelle Vorgehen bei der Untersuchung des Einflusses der gepulsten Laserstrahlung auf die Gold-Partikel beziehungsweise auf die Zersetzung der Farbstoffe durch die Gold-Partikel besteht aus der Herstellung von miteinander vergleichbaren wässrigen Lösungen der wichtigen Komponenten (Partikel, Farbstoff, Puffer) in für die Laserbestrahlung und optische Analyse geeigneten Quarzglas-Küvetten mit mikro Rührfisch. Die Partikelkonzentration wurde für die meisten Bestrahlungsexperimente bei einer Konzentration von etwa $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gehalten, wozu 5-10 μL der phasentransferierten und aufgearbeiteten 6 nm großen Partikel auf das Küvettenvolumen von 3 mL gegeben wurden. Bei den größeren Partikeln waren aufgrund geringerer Konzentrationen der Ausgangslösungen größere Volumina nötig, um die entsprechende Konzentration zu erreichen. Entsprechend wurde weniger Wasser vorgelegt, um beim gleichen Endvolumen in der Küvette zu bleiben. Bei Zugabe der Farbstoffe wurde ähnlich vorgegangen. Unterschiedliche Volumina von zuvor angesetzten Stammlösungen aus 10 mg Farbstoff auf 100 mL dest. Wasser (Auramin und Thioflavin) beziehungsweise 5 mg Farbstoff auf 25 mL dest. Wasser (Yellow 2G Tartrazin) wurden unter Anpassung der vorgelegten Wassermenge zum Küvettenvolumen zugegeben. Die Pufferlösung wurde immer in Portionen aus 175 μL einer Stammlösung zugegeben, welche aus 1,688 mg Kaliumdiphosphat und 88,9 mg Kaliummonophosphat in 100 mL angesetzt wurde. Nach mehrmaligem Umschwenken der Mischungen und anfänglicher Charakterisierung durch UV-Vis Spektren und beziehungsweise oder DLS-Messungen wird die jeweilige Küvette in den Küvettenhalter des Laseraufbaus eingesetzt und damit in der Strahlengang gebracht. Nach Einschalten des Rührers des Küvettenhalters (1000 rpm) wird das jeweilige Pulsprogramm gestartet und die Küvette unter stetigem Rühren mit einer Pulswiederholfrequenz von 10 Hz bestrahlt. Nach beendetem Pulsprogramm wird der Rührer abgestellt und die Küvette mit bestrahlter Probe auf mögliche Flecken auf der Glasinnenwand der Küvette überprüft und erneut mit UV-Vis und beziehungsweise oder DLS charakterisiert.

Komposit-Partikel:

Für ein Bestrahlungsexperiment mit einer Probe der unterschiedlichen Komposit-Partikel Systeme werden jeweils 500 μL einer in Methanol dispergierten Partikelprobe der Komposit-Partikel (Gold@ZIF-8, Gold-Kupfersulfid@ZIF-8, Kupfersulfid@ZIF-8, Kupferselenid@ZIF-8 oder Gold-Zinkoxid@ZIF-8) mit einer ZIF-8 Konzentration von $0,012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, was bei einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 450 nm einer ZIF-8 Partikelkonzentration von $1,02 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ entspricht, mit 1,5 mL Methanol in einer 3 mL fassenden Quarz-Küvette mit einer Weglänge von 1 cm von Hellma Analytics vermischt. Die ZIF-8 Konzentration ist hier unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung anhand der eingesetzten Edukte abgeschätzt. Nachdem der Küvette zusätzlich ein Mini-Rührfisch hinzugefügt wurde, kann die Küvette zunächst durch UV-Vis- oder DLS-Messungen charakterisiert und anschließend in dem Küvettenhalter des Laser-Setups (siehe Abb. 3.1) platziert werden. Nun kann vor der Bestrahlung die Laser-Energiedichte der die Probe passierenden Laserpulse durch die Platzierung von

abschwächenden Graufiltern in der Laserlinie oder und die Variation der Spannung der Blitzlicht-Lampe des Laserkopfes wie gewünscht eingestellt werden. Während der Bestrahlung kann mit einem Energie-Sensor hinter der Küvette die Energiedichte der Laserpulse bestimmt werden, nachdem diese die Probe passiert haben. Um während der länger andauernden Bestrahlungen die Segregation der Komposit-Partikel zum Boden der Küvette zu verhindern und sicher zu stellen, dass diese auch gleichmäßig von den Laserpulsen getroffen werden, wird die Lösung innerhalb der Küvette mithilfe des Mini-Rührfisches kontinuierlich vermischt. Generell wurden so alle Proben der Komposit-Partikel mit 10.000 Pulsen bei einer Wiederholfrequenz der Pulse von 10 Hz mit unterschiedlichen Energiedichten bei einer Wellenlänge von 532 nm bestrahlt.

4.2.2 TG- und DDK-Messungen:

ZIF-8 Partikel:

Für die thermogravimetrische (TG) und kalorimetrische Differenz-Analyse (DDK) der ZIF-8-Nanopartikel werden 14 mg einer Probe der abzentrifugierten und getrockneten ZIF-8 Partikel in ein kleines Keramikgefäß gefüllt und in den Autosampler eines TGA/DSC 3+ Messgerätes von Mettler Toledo gegeben. Die Messungen werden unter Luftatmosphäre zwischen 300 K und 1000 K mit einer Heizrate von 0,15 K pro Sekunde durchgeführt. Für die Auswertung der Messungen wurde die Mettler Toledo Software STARe Version 16.20 verwendet.

Farbstoffe:

Die TG/DSC-Analyse der verwendeten Farbstoffe kann analog zu der Analyse der ZIF-8 Partikel durchgeführt werden. Der einzige Unterschied besteht darin, dass direkt die kristalline Form der Farbstoffe aus dem gekauften Gebinde verwendet wird und keine Aufreinigung o.ä. durchgeführt wird.

Farbstoffe (Kissinger-Methode):

Zur DSC-Analyse der Farbstoffmoleküle nach der KISSINGER-Methode werden 10 mg der Farbstoffe aus den gekauften Gebinden in Keramik-Tiegel eingewogen und unter Luftatmosphäre mit Heizraten von 2, 4, 10, 12, 16, und 20 K·min⁻¹ von 300 K auf 1000 K erhitzt und dabei gemessen.

4.2.3 Proben-Präparation von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Proben:

Die TEM-Proben werden präpariert, indem kleine Mengen der Nanopartikellösungen in Methanol auf Kupferträger mit Kohlenstoff-Gittern von Quantifoil mit einem Gitterparameter von 300 mesh getropft werden. Zwischen dem Auftragen der Tropfen wird so lange gewartet, bis das Lösungsmittel verdampfen konnte. Werden wässrige Proben präpariert, lässt sich der Verdampfungsprozess durch die Zuhilfenahme einer Rotlicht-Lampe, welche auf den Probenträger strahlt, beschleunigen. Um eine gute Verteilung der Partikel auf dem Gitter zu erreichen, werden bei den meisten unverdünnten Proben 3-5 Tropfen für die synthetisierten Partikelproben benötigt. Da die bestrahlten Partikelproben im Vergleich zu den synthetisierten Proben bis zu zehnfach verdünnt werden, liegt die für eine gute Verteilung benötigte Tropfenanzahl zwischen 25 und 30 Tropfen der bestrahlten Partikellösungen. Die Messungen wurden nach der Präparation an einem Tecnai G2 F20 TMP Elektronenmikroskop von FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die EDX-Messungen wurden mit einem EDAX Octane T Optima 60 SDD System durchgeführt, das mit dem Tecnai Mikroskop gekoppelt ist. Zur Reinigung von bereits präparierten Kohlenstoff-Gittern können diese zusammen mit Aktivkohle Isoparopropanol oder Ethanol für einige Sekunden eingelegt werden. Dies ist bei Proben nötig, die nach Laserbestrahlung von Partikeln mit Farbstoffmischungen mit hoher Farbstoffkonzentration präpariert wurden.

4.2.4 Messungen mit UV-Vis Spektroskopie

Spektroskopische Messungen der Partikelproben in Lösemittel (meist Wasser, Methanol oder Toluol) können unter Verwendung von 3 mL Quarzküvetten mit einer Dicke von 1 cm von Hellma Analytics durchgeführt werden. Die Küvetten wurden vor den Messungen mit Wasser und Isopropanol ausgespült und mit Mikrofasertüchern gereinigt. Nach den Messungen wurden die Küvetten auf die gleiche Weise gereinigt und mit einer basischen Lösung aus Hellmanex Reinigungslösung befüllt gelagert. Die Extinktionsspektren wurden generell mit einer zweiten Referenzküvette im Strahlengang eines Cary 5000 Spektrophotometers von Agilent aufgenommen. Für die Messungen der Absorptionsspektren wurde eine DRA-2500 Ulbricht-Kugel für das Cary 5000 von Agilent verwendet. Dabei wurde meistens im Bereich zwischen 200 nm und 1200 nm und bei manchen Proben zwischen 200 und 2000 nm mit einer Integrationszeit von 0,6 s pro nm gemessen.

4.2.5 Messungen mit Dynamischer Licht-Streuung (DLS)

In den meisten Fällen lassen sich dieselben Küvetten, die für die UV-Vis-Messungen vorbereitet wurden, auch verwenden, um DLS-Messungen mit einem Zetasizer ZSP nano von Malvern Panalytical durchzuführen. Die DLS-Messungen einer Probe wurden mindestens 5 mal mit 10 Wiederholungen bei Raumtemperatur (~ 20 °C) durchgeführt.

Zur Datenauswertung der DLS-Messungen Was bei der DLS-Messung direkt gemessen wird, ist ein Streuungsmuster des Laserstrahls, welcher an in der Lösung enthaltenen Partikeln gestreut wird. Je nach Größe und der damit verbundenen BROWNSchen Bewegung der Partikel verändert sich dieses Streuungsmuster unterschiedlich schnell. Dies wird durch das Gerät anhand einer Korrelationsfunktion dargestellt. Diese gibt den Unterschied des Ausgangsmusters bei $t = 0$ zu jedem weiteren Zeitpunkt an. So unterscheiden sich die Korrelationsfunktionen jeder Partikelgröße voneinander und es kann aus der Menge der unterschiedlichen Korrelationsfunktionen eine Partikelgrößenverteilung ermittelt werden.^[71]

Weiterhin kann die Software des Zetasizers die anhand der Intensität des Lichtsignals ermittelte Größenverteilung auch auf Anzahl (number) und Volumen (volume) anpassen. Dies ist bei sehr kleinen Partikeln hilfreich, da die intensitätsbasierte Verteilung hier leicht durch größere Partikel stark verfälscht werden kann, weil diese sehr viel intensiver absorbieren.^[71] Dies wurde auch bei der zur Auswertung verwendeten Daten berücksichtigt. Bei sehr kleinen Partikeln wurden die Werte der Number-Verteilungen verwendet und bei größeren Partikel die intensitätsbasierten Verteilungen.

4.2.6 Röntgendiffraktometrie (XRD) Messungen:

Die Phasenanalyse der Kernpartikel und der Proben der Komposit-Partikel wurde mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Zur Präparation werden die Proben durch Auftropfen der kolloidalen Lösungen auf Siliziumwafern aufgebracht, wobei nach jedem Tropfen gewartet wird, bis das entsprechende Lösemittel verdampft ist. Ähnlich wie bei der Präparation der TEM-Proben lässt sich auch hier der Verdampfungsprozess durch die Bestrahlung des Probenhalters mit Rotlicht beschleunigen. Die Messungen erfolgen zwischen $2\Theta = 10^\circ$ und $2\Theta = 80^\circ$ mit einem D8 Advance von Bruker mit Bragg-Brentano-Geometrie mit 30 kV, einer Auflösung von $0,01^\circ$ und einer Integrationszeit von 4 Sekunden. Referenz Reflexionspositionen lassen sich aus der Literatur oder einer Datenbank (ICPDS) entnehmen oder können mit der Software VESTA^[72] anhand von Strukturdaten aus der offenen kristallographischen Datenbank (COD)^[73] berechnet werden.

4.2.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen:

Die Analyse der elementaren Elektronen-Bindungsenergien der Materialien von Nanopartikeln und Proben der Komposit-Partikel lässt sich mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie mit einem PHI 5000 VersaProbe III-Spektrometer (ULVAC-PHI, Chigasaki-shi, Japan) mit einer Al $\kappa\alpha$ -Strahlquelle bei 1486,6 eV durchführen. Die Proben wurden hergestellt, indem Tropfen der kolloidalen Lösungen auf ITO-Glasobjektträger auf deren leitende Seite aufgetropft werden. Alternativ können auch Träger aus Silizium verwendet werden. Die erhaltenen Spektren lassen sich mit der Software Multi-Pak anpassen und können mit Referenzdaten aus der Literatur oder aus Datenbanken verglichen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Teil I: Zersetzung von Anionischen und Kationischen Farbstoffen an Gold-Partikeln

5.1.1 Überblick

Zunächst wird im Abschnitt 5.1.2 die den Experimenten zur Farbstoffzersetzung zugrunde liegende Konzeption erläutert und es wird darauf eingegangen, welche Anforderungen die Komponenten des Systems erfüllen müssen, damit die Zersetzung funktioniert und quantitativ vermessen werden kann. Dabei gehen die Abschnitte 5.1.3 und 5.1.4 genauer auf die Partikel und deren Milieu ein. In Abschnitt 5.1.5 werden dann die allgemeinen Einflüsse der Laserbestrahlung auf Partikel und Farbstoffe qualitativ dargestellt und diskutiert. Abschnitt 5.1.6 widmet sich der Analyse der bestrahlten Partikel mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Anschließend folgt die experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und die theoretische Abschätzung des Umsatzes bei den Zersetzungsexperimenten mit den Partikeln und Farbstoffmolekülen (5.1.7 und 5.1.8). Darauf folgt in 5.1.9 - 5.1.15 die Darstellung und Diskussion des Einflusses mehrerer Parameter (Partikel- und Farbstoffkonzentration, Pulsanzahl, Energiedichte der Laserpulse, Partikelgröße, Strahlgröße bzw. Größe der Bestrahlungsfläche an der Küvette) auf die Ausprägung des Farbstoff-Umsatzes und das Verhalten des Systems bei der Laserbestrahlung. Schließlich wird in 5.1.16 und 5.1.17 die Auswertung der von der Energiedichte abhängigen Daten anhand der ARRHENIUS-Gleichung und Bestimmung der Aktivierungsenergie der betrachteten Zersetzungsreaktion beschrieben, welche beide die Grundlage zur Abschätzung der in der Umgebung der geheizten Partikel herrschenden Temperaturen darstellen. Es folgt eine ergänzende Analytik der bestrahlten Partikel mittels XPS zur weiteren Untersuchung der Einflüsse der Laserstrahlung auf die Partikel und deren Liganden und mögliche Zersetzungsprodukte an der Oberfläche der Partikel. Letztendlich wird im Abschnitt 5.1.18 die Temperaturabschätzung anhand unterschiedlicher Ansätze durchgeführt und mit den Beobachtungen der Veränderungen am bestrahlten System der anderen Abschnitte und mit Literaturdaten in Bezug gesetzt und diskutiert. In Abschnitt 5.1.19 sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefasst.

5.1.2 Konzeption der Experimente

Die Auswahl der in den hier beschriebenen Experimenten für die durch Laserpulse induziertes plasmatisches Heizen an Goldpartikeln ausgelöste Zersetzung von Molekülen verwendeten Farbstoffmoleküle wurde unter der Berücksichtigung mehrerer Faktoren und Eigenschaften getroffen, die für das Gelingen der Zersetzung der Moleküle und eine dabei gegebene Stabilität des Gesamtsystems aus dispergierten Partikeln und gelösten Farbstoffmolekülen für wiederholbare Experimente und die Aussagekraft der Ergebnisse entscheidend sind: Die Farbstoffe, müssen in wässriger Lösung löslich und stabil sein, damit diese in Kontakt mit den geheizten Partikeln treten können und eine durch die an den Partikeln entstehende wärmeinduzierte Zersetzung eindeutig nachvollziehbar ist. Die Partikel müssen aus den gleichen Gründen in Wasser dispergierbar und ebenfalls für die Dauer der Experimente stabil bleiben und sollten im Idealfall ihre Morphologie beibehalten. Die Experimente in wässriger Umgebung durchzuführen, erleichtert den direkten Bezug zu einer vielleicht möglichen Anwendbarkeit des Prinzips auf die Reinigung von Industrie-Abwasser. Die Stabilität von Partikeln und Farbstoff unter den gegebenen Bedingungen ist für die Aussagekraft in Bezug auf die Effizienz der Laser getriebenen Umwandlung und die Anwendungsparameter (z.B. minimale und maximale Laserintensität) wichtig, da laserinduzierte Veränderungen der Partikel oder Veränderungen der Farbstoffmoleküle, die nicht durch die induzierte Wärmemenge hervorgerufen werden, den Farbstoffumsatz unvorhersehbar beeinflussen können und somit keine eindeutige Wiederholbarkeit der Experimente gegeben sein kann.

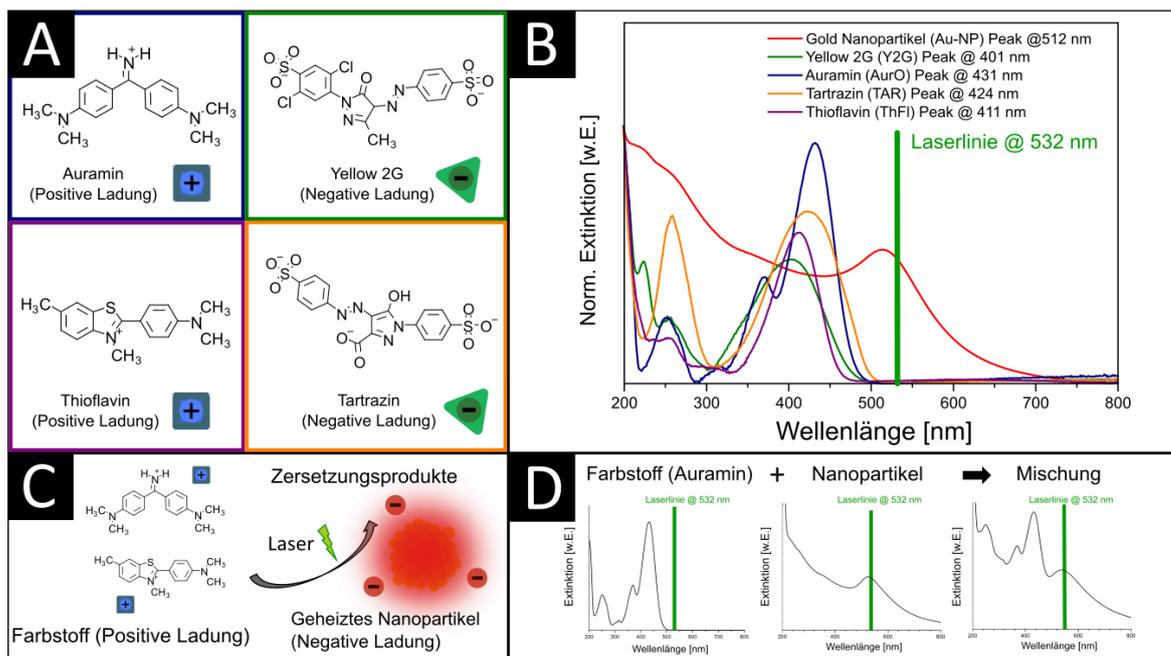


Abbildung 5.1: (A): Strukturen der kationischen und anionischen Farbstoffe. Die kationischen Farbstoffe weisen Amingruppen mit positiver Ladung und eine hohe Goldaffinität auf. Die anionischen Farbstoffmoleküle weisen Sulfonsäuregruppen mit negativer Ladung und eine geringe Goldaffinität auf. (B): UV-Vis-Spektren der Farbstoffe mit Haupt-Extinktionsbanden, welche die Laserwellenlänge von 532 nm nicht kreuzen. (C): Prinzip des beabsichtigten Abbauprozesses: Die Farbstoffmoleküle mit positiven Ladungen adsorbieren an die negativ geladene Oberfläche der Gold-Nanopartikel. Die durch einen Laserpuls am Nanopartikel induzierte Wärme soll die Farbstoffmoleküle katalytisch zersetzen. (D): Die Farbstoffe sollten Extinktionsspektren aufweisen, bei denen bei der Wellenlänge der Laserlinie fast keine Extinktion messbar ist, um eine direkte Zersetzung durch die Laserpulse zu umgehen. Die Haupt-Extinktionsbande der Nanopartikel sollte genau bei dieser Wellenlänge liegen, um eine optimale Umwandlung von Licht in Wärme durch das Heizen der Partikel zu erreichen.

Wird bereits Farbstoff ohne den Einfluss der Laserstrahlung umgewandelt, sollte dies möglichst reduziert und durch Referenzexperimente abgeglichen werden. Ähnliches gilt auch für die verwendeten Partikel. Sind diese für die Dauer eines Experimentes nicht kolloidal stabil genug, können diese be-

ginnen zu segregieren und ein unvorhersehbarer Anteil der Partikel kann nicht mehr durch die Laserpulse geheizt werden. Dadurch können weniger Farbstoffmoleküle zersetzt werden und die gemessenen Umsätze werden verfälscht. Dadurch ist eine Vergleichbarkeit der Experimente nicht mehr einwandfrei gegeben. Ein weiteres Problem liegt bei der möglichen direkten Interaktion der zu zersetzenden Farbstoffe mit der Laserstrahlung. Überlappt die Absorptionsbande der Farbstoffe im UV-Vis Spektrum mit der verwendeten Laserwellenlänge, ist es bei hohen Intensitäten sehr wahrscheinlich, dass die Farbstoffe durch die Aufnahme der Lichtenergie der Laserpulse direkt zersetzt werden und nicht durch die geheizten Nanopartikel, was die Ergebnisse der Experimente massiv beeinflussen kann. Die adsorptive Wechselwirkung zwischen Farbstoffmolekülen und Nanopartikeln ist ebenfalls ein Faktor mit Einfluss auf die Effizienz der Zersetzung bei Laserbestrahlung und ist daher eine vergleichend zu untersuchende Eigenschaft des Systems. Aus diesen Gründen wurden zwei kationische, im gelösten Zustand positiv geladene (Auramin O und Thioflavin, Abb. 5.1A) und zwei anionische, negativ geladene (Yellow 2G und Tartrazin, Abb. 5.1B) wasserlösliche Farbstoffmoleküle ausgewählt, die allesamt UV-Vis Spektren aufweisen, welche im Bereich der Laserwellenlänge (532 nm) keine Extinktion zeigen (Abb. 5.1B). So lassen sich die zu bestrahlenden Farbstoff-Lösungen mit den Nanopartikel-Lösungen mischen und eine Lösung mit den kombinierten spektralen Eigenschaften beider Komponenten wird erhalten (Abb. 5.1D). Die Konzeption der Experimente (Abb. 5.1C) sieht nun folgendes vor: Wird diese Mischung aus Farbstoff und Partikeln mit einem Laser einer Wellenlänge, welche der Lage der Plasmonenbande der Partikel entspricht, bestrahlt, werden diese angeregt und aufgeheizt. Durch die an den Partikeln entstehende Wärmemenge werden daraufhin sich auf der Oberfläche oder in der unmittelbaren Umgebung der Partikel befindliche Farbstoffmoleküle ebenfalls aufgeheizt und im Idealfall thermisch zersetzt. Im Folgenden werden durch die Auswertung einer Reihe solcher Experimente Rückschlüsse auf die Abhängigkeit des Farbstoffumsatzes von der eingesetzten Laser-Energiedichte und der Anzahl der Laserpulse gezogen. Ebenfalls wird der Einfluss der Veränderung der Bestrahlungsfläche auf der Küvette auf den Farbstoffumsatz untersucht und es werden Abschätzungen der maximal erreichbaren Temperaturen an der Oberfläche der Partikel anhand der Zersetzungsreaktion unternommen. Hier ist anzumerken, dass bei den Abschätzungen die Annahme gemacht wird, dass sich die Moleküle rein thermisch zersetzen und es keine weiteren thermisch ausgelösten Effekte durch freie Elektronen oder radikalische Spezies gibt die zu der Zersetzung beitragen. Dies ist eine fundamentale Einschränkung der hier angestellten Betrachtungen, würde aber bei ihrer Berücksichtigung den Rahmen dieser Arbeit überschreiten und stellt eine Fragestellung für weitere Arbeiten dar.

5.1.3 Charakterisierung der Gold-Partikel

Zur Untersuchung der Effekte der Laserstrahlung auf die Gold-Partikel wurden quasi-sphärische Gold-Partikel unterschiedlicher Größe hergestellt. Sehr kleine Gold-Partikel mit etwa 6 nm Größe wurden zunächst in organischen Lösemitteln mit Oleylamin (OAm) als Liganden synthetisiert und anschließend durch einen Ligandenaustausch zu Mercaptopropionsäure (MPS) wasserlöslich gemacht und in Wasser überführt (siehe Kapitel 4.1.1, Gold Nanopartikel (org.)). Die Partikel weisen sowohl vor als auch nach dem Phasentransfer sehr ähnliche, für Gold-Nanopartikel dieser Größe typische Spektren auf. Es zeigt sich eine leichte hypsochrome Verschiebung des Maximums der Plasmonenbande, nachdem der Phasentransfer durchgeführt wurde (Abb. 5.2B), was sich durch die sich im neuen Lösemittel geänderte dielektrische Umgebung der Partikel (anderes Lösemittel, andere Liganden) und deren Einfluss auf die Resonanzbedingung und die Dämpfung der Plasmonenoszillation erklärt. Weitere Gold-Partikel unterschiedlicher Größe zwischen 30 und 120 nm wurden über ein keimvermitteltes Wachstumsverfahren mit Zitronensäure (Citrat) als Liganden direkt in Wasser als Lösungsmittel hergestellt (siehe Kapitel 4.1.1, Keimvermitteltes Wachstum Gold von Nanopartikeln (5 - 120 nm)). Alle Partikelarten wurden

mit den folgenden Methoden charakterisiert: UV-Vis, DLS-Partikelgrößenbestimmung, Zeta-Potential Messung und TEM.

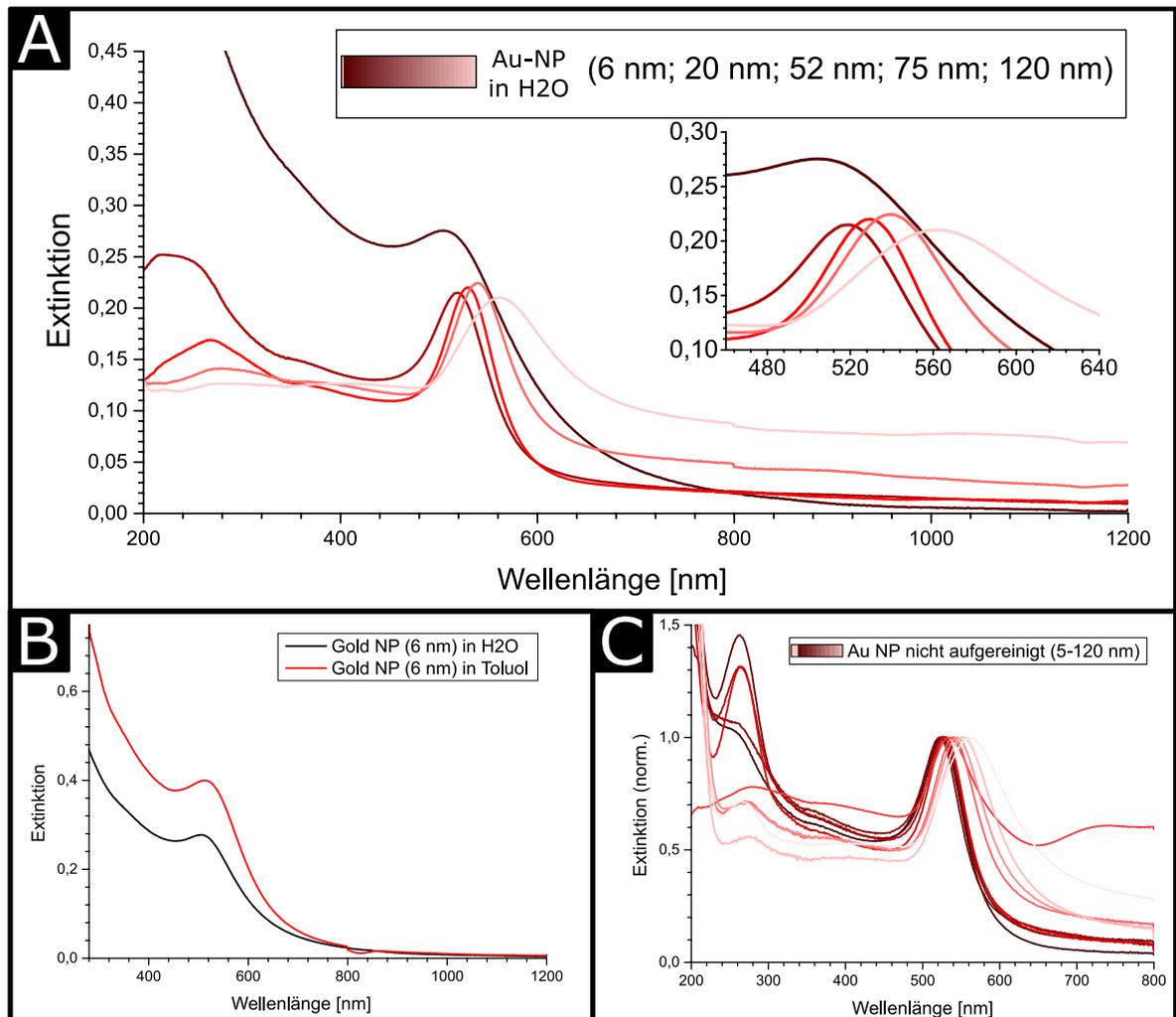


Abbildung 5.2: (A): UV-Vis Spektren der für die Bestrahlungsexperimente verwendeten Gold Nanopartikel in Wasser (6 nm mit MPA, 20-120 nm mit Citrat als Ligand) (B): Vergleich der UV-Vis Spektren der 6 nm großen Gold Nanopartikel in organischer und in wässriger Lösung (vor und nach dem Phasentransfer). Eine leichte hypsochrome Verschiebung zeigt den Einfluss der dielektrischen Umgebung des neuen Lösemittels auf die Lage der Plasmonenbande. (C): UV-Vis Spektren sämtlicher Fraktionen unterschiedlicher Größe der in Wasser synthetisierten Gold Nanopartikel im nicht aufgereinigten Zustand. Die deutliche Verschiebung der Plasmonenbande mit steigender Partikelgröße zeigt die Zunahme der Größe der Partikel mit jedem Schritt des keimvermittelten Wachstums und den Einfluss der Partikelgröße auf die Lage der Plasmonenresonanz. (*): Vor dem Aufreinigungsvorgang noch in der Partikellösung enthaltener, nicht während der Wachstumsschritte umgesetzter Gold-Prekursor (Goldsäure).

Abb. 5.2A zeigt die in Transmission aufgenommenen UV-Vis Extinktions-Spektren der für die Bestrahlungsexperimente verwendeten Partikel in Wasser. Die Plasmonenbande ist bei jeder Partikelprobe eindeutig sichtbar und entsprechend der Partikelgröße verschoben bzw. verbreitert. Die kleinsten Partikel weisen ein Maximum der Plasmonenbande bei etwa 512 nm auf. Diese verschiebt sich bis zu einem Wert von 560 nm für die größten synthetisierten Nanopartikel mit über 100 nm. Ähnliche Charakteristika zeigen sich auch bei der Betrachtung der Lage der Plasmonenbande aller anderen Proben der zur Synthese durchgeführten Wachstumsschritte der in wässriger Lösung synthetisierten Gold-Partikel (Abb. 5.2C). Jede entnommene Probe weist im Vergleich zur vorherigen eine um etwa 5-10 nm bathochrom verschobene Plasmonenbande auf (Abb. 5.3A). Dies deckt sich auch mit den Werten der Partikelgröße, welche anhand der Auswertung der TEM Aufnahmen ermittelt wurden.

Hier beträgt der Unterschied der Partikelgröße zwischen den aus der schrittweise durchgeführten Synthese entnommenen Proben ebenfalls etwa 10 nm von einem Wachstumsschritt zum Nächsten. Die Tendenz der Partikelgröße, mit der bathochromen Verschiebung der Plasmonenbande zu korrelieren, steht im Einklang mit der allgemeinen theoretischen Betrachtung der Plasmonenresonanz, bei der die Vergrößerung des schwingenden Systems aus beweglichen Ladungsträgern im extrinsischen Regime zur Anregung von weiteren Schwingungsmoden geringerer Energie führt, was die Lage und Breite der Bande der Plasmonenschwingung im UV-Vis Spektrum beeinflusst.

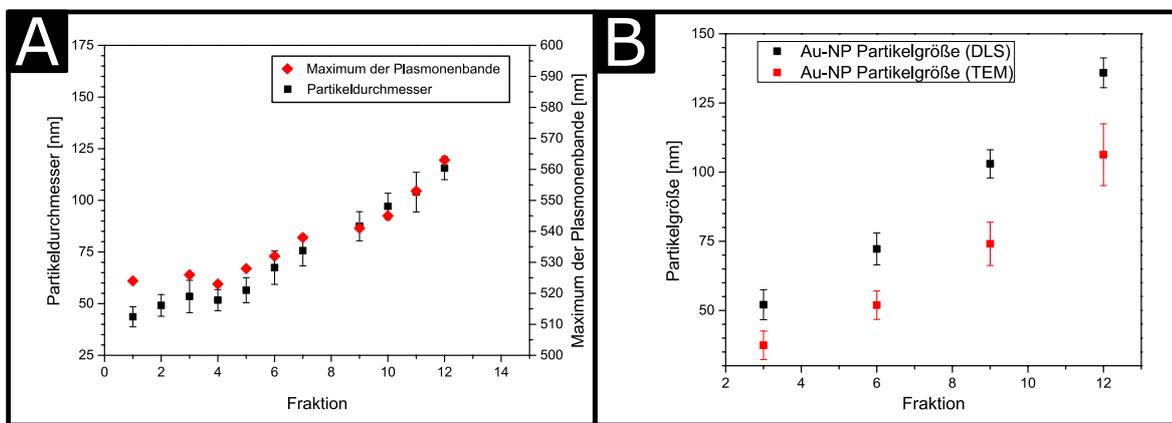


Abbildung 5.3: (A): Anhand von DLS-Messungen ermittelte Partikelgrößen der in Wasser synthetisierten Gold-Nanopartikel und Lage der entsprechenden Plasmonenresonanzen. Mit zunehmender Partikelgröße verschiebt sich die Plasmonenbande bathochrom. (B): Vergleich der anhand von DLS-Messungen und der Auswertung von TEM-Aufnahmen erhaltenen Partikelgrößen der in Wasser synthetisierten Gold-Nanopartikel.

In Abb. 5.4 sind die TEM Aufnahmen der Proben der in Wasser synthetisierten Partikel dargestellt. Den bereits diskutierten UV-Vis-Spektren entsprechend lassen sich auf den TEM-Aufnahmen der unterschiedlichen Fraktionen der in Wasser synthetisierten Gold-Nanopartikel quasi-sphärische Partikel mit einer definierten Größe abhängig von der Anzahl der Wachstumsschritte erkennen. Die entsprechend in der jeweiligen Zeile der Abbildung aufgetragenen Größenverteilungen, welche mithilfe von DLS ermittelt wurden, decken sich mit denen, die aus diesen TEM-Bildern abgeleitet werden konnten. Ein für den Vergleich beider Methoden typischer Unterschied in der resultierenden Partikelgröße ist für jede Fraktion auszumachen (Abb. 5.3B). Bei der DLS-Messung wird nicht die eigentliche Partikelgröße, sondern der hydrodynamische Radius, welcher sich aus dem Diffusionsverhalten der Partikel ableitet und meist größer oder gleich groß ausfällt, ermittelt.^[74] Dementsprechend sind auch die durchgängig im gleichen Maße größer als die TEM-Messwerte ausfallenden DLS-Messwerte plausibel.

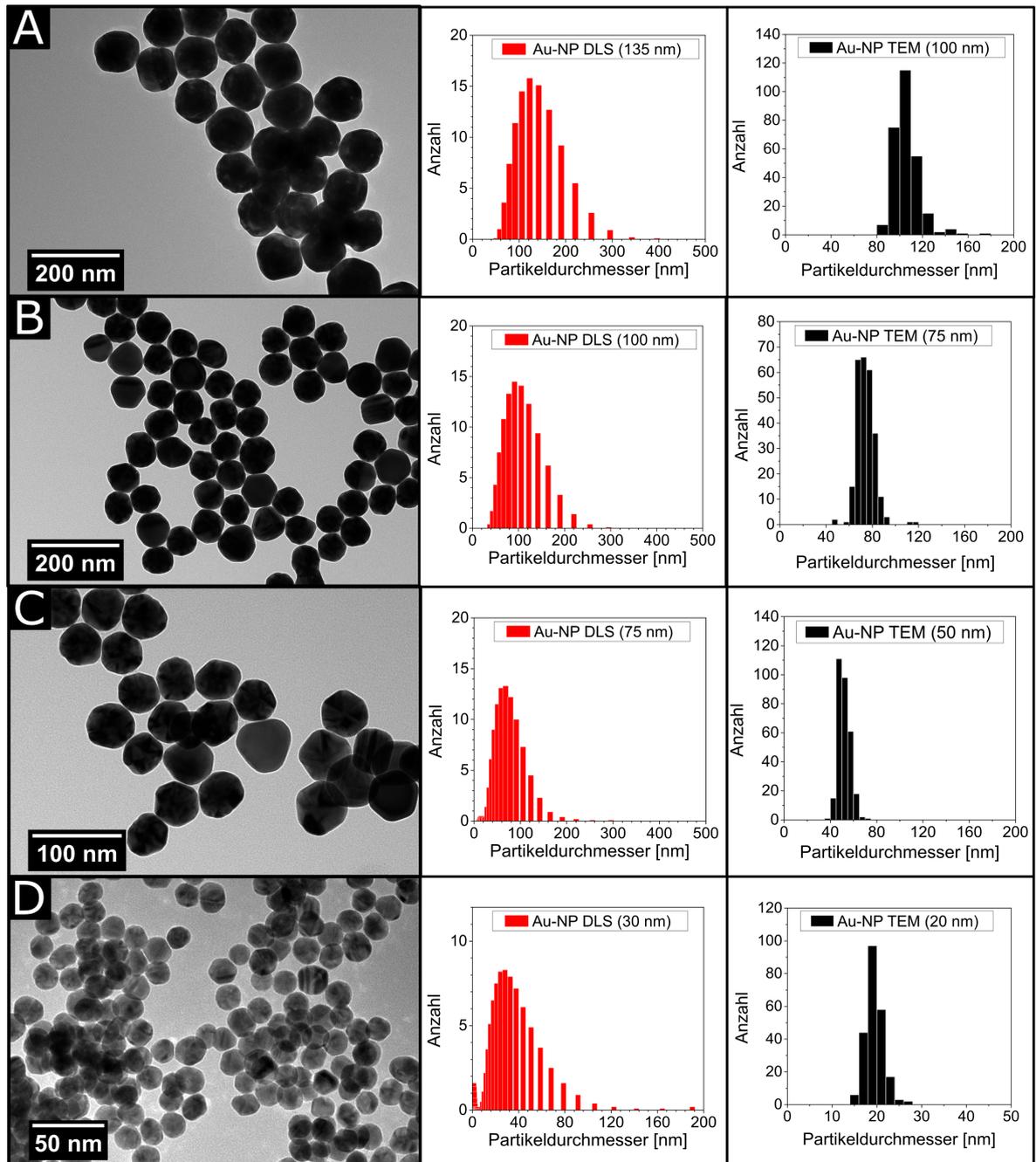


Abbildung 5.4: TEM Aufnahmen und Größenverteilungen von im Wasser hergestellten Au-NP mit Citrat als Ligand **(A):** 135 nm (DLS), 100 nm (TEM) **(B):** 100 nm (DLS), 75 nm (TEM) **(C):** 75 nm (DLS), 50 nm (TEM) **(D):** 50 nm (DLS) 20 nm (TEM) Die Partikelgrößenverteilungen von TEM- und DLS-Messungen gleichen sich und lassen sich mit den UV-Vis Spektren der Partikel in Einklang bringen. Bei den DLS-Messungen fallen die Partikelgrößen stets leicht größer aus, da der hydrodynamische Radius ermittelt wird.

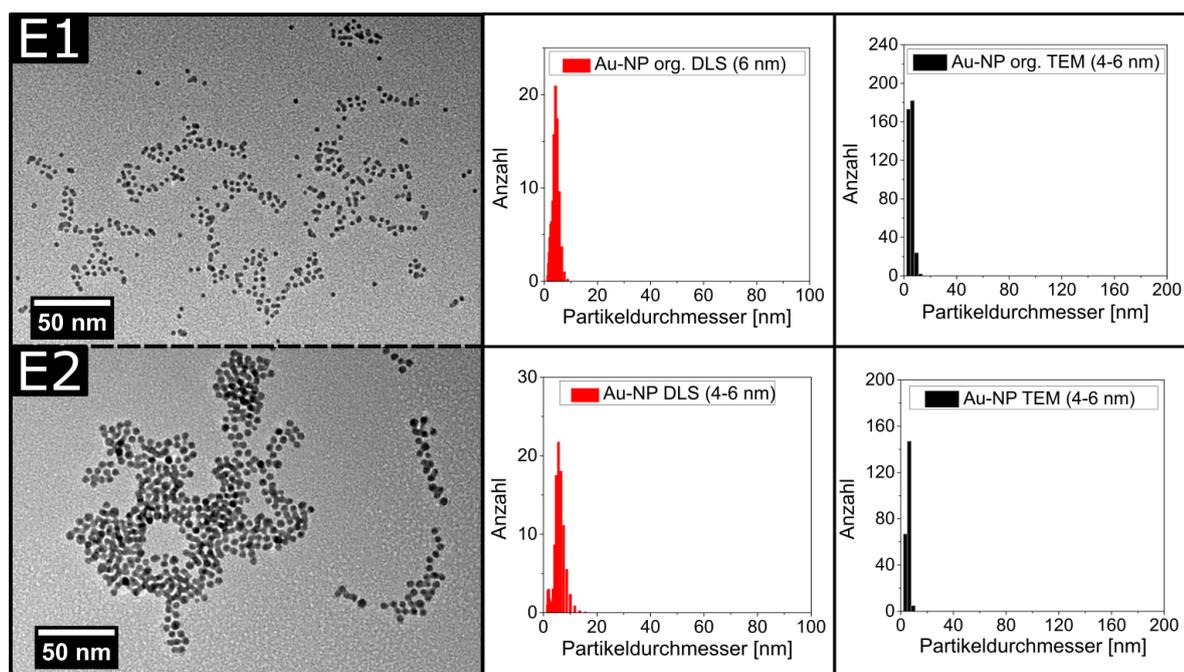


Abbildung 5.5: (E1): Im organischen hergestellte Au-NP (4-6 nm) mit Oleylamin als Ligand. (E2): Von Toluol zu Wasser phasentransferierte Au-NP (4-6 nm) mit MPS als Ligand. Die Größenverteilungen der Partikel vor und nach dem Phasentransfer ähneln sich. Die Partikel sind während des Transferprozesses in ihrer Größe beeinflusst worden. Es haben sich stellenweise Multimere gebildet.

In Abb. 5.5 sind die TEM-Aufnahmen der 6 nm großen im organischen synthetisierten Gold-Partikel vor dem Phasentransfer dargestellt (E1). Auch die mit TEM und DLS ermittelten Größenverteilungen dieser Gold-Partikel sind in der gleichen Zeile der Abbildung dargestellt. Die entsprechenden TEM Bilder und Größenverteilungen der gleichen Partikel nach dem Phasentransfer finden sich in der zweiten Zeile der Abbildung (E2). Hier ist bei den in organischen Lösemitteln synthetisierten und anschließend phasentransferierten Partikeln hervorzuheben, dass die synthetisierten Proben nicht hauptsächlich sphärische Einzelpartikel enthalten. Vielmehr sind auf den meisten Abbildungen elongierte Partikel beziehungsweise Multimere, welche aus mehreren miteinander verschmolzenen Einzelpartikeln bestehen zu scheinen, sichtbar. Dies ist bei den direkt in organischen Lösemitteln hergestellten Proben nur in sehr geringem Maße der Fall. Nach dem Phasentransfer in wässrige Umgebung wurden wesentlich mehr Multimere in den Proben festgestellt. Diese Beobachtung einer möglichen Verschmelzung mehrerer kleiner Partikel zu Multimeren kann mehrere Ursachen haben: Einerseits kann es bei dem Prozess des Ligandenaustausches im Zuge des Phasentransfers zu einer zu starken Destabilisierung der Partikel und daraus resultierender Agglomeration und auch Aggregation (Verschmelzung) kommen, was durch mögliches Anätzen der Partikel im basischen Milieu der Phasentransfer-Lösung noch gefördert werden könnte. Eine weitere Ursache für die Beobachtung von Multimeren auf den TEM-Bildern könnte in der Präparationsmethode der wässrigen TEM-Proben liegen. Für diese wird zum Verdampfen des Wassers eine IR-Lampe verwendet, welche auch die Partikel aufheizt und zum Verschmelzen bringen könnte. Das dabei oder bei der Lagerung der Proben noch geringe Mengen an Gold-Prekursor in der Lösung zu Gold umgesetzt wurden und dadurch die Bildung der Multimere unterstützt wurde, ist zwar aufgrund von intensivem Waschen der Proben unwahrscheinlich, jedoch an dieser Stelle nicht vollkommen auszuschließen. Es wurde weiterhin beobachtet, dass es ebenfalls zu Veränderungen der Partikel kommt, wenn diese mit dem Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops eine längere Zeit bestrahlt wurden. Dies kann bedeuten, dass Partikel, die vor der TEM-Aufnahme getrennt voneinander auf dem TEM-Grid vorgelegen haben, sich während der Messung in ihrer Form verändert haben können und letztendlich auf der Aufnahme als Multimere erscheinen (Abb. 5.6). Ein vergleichbares

Verhalten von Gold-Partikeln ähnlicher Größe wurde auch in der Literatur bei TEM-Messungen in wässriger Lösung beobachtet.^[75] Auch ist es nicht auszuschließen, dass sich in der organischen Lösung der Partikel Multimere befinden, welche sich bereits bei der Reaktion gebildet haben. Diese Beobachtungen machen es problematisch, direkt anhand der TEM-Bilder der Partikel eindeutige Rückschlüsse auf die Auswirkungen der Laserbestrahlung auf deren geometrische Form und Größe zu ziehen. Eine durch die Laserstrahlung verursachte Verschmelzung kann beispielsweise so nicht eindeutig von einer bei der Synthese, Präparation oder Messung entstandenen Veränderung der Partikel unterschieden werden.

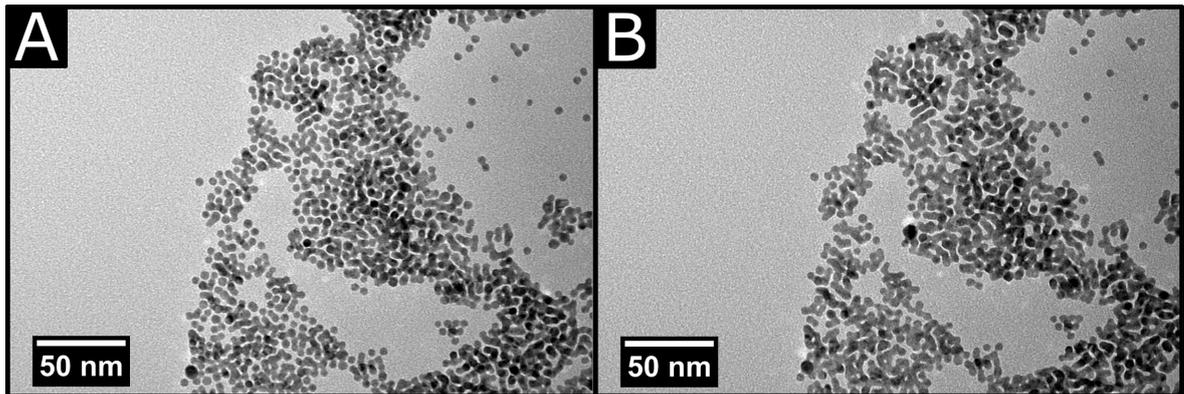


Abbildung 5.6: Der Aufnahme der TEM-Bilder einzeln vorliegende Partikel werden durch den Einfluss des Elektronenstrahls des Elektronenmikroskops aggregiert. (A): TEM-Aufnahme der 6 nm großen Au-NP nach dem Phasentransfer in die wässrige Phase. (B): Die gleichen Au-NP wenige Minuten später unter Einfluss des Elektronenstrahls des TEM.

5.1.4 Einflüsse von Zeta-Potential und pH-Wertes auf das Partikel-Farbstoff System

Für die Auswertung der Bestrahlungsexperimente ist es wichtig zu gewährleisten, dass das bestrahlte System aus Gold-Nanopartikeln und Farbstoffen in wässriger Lösung möglichst stabil bleibt. Nur so kann der Einfluss der Laserstrahlung eindeutig von anderen Einflüssen auf das System unterschieden und untersucht werden.

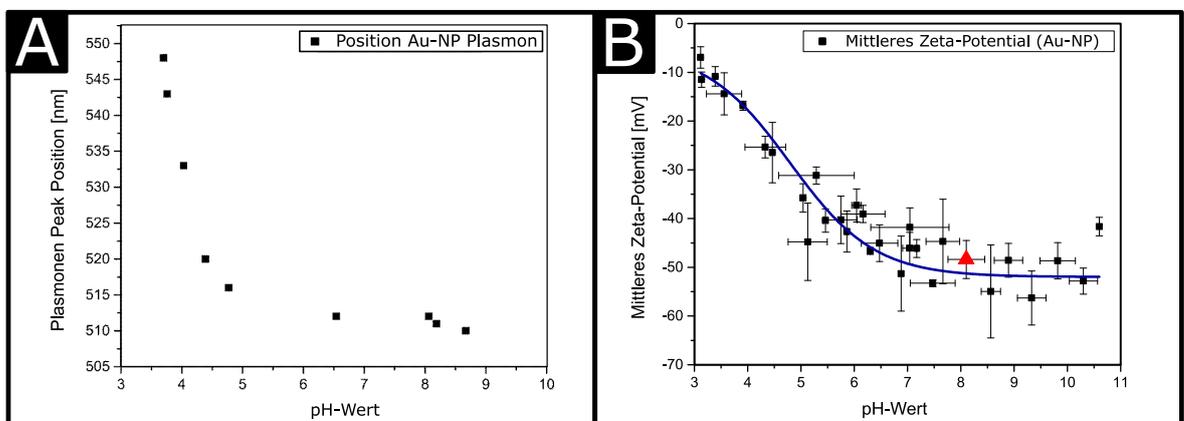


Abbildung 5.7: (A): Lage des Maximums der Plasmonenbande von Gold-Nanopartikeln (6 nm) mit MPS als Liganden in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Protonierung der Säuregruppe der Partikel-Liganden ruft im sauren Milieu eine Agglomeration hervor. (B): Messwerte einer Messreihe des Zeta-Potentials von Gold-Nanopartikeln (6 nm) mit MPS als Liganden in Abhängigkeit des Zeta-Potentials. Das weniger negative Zeta-Potential der Partikel bei sauren pH-Werten spiegelt die Protonierung der Säuregruppe des Liganden wider. Im leicht basischem Milieu bleiben die Partikel kolloidal stabil.

Um den Einfluss des pH-Wertes der Lösung auf die verwendeten Gold-Nanopartikel zu untersuchen, wurden Lösungen der Partikel bei unterschiedlich eingestellten pH-Werten mit UV-Vis Spektroskopie vermessen. Die aus den Spektren entnommenen Lagen der Maxima der Plasmonenbanden sind in Abb. 5.7A gegen den pH-Wert aufgetragen. Hier ist erkennbar, dass sich das Maximum bathochrom verschiebt, sobald der pH-Wert ins saure Milieu übergeht, wobei eine Verschiebung von 510 nm bei pH = 7 bis zu 550 nm bei pH = 3 stattfindet. Die Verschiebung der Plasmonenbande deutet auf eine Formänderung oder Aggregation der Gold-Partikel hin, welche durch die Protonierung der Säuregruppen der MPS-Liganden und der damit einhergehenden Destabilisierung der Partikel durch die Aufhebung der repulsiven Ladungen hervorgerufen wird. Dass sich die Oberflächenladungen der Partikel durch die Veränderung des pH-Wertes beeinflussen lassen, kann durch die Messung des Zeta-Potentials bei unterschiedlichen pH-Werten nachgewiesen werden. Eine solche Messreihe wurde mit 6 nm großen Gold-Nanopartikeln mit MPS als Liganden durchgeführt und ist in Abb. 5.7B aufgetragen. Es ergibt sich ein zu den Beobachtungen bezüglich der Lage der Plasmonenbande ähnliches Bild. Das im neutralen bis basischen Milieu bei etwa -50 mV liegende Zeta-Potential der Partikel wird mit zunehmend saurerem pH-Wert immer weniger negativ, aber nicht positiv. Bei einem pH-Wert von 3 ist schließlich ein Zeta-Potential von -10 mV erreicht und die Gold-Partikel liegen damit unter dem üblicherweise angegebenen Optimum von -30 mV für sehr stabile Partikel.^[76] Damit sind die Partikel dementsprechend nicht mehr ausreichend ladungsstabilisiert. Im Gegensatz zum sauren Milieu zeigt sich bei beiden Messmethoden im basischen Milieu um pH = 8-9 keine Veränderung der Nanopartikeleigenschaften, die auf eine Veränderung des Zeta-Potentials hinweist. Um also einer möglichen ungewollten Veränderung des pH-Wertes der zu bestrahlenden Lösungen vorzubeugen und den pH-Wert konstant bei einem Wert von etwa 8 zu halten, wurde jeder bestrahlten Lösung eine Phosphat-Puffer Lösung beigemischt. Um den Einfluss der Pufferlösung auf die verwendeten Farbstoffe zu überprüfen, wurden Lösungen der Farbstoffe Auramin (kationisch) und Tartrazin (anionisch) mit der Pufferlösung vermischt und UV-Vis Spektren aufgenommen. Anschließend wurde nach einstündigem Rühren der Lösung ein zweites Spektrum der jeweiligen Lösung aufgenommen (Abb. 5.8). Beim Vergleich beider Spektren fallen keine Unterschiede in der Extinktion und keine Verschiebungen der auftretenden Banden auf, woraus sich schließen lässt, dass auch die Farbstoffe nicht maßgeblich von der Pufferlösung ohne Einfluss der Laserstrahlung beeinflusst werden.

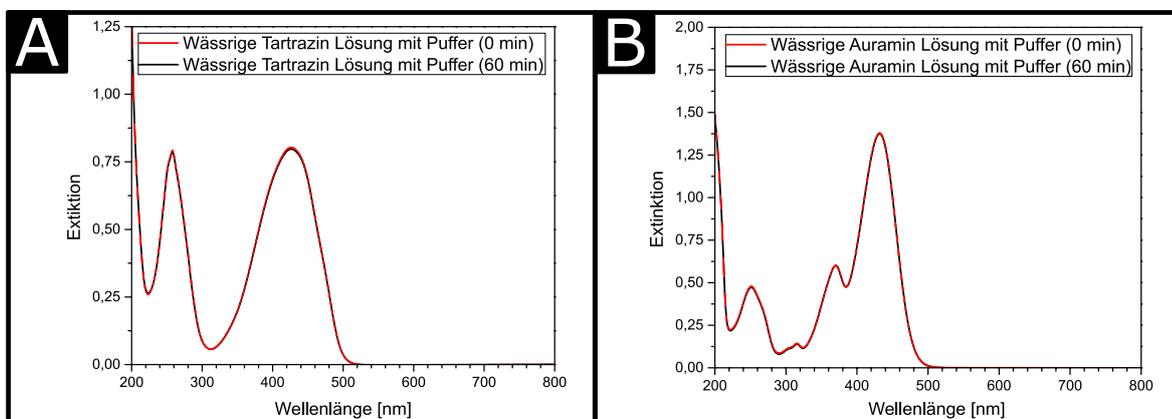


Abbildung 5.8: (A): UV-Vis Spektrum einer wässrigen Lösung mit Tartrazin (anionisch) und Phosphat Puffer vor (Schwarz) und nach (Rot) einstündigem Rühren. (B): UV-Vis Spektrum einer wässrigen Lösung mit Auramin (kationisch) und Phosphat Puffer vor (Schwarz) und nach (Rot) einstündigem Rühren. Die Spektren zeigen keine Unterschiede nach Zugabe der Pufferlösung. Die Farbstoffe werden bei dieser Puffermenge nicht vom Puffer beeinflusst.

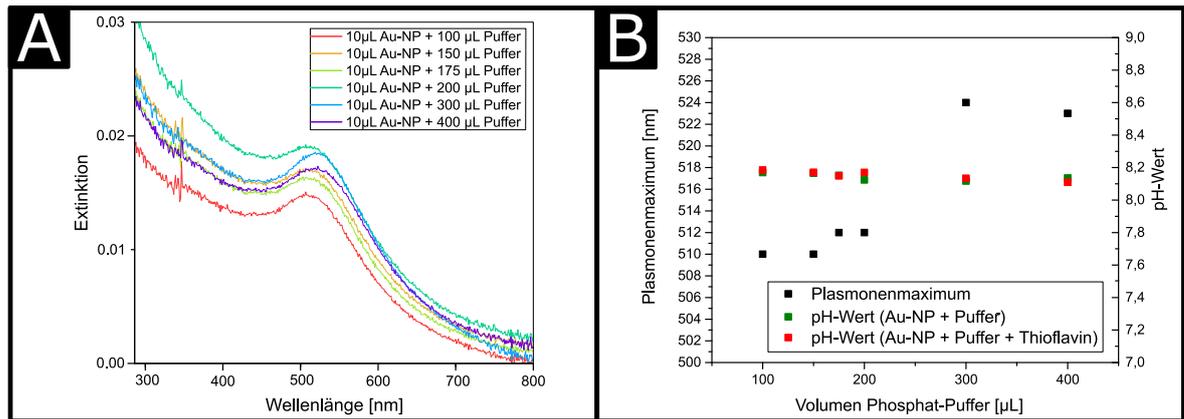


Abbildung 5.9: (A): UV-Vis Spektren einer Mischung aus Au-NP (6 nm), Thioflavin und unterschiedlichen Mengen 0,1 M Phosphat-Puffer. (B): Auftragung des pH-Wertes der Gold-Partikel und Farbstoff-Mischungen mit unterschiedlicher Menge an 0,1 M Phosphat-Puffer und der Lage des Plasmonenmaximums der Au-NP in der Lösung. Die Lage des Plasmonenmaximums verschiebt sich ab einer Zugabe von 175 µL an 0,1 M Phosphat-Puffers

Um die maximale Menge an Phosphat-Puffer zu ermitteln, welche zu den Au-NP und Farbstoff-Mischungen in 3 mL Küvetten zugegeben werden kann, ohne dass sich die optischen Eigenschaften des Systems drastisch verändern, wurden unterschiedliche Mengen an Puffer zu entsprechenden Mischungen zugegeben und Spektren aufgenommen (Abb. 5.9A). Als Maß für die Stabilität der Partikel kann hier die Verschiebung der Plasmonenbande der Au-NP nach Zugabe des Puffers dienen. In der Auftragung in Abb. 5.9B lässt sich eine bathochrome Verschiebung der Plasmonenbande bei Zugabe von über 200 µL 0,1 M Pufferlösung erkennen, was für eine beginnende Destabilisierung der Partikel bei dieser Menge Puffer spricht. Daher wurde die Standardmenge an Pufferlösung, die bei allen Experimenten zugegeben wurde, auf 175 µL 0,1 M Pufferlösung festgelegt, um unter der Menge, bei der eine eindeutige Aggregation nachweisbar ist, zu bleiben und dennoch eine maximale Wirkung des Puffers durch die höchstmögliche Stoffmenge zu gewährleisten. Um den Einfluss der Laserbestrahlung auf den pH-Wert des Gesamtsystems aus Gold-Partikeln und Farbstoffen ohne Puffer zu untersuchen, wurden die entsprechenden Lösungen laserbestrahlt. Dabei wurde jeweils vor und nach der Bestrahlung ein Spektrum des Systems gemessen und der pH-Wert mittels pH-Elektrode ermittelt. Die Bestrahlung wurde mit einer vergleichsweise sehr hohen Energiedichte von $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 3000 Pulse mit dem nicht aufgeweiteten Strahl des Lasers an den 6 nm großen Gold-Partikeln durchgeführt. Die Lösung wurde während der gesamten Bestrahlungsdauer gerührt. Die Bestrahlungen wurden mit den beiden kationischen Farbstoffen Thioflavin und Auramin in je zwei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die sich vor und nach der Bestrahlung ergebenden UV-Vis Spektren sind in Abb. 5.10A und C für Thioflavin und B und D für Auramin dargestellt. Vor der Bestrahlung lassen sich die bereits beschriebenen Spektren der Mischungen erkennen, in denen die Banden der Farbstoffe und die Plasmonenbanden der Gold-Partikel auftreten. Bei den Experimenten mit erhöhter Farbstoffkonzentration sind die Banden der Farbstoffe stärker ausgeprägt. Alle mit der pH-Elektrode vermessenen Mischungen weisen hier vor der Bestrahlung einen pH-Wert von etwa 8,5 - 8,7 auf. Werden die Lösungen bestrahlt, lässt sich bei geringer Farbstoffkonzentration die Bande des Farbstoffes nicht mehr erkennen und die Plasmonenbande der Gold-Partikel hat sich scheinbar nur im geringen Maße verändert. Bei erhöhter Farbstoffkonzentration hingegen lässt sich nach der Bestrahlung die Bande des Farbstoffs noch erkennen und die Plasmonenbande der Gold-Partikel ist deutlich verbreitert. Dass die Verbreiterung der Plasmonenbande der Gold-Partikel bei hoher Farbstoffkonzentration nach der Bestrahlung erkennbar ist, spricht dafür, dass die Anwesenheit der kationischen Farbstoffe die Agglomeration der Partikel fördert und dass diese auch wieder abnimmt, sobald nach der Bestrahlung nur noch wenig Farbstoff in der Lösung vorhanden ist, wie aus den Spektren der Bestrahlungen mit geringer Farbstoffkonzentration

on gefolgert werden kann. In Bezug auf den Unterschied des pH-Wertes der Mischungen vor und nach der Bestrahlung lässt sich erkennen, dass durch die Bestrahlung und die Zersetzung der Farbstoffe der pH-Wert nur geringfügig beeinflusst wird. Der Bereich der Messwerte liegt nach der Bestrahlung zwischen 8,2 und 8,7.

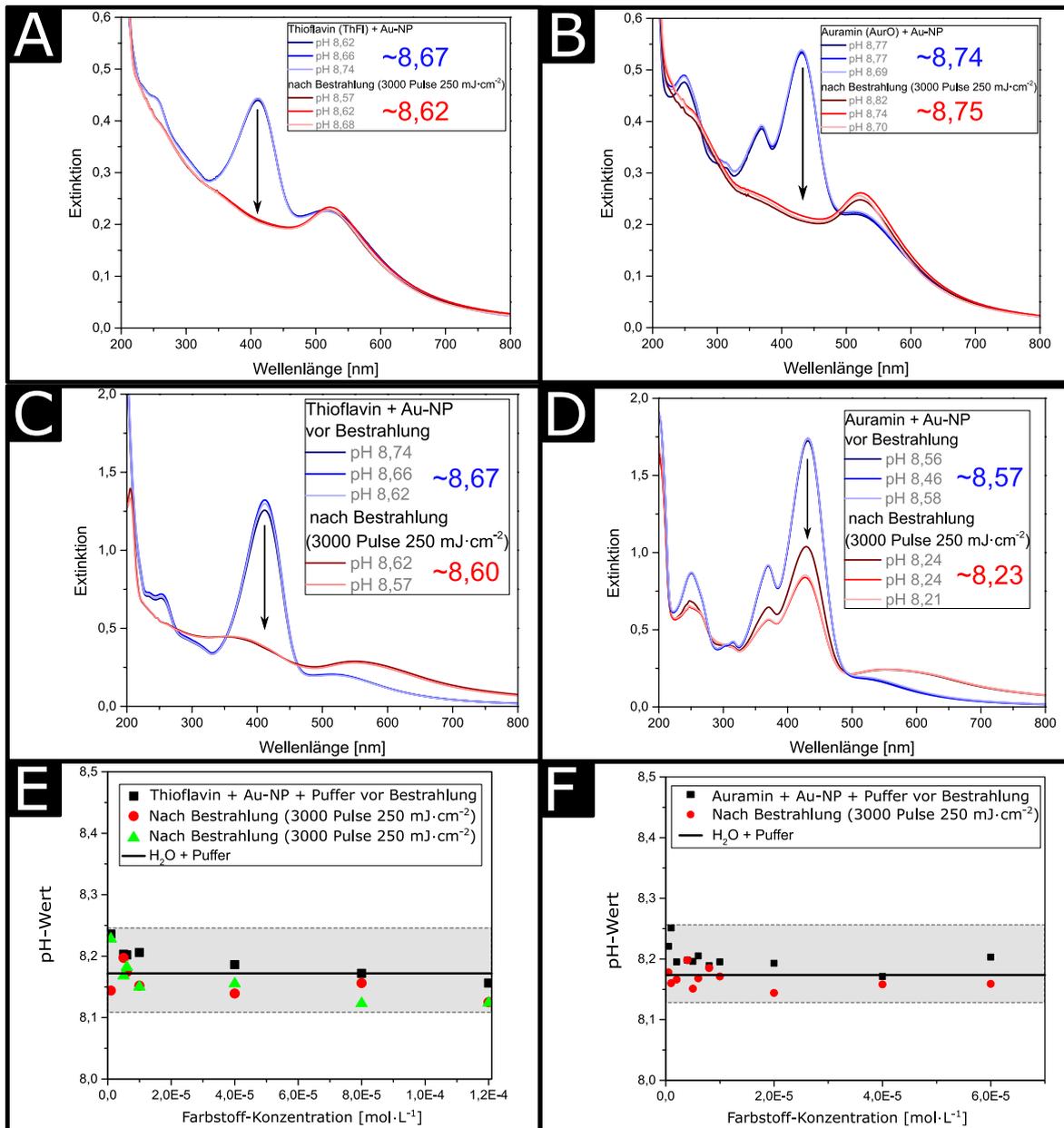


Abbildung 5.10: (A): UV-Vis Spektren von drei wässrigen Lösungen mit 6 nm großen Gold-Partikeln mit Thioflavin ohne Phosphat Puffer mit pH-Werten vor (Blau) und nach (Rot) Laserbestrahlung (3000 Pulse, 250 mJ·cm⁻²). Die pH-Werte ändern sich nur geringfügig, während eine eindeutige Veränderung der Farbstoffbande im Spektrum sichtbar ist. Die Effekte sind identisch, wenn statt Thioflavin Auramin als Farbstoff verwendet wird. In (C) sind ähnliche Experimente mit höherer Thioflavin-Konzentration gezeigt. (B): UV-Vis Spektren und pH-Werte von drei wässrigen Lösungen mit 6 nm großen Gold-Partikeln und Auramin ohne Phosphat Puffer vor (Blau) und nach (Rot) Laserbestrahlung. (3000 Pulse, 250 mJ·cm⁻²). In (D) sind ähnliche Experimente mit höherer Thioflavin-Konzentration gezeigt. (E): pH-Werte von bestrahlten Gold-Partikel (6 nm) Lösungen unterschiedlicher Thioflavin-Konzentration mit Puffer vor und nach Bestrahlung. Rote und grüne Messwerte stellen zwei unterschiedliche, identisch durchgeführte Messungen dar. (F): pH-Werte von bestrahlten Gold-Partikel (6 nm) Lösungen unterschiedlicher Auramin-Konzentration mit Puffer vor und nach Bestrahlung. Auch bei Verwendung des Puffers bleibt der pH-Wert konstant im Bereich von 8,2.

In Abb. 5.10E und F sind die pH-Werte der Mischungen vergleichbarer Experimente mit weiteren unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen, bei denen der Puffer verwendet wurde, dargestellt. Hier liegen die pH-Werte der Mischungen vor und nach der Bestrahlung bei den beiden kationischen Farbstoffen konstant in einem Bereich zwischen 8,1 und 8,3. Dies zeigt, dass der Puffer den pH-Wert der zur Bestrahlung verwendeten Lösungen in diesem Bereich einstellt. Die generell bei den Bestrahlungstests kaum variierenden Werte zeigen hier nicht eindeutig eine durch den Puffer hervorgerufene Stabilisierung des pH-Wertes und lassen diese nur vermuten. Da jedoch auch keine großen durch die Bestrahlung verursachten Änderungen des pH-Wertes der Partikel-Farbstoff-Lösungen ohne Puffer festgestellt werden konnten und die Partikel sowie die Farbstoffe in diesem stabil bleiben, kann davon ausgegangen werden, dass der Puffer nicht unbedingt notwendig ist, um quantitative Experimente durchzuführen. Die qualitative Umsetzung der Farbstoffe, ausgelöst durch die Laserbestrahlung der Partikel, findet eindeutig mit und ohne Puffer ohne große Unterschiede statt.

5.1.5 Einfluss der Laser-Bestrahlung auf die Partikelmorphologie und Farbstoffumsatz in den Partikel-Farbstoff Mischungen

Im Folgenden werden Bestrahlungsexperimente zur katalytischen Farbstoffersetzung an lasergeheizten Gold-Partikeln an den zuvor diskutierten Goldpartikel-Farbstoff Mischungen mit Phosphatpuffer mit unterschiedlicher Laser-Energiedichte und Pulsanzahl dargestellt und die durch mehrere Analysemethoden (TEM, DLS und UV-Vis) erhaltenen Informationen zur Veränderung der Mischungen dargestellt und diskutiert. Um vor der Bestrahlung von Mischungen aus Partikeln und den positiv

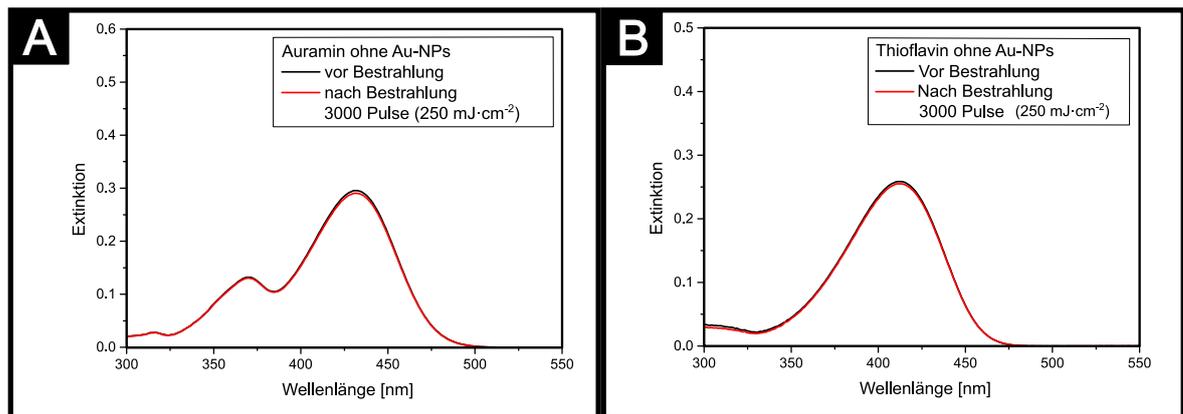


Abbildung 5.11: Die Farbstoffe werden nicht durch den Einfluss der Laserstrahlung zersetzt, da sie im Bereich von 532 nm keine Extinktion zeigen. UV-Vis Spektren einer mit fokussiertem Strahl laserbestrahlten Lösung aus Phosphat Puffer und Auramin (A) und Thioflavin (B). Vor Bestrahlung und nach 3000 Pulsen bei einer Energiedichte von $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Spektren der reinen Farbstoffe zeigen keinen Unterschied nach der Bestrahlung durch den Laser. Die Farbstoffe werden nicht durch den Einfluss der Laserstrahlung zersetzt, da sie im Bereich von 532 nm keine Extinktion zeigen.

geladenen Farbstoffen sicherzustellen, dass die Farbstoffe nicht durch den direkten Einfluss der Laserstrahlung zersetzt werden, wurden diese in Referenzexperimenten mit 3000 Pulsen bei $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlt. Die vor und nach der Bestrahlung aufgenommenen Spektren (Abb. 5.11) der Farbstoffe zeigen keine nennenswerten Veränderungen, daher kann davon ausgegangen werden, dass keine direkte Wechselwirkung der Laserstrahlung mit den Farbstoffen stattfindet, wenn deren Spektren an der Position der Laserwellenlänge keine Extinktion aufweisen. Exemplarische UV-Vis Spektren von Experimenten mit Mischungen aus 6 nm großen Gold-Partikeln und Farbstoffen sind in Abb. 5.12A und B dargestellt. Hier wurden die Lösungen der Partikel, gemischt mit den beiden kationischen Farbstoffen Auramin und Thioflavin, mit insgesamt 6000 Pulsen bei einer Energiedichte von $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit fokussiertem Strahl bestrahlt und zwischenzeitlich wurden UV-Vis Spektren aufgenommen. Beim Vergleich der Spektren treten mehrere eindeutige Veränderungen des Systems auf. Mit steigender

Pulszahl nimmt das Extinktionsmaximum der Mischung an der Position des Maximums der reinen Farbstoff-Lösung ab. Dies lässt den Rückschluss zu, dass nach jedem Puls, der die Gold-Partikel trifft und anregt (beziehungsweise aufheizt), Farbstoffmoleküle zersetzt oder zumindest in ihrer Struktur so verändert werden, dass sie bei dieser Wellenlänge nicht mehr absorbieren. Die Abnahme der Farbstoff-Bande geht nach 6000 Pulsen so weit, dass die Bande nicht mehr erkennbar ist und dieser Bereich des Spektrums einer reinen Gold-Nanopartikel Lösung gleicht. Beide kationischen Farbstoffe zeigen hier ein fast identisches Verhalten, was darauf hinweisen könnte, dass die Struktur der Moleküle hier zweitrangig und die Ladung oder die Affinität der Moleküle zur Goldoberfläche maßgeblich ist.

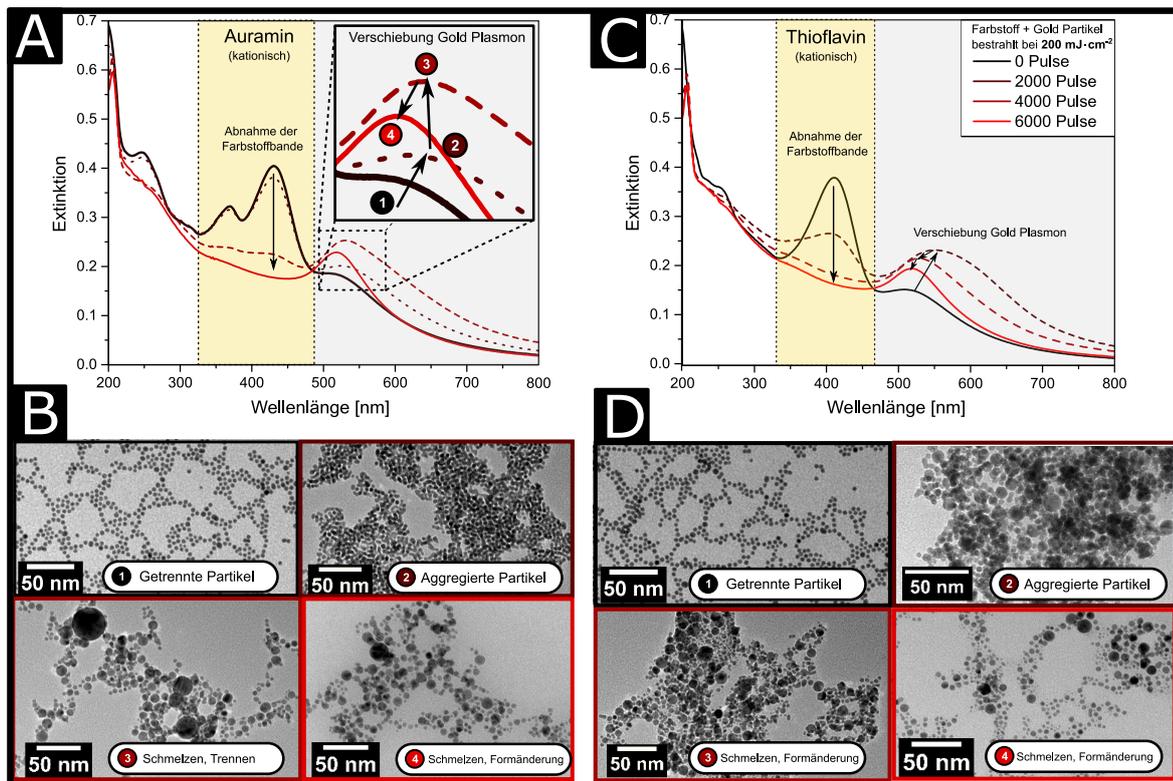


Abbildung 5.12: (A und C): UV-Vis Spektren einer mit fokussiertem Strahl Laserbestrahlten Lösung aus 6 nm großen Gold-Partikeln, Phosphat Puffer und Auramin bzw. Thioflavin. Vor Bestrahlung und nach 2000, 4000 und 6000 Pulsen mit einer Energiedichte von $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Farbstoffbande nimmt mit steigender Pulsanzahl ab und die Plasmonenbande verschiebt sich und kehrt auf die Ausgangsposition zurück. (B und D): TEM-Aufnahmen der mit Farbstoff bestrahlten Partikel nach 0 Pulsen (1), 2000 Pulsen (2), 4000 Pulsen (3) und nach 6000 Pulsen (4). Die Morphologie der Partikel deckt sich mit den Änderungen im Spektrum. Die Partikel aggregieren und schmelzen anschließend, wobei die Aggregate aufgelöst werden.

In Bezug auf das Maximum der Plasmonenbande der Gold-Nanopartikel kann eine weitere eindeutige, Laserpuls-abhängige Veränderung beobachtet werden: Mit Zunahme der Laserpulse verschiebt sich die Bande bathochrom und wird zunehmend breiter.

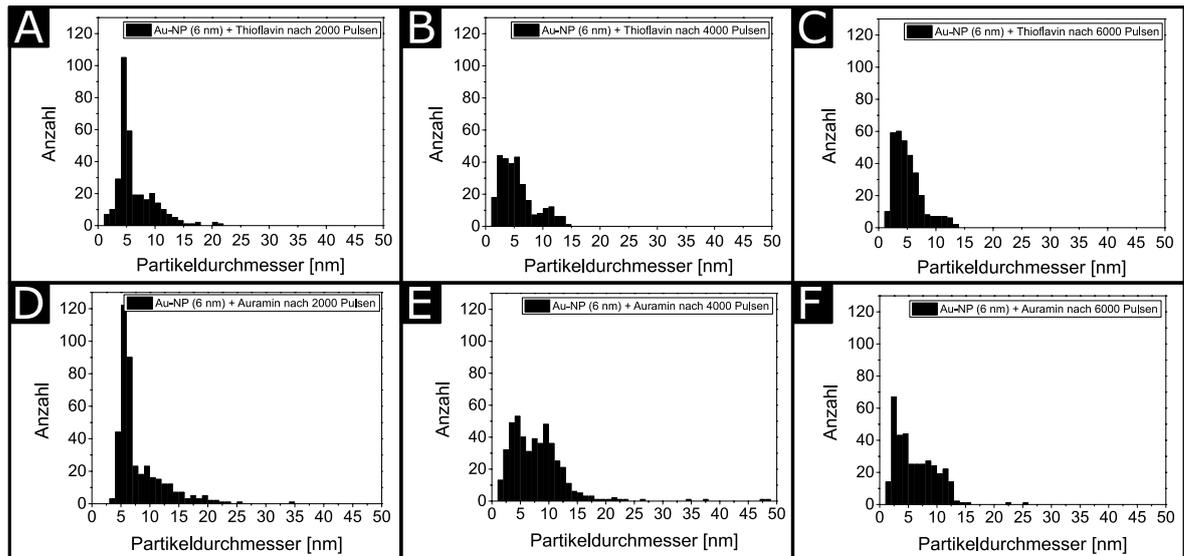


Abbildung 5.13: (A-C): TEM-Größenverteilungen der laserbestrahlten 6 nm großen Gold-Partikel mit Thioflavin nach 2000, 4000 und 6000 Pulsen mit einer Energiedichte von $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. (D-E): TEM-Größenverteilungen der laserbestrahlten 6 nm großen Gold-Partikel mit Auramin nach 2000, 4000 und 6000 Pulsen mit einer Energiedichte von $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ab einer Pulsanzahl von 2000 Pulsen ist dieses Verhalten wieder rückläufig und die Plasmonenbande verschiebt sich hypsochrom zurück zu ihrer ursprünglichen Position bei etwa 510-520 nm, wobei sie wieder schmaler wird. Auch dieses Verhalten ist bei beiden kationischen Farbstoffen nahezu identisch zu beobachten. Eine Verschiebung der Plasmonenbande kann einige unterschiedliche Gründe haben, hier wahrscheinliche Gründe sind:

- Eine Veränderung der Oberfläche der Partikel durch den Verlust, die Veränderung oder den Austausch von Ligandmolekülen
- Die Formänderung der Partikel durch Aggregation beziehungsweise Verschmelzung
- Ladungsdestabilisierung der Partikel und Agglomeration der Partikel

Eine Kombination dieser Gründe ist die Ursache für die beobachteten Veränderungen des Systems. Da die zugegebenen kationischen Farbstoffmoleküle eine durch ihre Ladung gegebene hohe Affinität zu den Gold-Partikeln aufweisen, ist es nicht ausgeschlossen, dass diese direkt mit deren Oberfläche interagieren und dadurch die Plasmonenbande verschieben. Eine weitere Verschiebung ist durch den resultierenden Ladungsausgleich und die Agglomeration der Partikel wahrscheinlich. Eine Agglomeration der Partikel kann hier auch die Verbreiterung der Bande durch die Kopplung der Plasmonen der agglomerierten Einzelpartikel erklären. Unter der Annahme, dass die Gold-Partikel durch die Laserstrahlung ab einer genügend hohen Energiedichte zum Verschmelzen zu größeren Partikeln gebracht werden können, ist dies ebenfalls ein möglicher Grund für die Verschiebung und Verbreiterung der Banden unter Laserbestrahlung. Die Rückläufigkeit der Bandenverschiebung lässt sich nur anhand der Spektren schwierig interpretieren. Es ist möglich, dass durch die Zersetzung der an die Oberfläche der agglomerierten Partikel adsorbierten Farbstoffmoleküle die Aggregate wieder aufgelöst werden können, sobald keine oder nur noch wenige Farbstoffmoleküle in der Lösung vorhanden sind. Die in dieser Phase bei den Spektren der gezeigten Beispielexperimente (Abb. Abb. 5.12) kaum noch erkennbare Absorptionsbande der Farbstoffe spricht dafür. Allerdings könnte auch ein Mechanismus, welcher die anfängliche Bildung von größeren Gold-Partikeln und deren anschließende Explosion nach weiteren Treffern durch die Laserstrahlung und Bildung neuer kleiner, ladungsstabilisierter Gold-Partikel einbezieht, das beobachtete Verhalten erklären.

Um die nach der Bestrahlung erhaltenen Proben und insbesondere die Partikel genauer zu untersuchen, wurden nach je 2000, 4000 und 6000 Pulsen Proben entnommen und TEM-Aufnahmen angefertigt. Diese sind in Abb. 5.12B und D für die Mischungen mit den beiden kationischen Farbstoffen dargestellt. Die nach 2000 Pulsen erhaltenen, bestrahlten TEM-Bilder der Partikel zeigen einerseits größere Ansammlungen an Partikeln und Multimeren, welche jedoch auch häufiger auf Aufnahmen der nicht bestrahlten Partikel zu finden waren und bei der Probenpräparation entstanden sein können. Andererseits lassen sich zusätzlich wenige, auffallend runde, größere Partikel erkennen. Diese Partikel können durchaus durch die Verschmelzung mehrerer Partikel zustande gekommen sein und die Lage des Plasmonenmaximums der Probe neben der Bildung von Agglomeraten beeinflussen. Werden die TEM-Bilder für höhere Pulszahlen betrachtet, lassen sich ebenfalls größere und auffallend runde Gold-Partikel in noch größerer Anzahl finden. Zusätzlich fällt auf, dass auch kleinere Partikel mit sehr unterschiedlich großen Durchmessern vorhanden sind, was die hypsochrome Verschiebung der Plasmonenbande der Gesamtprobe erklärt. Die in Abb. 5.13 dargestellten Größenverteilungen, welche nach Auswertung der TEM-Bilder der bestrahlten Proben erhalten werden konnten, stützen die gemachten Beobachtungen teilweise. Es lassen sich nur wenige Partikel in den Verteilungen erkennen, die deutlich über 20 nm groß sind, was im Widerspruch zu der stark verschobenen Plasmonenbande steht, die aber immer noch durch Agglomerate in der Lösung zustande kommen kann, welche auf den TEM-Bildern jedoch nicht nachweisbar sind. Mit steigender Pulsanzahl lässt sich für die Partikel in Kombination mit beiden Farbstoffen eine Verschiebung der Größenverteilung zu kleineren Partikeln hin feststellen. Bemerkenswert ist hier, dass auch deutlich kleinere Partikel als die ursprünglichen 6 nm großen Partikel in größerer Zahl zu finden sind, was die Annahme unterstützt, dass größere aufgeheizte Partikel durch den Einfluss der Laserstrahlung zu kleineren Fragmenten umgewandelt werden können.

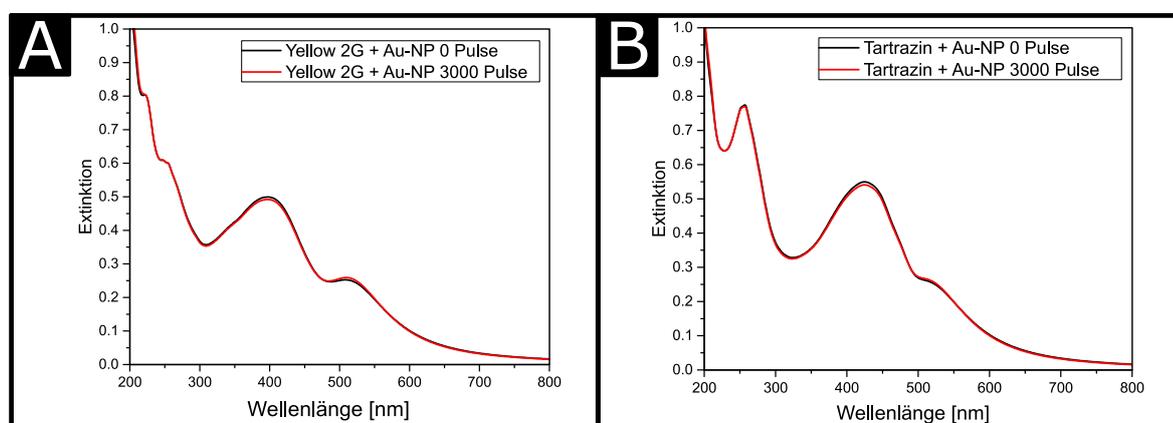


Abbildung 5.14: Beide anionischen Farbstoffe zeigen nur minimale Veränderungen nach der Bestrahlung bei der Anwesenheit von Gold-Partikeln. Die nicht mit der Oberfläche interagierenden Farbstoffmoleküle werden nicht zersetzt. **(A):** UV-Vis Spektren einer wässrigen Lösung mit 6 nm Gold-Partikeln, Yellow 2G und Phosphat Puffer vor (Schwarz) und nach (Rot) Laserbestrahlung mit fokussiertem Strahl nach 3000 Pulsen mit einer Energiedichte von $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. **(B):** UV-Vis Spektren einer wässrigen Lösung mit 6 nm Gold-Partikeln, Tartrazin und Phosphat Puffer vor (Schwarz) und nach (Rot) Laserbestrahlung mit fokussiertem Strahl nach 3000 Pulsen mit einer Energiedichte von $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Werden die beiden anionischen Farbstoffe Yellow 2G und Tartrazin mit den 6 nm großen Gold-Partikeln kombiniert und bei den gleichen Parametern (Pulsanzahl und Energiedichte) wie die kationischen Farbstoffe bestrahlt, ergeben sich die in Abb. 5.14 dargestellten Spektren. Im Gegensatz zu den Spektren aus Abb. 5.12 zeigen sich hier keine Veränderungen der Plasmonenbande der Gold-Partikel. Auch die Extinktionsbanden der Farbstoffe zeigen keine Veränderung, die auf eine messbare Zersetzung durch die geheizten Gold-Partikel hinweist. Dieses eindeutig unterschiedliche Verhalten der beiden Farbstoffgruppen zeigt, dass die Ladung beziehungsweise die Affinität der Farbstoffmoleküle zu den Gold-Partikeln einen Einfluss auf die Zersetzung der Moleküle hat.

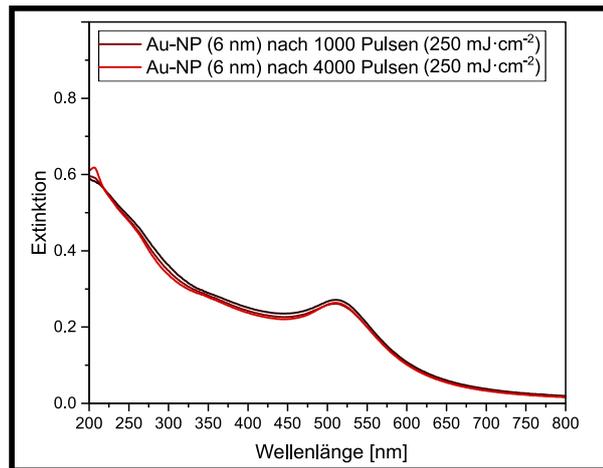


Abbildung 5.15: UV-Vis Spektren von 6 nm großen Gold-Partikeln. Bestrahlt in einem Referenzexperiment ohne Zugabe von Farbstoffen mit einer Energiedichte von $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Es sind nur minimale Änderungen in den Spektren nach der Bestrahlung zu sehen. Die Morphologie der kleinen Gold-Partikel ändert sich nur geringfügig.

Als Referenzexperiment wurden die 6 nm großen Gold-Partikel in wässriger Lösung ohne Zugabe von Farbstoffen mit der gleichen Anzahl an Pulsen bei gleicher Energiedichte bestrahlt (Abb. 5.15). Die Spektren vor und nach der Bestrahlung zeigen keine so drastischen Veränderungen der Plasmonenbande, wie sie bei der Zugabe von Farbstoffen beobachtet werden können. Nach 4000 Pulsen ist lediglich eine leichte Abnahme der Extinktion des gesamten Spektrums sichtbar. Dies kann einerseits für die Zersetzung einer geringen Anzahl von Partikeln ausgelöst durch die Laserstrahlung sprechen, andererseits kann dies auch durch die zeitliche Segregation der Partikel innerhalb der Küvette trotz kontinuierlichem Rühren zustande kommen. Die geringe Veränderung der Spektren der reinen Au-NP und der Mischungen mit den anionischen Farbstoffen zeigt, dass die kationischen Farbstoffe einen enormen Einfluss auf das spektrale Verhalten der Partikel-Farbstoff-Mischungen bei der Laserbestrahlung haben. Die Wechselwirkung der kationischen Farbstoffe mit der Partikeloberfläche induziert und fördert die Agglomeration der Partikel vor und während der Bestrahlung. Dies führt verstärkt zur Verschmelzung zu größeren Partikeln und der anschließenden Fragmentation dieser, was mit einer hohen Umsatzrate der Farbstoffmoleküle einhergeht.

5.1.6 Analytik mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um die Einflüsse der Laserbestrahlung auf die verwendeten Gold-Partikel und insbesondere die Oberflächenliganden der Partikel zu untersuchen, wurden XPS-Messungen an unbestrahlten und bei unterschiedlichen Energiedichten bestrahlten Proben durchgeführt. Da es sich bei dem Liganden um Mercaptopropionsäure (MPS) mit einer an die Goldoberfläche anbindenden Thiolgruppe und einer in die Lösung ragenden Carboxygruppe handelt, wurden die Bereiche der Bindungsenergien der Elemente Gold, Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel eingehender untersucht.

Die Spektren, die im Energiebereich der Au 4f Orbitale erhalten wurden, sind in der linken Spalte der Abb. 5.16 dargestellt. Bei allen vermessenen Proben zeigen sich hier die Peaks des für Gold typischen Dubletts bei 87 eV und 83 eV.^[77] Die Differenz von etwa 4 eV entspricht ebenfalls der typischen Aufspaltung des Gold-Signals.^[77] Bei genauerer Betrachtung und Dekonvolution der Peaks lassen diese sich in die Signale für Au 4f_{7/2} im Bereich zwischen 83,6 eV und 83,9 eV und für Au 4f_{5/2} bei 87,3 eV und 87,6 eV aufteilen.^[77] Neben diesen Peaks des metallischen Goldes lässt sich anhand des bei 84,5 eV bis 84,9 eV auftretenden Peaks die Anwesenheit des Schwefels der MPS an der Goldoberfläche vermuten.^[78] Allerdings lässt sich das Signal auch in sämtlichen bestrahlten Proben, auch bei hohen Energiedichten, wiederfinden. Daher kann bei den bestrahlten Proben nicht davon ausgegangen wer-

den, dass das Ligandmolekül noch intakt ist oder dass es sich um eine andere Schwefelspezies handelt, die bei der Wärme der Bestrahlung entstanden sein könnte. Eine weitere Spezies auf der Oberfläche der Partikel lässt sich durch die Anwesenheit eines Signals im Bereich von 85,5-86,15 eV vermuten. Dieses lässt sich Gold-Chlorid Verbindungen zuordnen.^[79] Daher ist es möglich, dass das Chlorid der Prekursor-Verbindung der Partikelsynthese (Goldsäure) in den Proben auch nach dem Reinigen noch vorhanden ist und die Oberfläche der Partikel besetzt. Auch dies gilt für alle gemachten Messungen von unbestrahlten und bestrahlten Partikeln.

Die C 1s Region der Referenzprobe für die Messungen von Kohlenstoff (rechte Spalte in Abb. 5.16) zeigt neben dem bei 284,8 eV auftretendem C-C Peak auch ein Signal bei 285,4 eV, welches C-H Bindungen zugeordnet werden kann.^[80] Daher lässt sich annehmen, dass das Kohlenstoffgerüst der MPS hier vorhanden ist. Neben den beiden Signalen des Kohlenstoffgerüsts sind noch zwei weitere Signale auszumachen. Der bei 288 eV auftretende Peak kann den C=O Bindungen der Carboxylgruppen der MPS zugeordnet werden.^[81] Der kleine Peak bei 293 eV ist möglicherweise Carbonat-Verbindungen zuzuordnen, die im verwendeten Wasser bereits vorhanden waren.^[80] Werden die Spektren der bestrahlten Proben mit denen der Referenz verglichen, zeigt sich, dass bereits nach einer Bestrahlung mit einer geringen Energiedichte von $7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ die Signale der Carboxylgruppen des MPS abgeschwächt sind. Stattdessen ist das Signal der Carbonat-Verbindungen in allen bestrahlten Proben sehr viel intensiver als bei der unbestrahlten Referenz. Zusätzlich finden sich bei den bestrahlten Proben Peaks im Bereich von 295 eV, welche sich ebenfalls Carbonat-Verbindungen wie Kaliumcarbonat zuordnen lassen.^[80] Die mögliche Decarboxylierung der Liganden weist auf die für Decarboxylierungen typischen Temperaturen zwischen 320 Kelvin und 470 Kelvin bei diesen Energiedichten an der Partikeloberfläche hin.^[82,83]

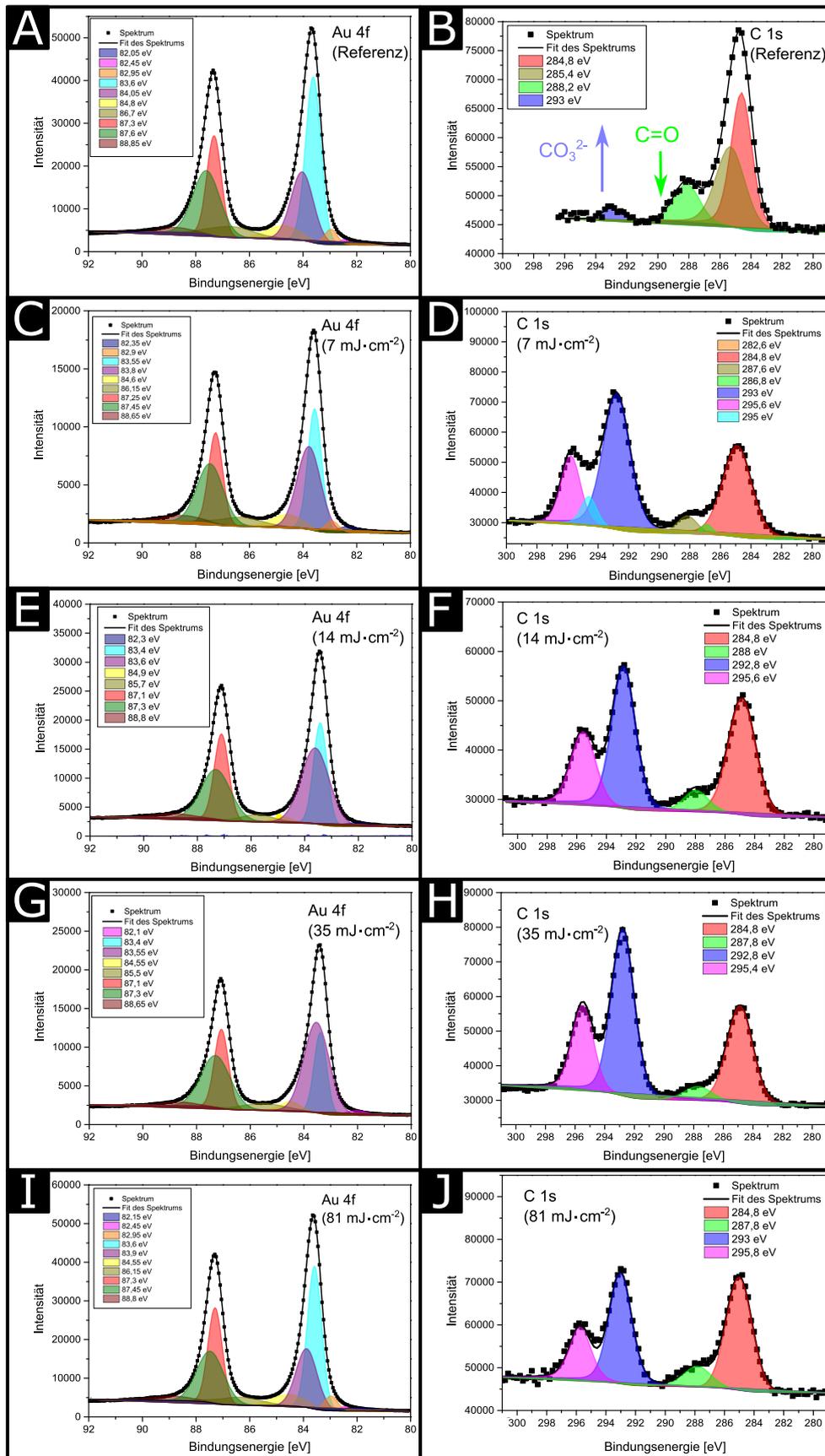


Abbildung 5.16: Darstellung der XPS-Spektren von Gold-Partikeln mit MPS-Liganden für die Regionen der Bindungsenergien von Au 4f (linke Spalte) und C 1s (rechte Spalte). Gold zeigt bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Energiedichten keine maßgeblichen Veränderungen im Vergleich zur Referenzprobe. Bei Kohlenstoff ist schon bei geringen Energiedichten die Bildung von Carbonat aus den Carboxygruppen der MPS-Liganden beobachtbar.

Die an den Partikeln gemachten XPS-Messungen sind in Abbildung Abb. 5.17 dargestellt. Der Bereich für die Bindungsenergien des Sauerstoff 1s Orbitals (linke Spalte) zeigt bei der Referenzprobe einen starken Peak bei 531,2 eV, der die Anwesenheit von Carbonylgruppen (C=O) widerspiegelt, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit zum MPS gehören.^[84] Eine bei 532,8 eV erkennbare Schulter des Peaks der Carbonylgruppen weist zusätzlich auf die Anwesenheit der (C-O) Bindungen der Carboxylgruppen der MPS hin. Eine weitere, schwächere Schulter tritt auf der anderen Seite des Peaks bei 529,75 eV auf und könnte auf Gold-Oxid (Au₂O₃) hinweisen, welches in sehr geringen Mengen bei der Synthese entstanden sein könnte. Wird die Referenzmessung mit der bei 7 mJ·cm⁻² bestrahlten Probe verglichen, zeigt sich, dass der Peak, welcher dem Sulfat zugeordnet werden kann, stark an Intensität zugenommen hat, was sich mit den Beobachtungen im Kohlenstoff-Bereich in Bezug auf eine mögliche Carbonat-Bildung in Einklang bringen lässt. Die Laserbestrahlung führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer thermisch induzierten Zersetzung der MPS-Liganden im Temperaturbereich zwischen 320 und 420 Kelvin, bei der sich in Interaktion mit dem umgebenden Wasser Spezies mit hohem Sauerstoffanteil (Sulfate, Carbonate) bilden.^[85] Die Bildung von Sulfaten aus dem Schwefel der MPS-Liganden lässt sich auch bei den mit höheren Energiedichten bestrahlten Proben vermuten. Auch dort ist die Ausbildung des entsprechenden Peaks zu beobachten. Weiterhin ist bei der mit 14 mJ·cm⁻² bestrahlten Probe eine starke Zunahme des Peaks, welcher Gold-Oxid zugeordnet werden kann, zu sehen. Dies legt nahe, dass bei der Bestrahlung die Bildung des Gold-Oxids aus dem Gold der Partikeloberfläche und dem zu reaktiven Spezies (Sauerstoffradikale) umgewandelten Sauerstoff der MPS-Liganden oder (was unwahrscheinlicher ist) des umgebenden Wassers stattgefunden hat, welche schon bei geringen Temperaturen möglich ist.^[86] Wird die Energiedichte bei der Bestrahlung der Gold-Partikel weiter erhöht, kommt es zu einer Abnahme des Peaks des Gold-Oxids. Daher ist es wahrscheinlich, dass bei dieser Intensität Temperaturen über der Zersetzungstemperatur des Gold-Oxids (370 Kelvin)^[86] an der Goldoberfläche geherrscht haben. Wird die Energiedichte noch weiter auf bis zu 81 mJ·cm⁻² erhöht, ist der Peak des Gold-Oxids nicht mehr auffindbar. Bei Betrachtung der Schwefel 2p Region der Spektren (Abb. 5.17, rechte Spalte) lässt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der Kohlenstoff-Region beobachten. Hier ist die Ausbildung von Peaks beobachtbar, die Sulfaten zuzuordnen sind. Dies wird durch das Auftreten des Sulfat-Peaks in der Sauerstoff-Region unterstützt und festigt die Vermutung, dass sich durch die Laserbestrahlung schon bei geringen Energiedichten sauerstoffreiche Spezies aus den Ligand-Molekülen bilden können. Neben den Sulfat-Peaks sind allerdings auch in allen Proben weiterhin Peaks im Bereich zwischen 161,5 eV und 162,5 eV zu finden, die vermuten lassen, dass sich der Schwefel der MPS-Liganden weiterhin zu großen Anteilen auf der Gold Oberfläche befindet. In diesem Bereich lassen sich laut Literaturdaten häufig die Signale von Gold-Sulfid (AuS) und thiolischem, an Gold gebundenem Schwefel (Au-SH) finden.^[87] Daher kann vermutet werden, dass nach der Bestrahlung die Oberfläche der geschmolzenen und wieder erstarrten Partikel nur aus Goldatomen besteht und weiterhin mit Schwefel Spezies (Sulfite, Sulfate oder sogar Thiole) besetzt ist. Dies sollte bei sehr geringen Laser-Energiedichten zumindest noch wahrscheinlich sein, bei denen die Schmelztemperatur des Goldes noch nicht erreicht ist und sich die Atome der Partikel nicht umgeordnet haben. Bei Temperaturen über dem Gold-Schmelzpunkt ist es wahrscheinlicher, dass zumindest ein Teil der wieder erstarrten Partikel aus Gold-Sulfid besteht, was nicht hauptsächlich an der Oberfläche der Partikel verortet ist.^[85] Es ist bei der Bestrahlung auch ein Mechanismus denkbar, bei dem geringe Restmengen des MPS-Liganden, die nicht während des Phasentransfers an die Gold-Partikel binden konnten, sich jedoch weiterhin in der Lösung befinden, nach der thermisch induzierten Zersetzung der Liganden an der Oberfläche der geheizten Partikel deren Plätze einnehmen.

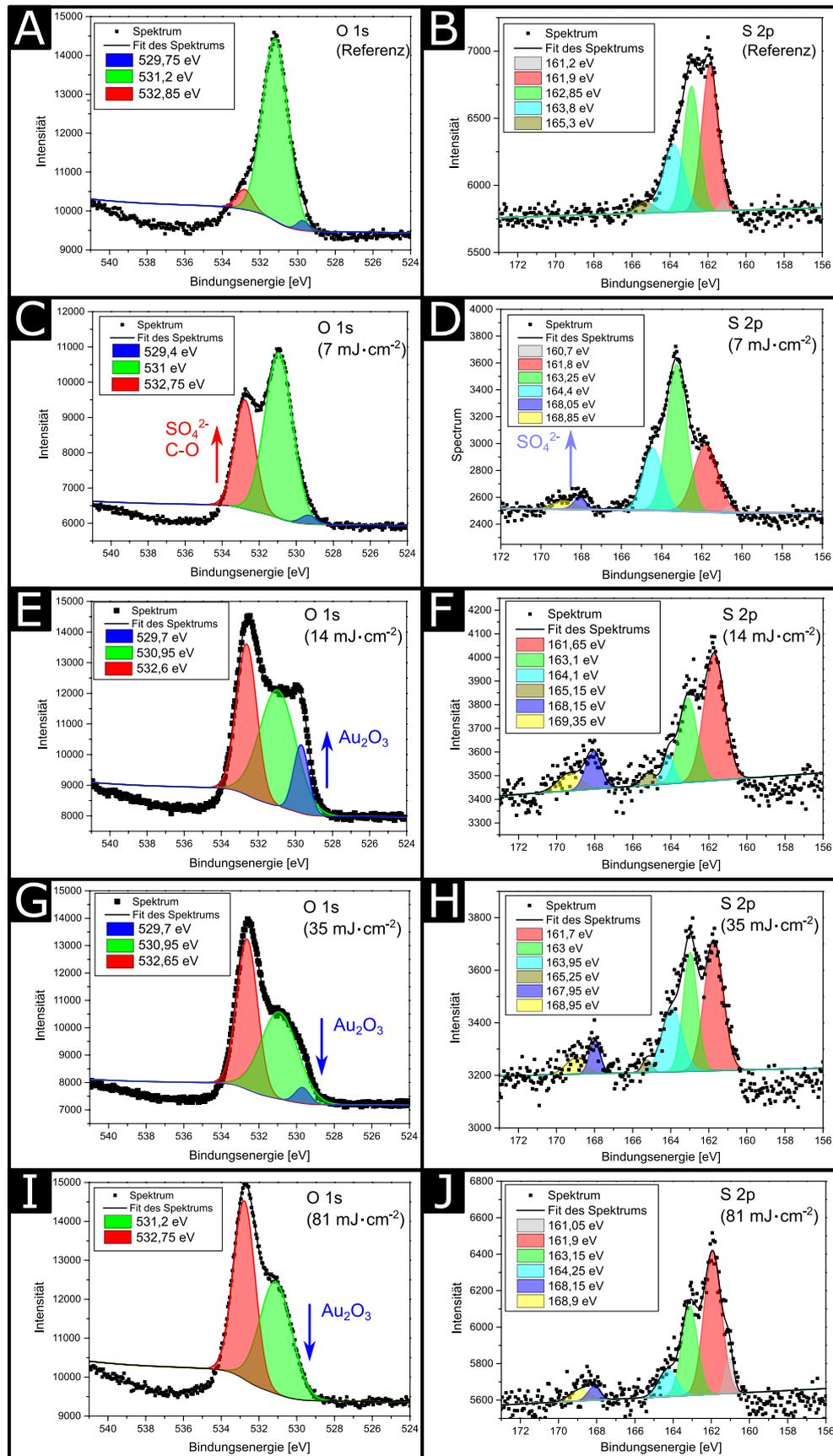


Abbildung 5.17: Darstellung der XPS-Spektren von Gold-Partikeln mit MPS-Liganden für Sauerstoff 1s (linke Spalte) und Schwefel 2p (rechte Spalte). Beim Sauerstoff lässt sich nach Bestrahlung bei niedrigen Energiedichten die Bildung von Sulfaten vermuten, was sich bei Betrachtung der Schwefel-Spektren bestätigt. Zusätzlich lassen sich Hinweise auf die Bildung und Zersetzung von Gold-Oxid (Au_2O_3) im Sauerstoff Spektrum finden.

5.1.7 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Farbstoff-Umsetzung bei Bestrahlung

Anhand der Veränderung des Extinktionspeaks in den UV-Vis Spektren der Au-NP-Farbstoff Mischungen lässt sich der Einfluss der Laserstrahlung auf die Au-NP respektive der Einfluss der geheizten Au-NP auf die Farbstoffe beobachten und vergleichen. Ist der molare Extinktionskoeffizient des untersuchten Farbstoffes bekannt, lässt sich zusätzlich die Konzentration anhand des Extinktionswertes am Peakmaximum eines beliebigen Spektrums berechnen. Daher wurden die molaren Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe mithilfe von Konzentrationsreihen bestimmt und für die Konzentrationsberechnung verwendet (siehe Abb. 5.19). Um die Konzentration des Farbstoffes auch direkt aus den Spektren einer Au-NP-Farbstoff Mischung ermitteln zu können, wurden Spektren der reinen Au-NP in der verwendeten Konzentration aufgenommen. Anhand dieser Spektren kann die Extinktion der Au-NP bei der Wellenlänge des Farbstoff Peaks (E_{NP}) von der Extinktion bei gleicher Wellenlänge des Spektrums der Mischung (E_M) abgezogen werden.

$$c_F = \frac{E_M - E_{NP}}{\varepsilon_F} \quad (5.1.1)$$

Der erhaltene Extinktionswert ist dann die Grundlage zur Berechnung der Farbstoffkonzentration anhand von Gleichung 5.1.1 in der Lösung mithilfe des molaren Extinktionskoeffizienten des jeweiligen Farbstoffes (ε_F). Ist die Konzentration des Farbstoffes vor (c_{F0}) und nach (c_{Ft}) einem Bestrahlungsexperiment bekannt, lässt sich aus der resultierenden Konzentrationsänderung über die gesamte Reaktionszeit (Δc) die Reaktionsgeschwindigkeit der durch die Laserstrahlung ausgelösten Farbstoffzersetzung anhand von Gl. 5.1.2 berechnen, wenn die Dauer der Reaktion (Δt) bekannt ist (siehe Abb. 5.18A).

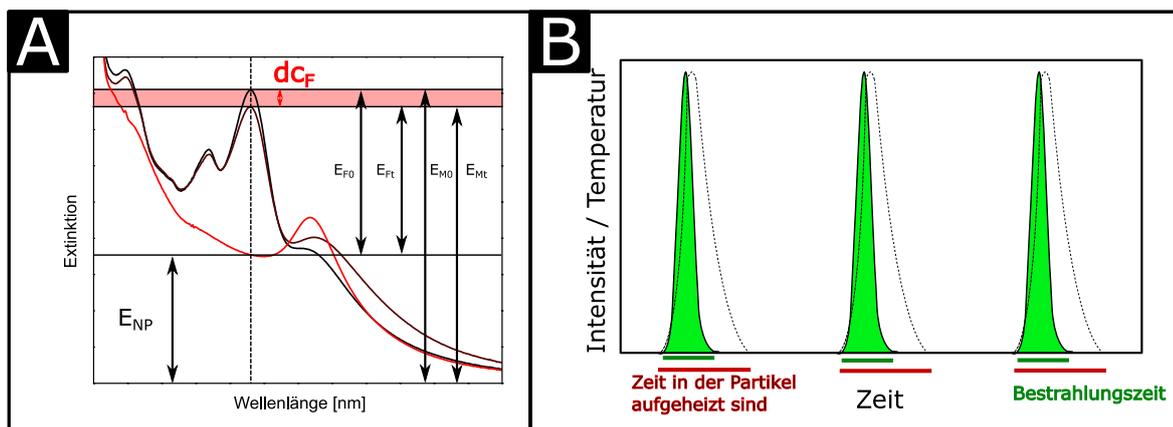


Abbildung 5.18: (A): Schematische Darstellung zur Erläuterung der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten anhand beispielhafter UV-Vis Spektren der Au-NP-Farbstoff-Mischungen. Die Konzentration der Farbstoffe ergibt sich aus der Extinktion der Mischung und der Extinktion der Gold-Partikel. Die Reaktionsgeschwindigkeit anhand der Differenz der Farbstoffkonzentration vor und nach Bestrahlung. (B): Schematische Darstellung zur Erläuterung der Abschätzung der Reaktionsdauer während eines Bestrahlungsexperimentes anhand der Pulsanzahl und -dauer. Die Reaktionsdauer wurde durch das Aufaddieren der Pulsdauer abgeschätzt. Die zeitliche Temperaturkurve kann jedoch eine deutlich größere Halbwertsbreite als das zeitliche Pulsprofil aufweisen und somit die aufaddierte Reaktionsdauer, in der die Partikel hohe Temperaturen aufweisen, wesentlich länger ausfallen und sich auf die Reaktionsraten auswirken. Wie in späteren Abschnitten gezeigt wird, ist das jedoch bei den gemachten Experimenten nicht der Fall. Da die Abkühlungsprozesse in wesentlich kürzerer Zeit (wenige Picosekunden) als die Pulsdauer (5 ns) ablaufen, wirken sich die unterschiedlich hohen Temperaturen diesbezüglich nicht auf die Reaktionsraten aus.

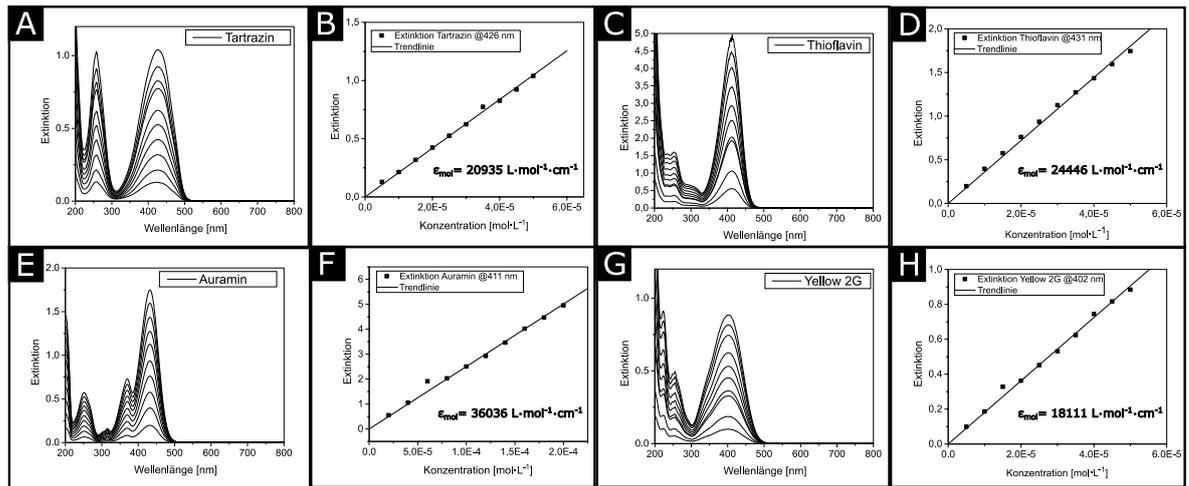


Abbildung 5.19: Spektren der Konzentrationsreihen und Auftragung der Extinktionswerte der Peak-Maxima zur Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten für Tartrazin (**A und B**) Thioflavin (**C und D**) Auramin (**E und F**) und Yellow 2G (**G und H**). Anhand der Extinktionskoeffizienten lässt sich die Konzentrationsänderung beziehungsweise die Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoffzersetzung durch die Laserbestrahlung bestimmen.

Um die tatsächliche Dauer der Reaktion bei der gepulsten Laserbestrahlung abzuschätzen, wurde die Anzahl der auf die Probe gegebenen Laserpulse mit der Pulsdauer ($\tau_p = 5 \text{ ns}$) multipliziert.

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_{F0} - c_{Ft}}{dt} = \frac{E_{M0} - E_{NP}}{\varepsilon_F} - \frac{E_{Mt} - E_{NP}}{\varepsilon_F} \cdot \frac{1}{n \cdot \tau} \quad (5.1.2)$$

Diese Abschätzung kann jedoch eine Ungenauigkeit bergen, welche in der nicht bekannten Dauer der Abkühlungsprozesse der Partikel liegt. Ist diese wesentlich länger als die eigentliche Pulslänge, sind die hier ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten zu groß (siehe Abb. 5.18B). Die eigentliche Dauer der Bestrahlungsexperimente als Reaktionsdauer anzusehen, wäre jedoch wesentlich ungenauer, da die Partikel bei der üblichen Bestrahlungsfrequenz von 10 Hz nur alle 100 ms von einem Puls getroffen und höchstwahrscheinlich in der meisten übrigen Zeit zwischen zwei Pulsen nicht aufgeheizt sind. Davon ist auszugehen, wenn angenommen wird, dass die Heizdauer ausschließlich durch die im Partikel und der Umgebung ausgelösten Phonon-Phonon Wechselwirkungen bestimmt ist, die mehrere hundert Picosekunden andauern.^[88] Entsprechend können auch keine Farbstoffmoleküle in der restlichen Zeitspanne thermisch zersetzt werden. Es wurde beobachtet, dass sich das gesamte Probenvolumen innerhalb der Küvette auch bei längeren Bestrahlungen mit hoher Energiedichte während der Bestrahlung nicht wesentlich erhitzt oder das Lösemittel zu sieden beginnt. Daraus lässt sich schließen, dass die Abkühlung der Partikel schnell genug geschieht und die entstehende Wärme schnell über das Volumen verteilt wird, sodass sich das System thermisch schnell wieder nach einem Puls stabilisiert und sich nicht aufheizt. Abschätzungen der Dauer der Abkühlungsprozesse, die in späteren Abschnitten vorgenommen werden, bestätigen diese Beobachtung. Dort ergeben sich wenige Picosekunden, in denen die Partikel sich nach dem Puls wieder auf der Umgebungstemperatur befinden.

5.1.8 Theoretische Abschätzung des Farbstoffumsatzes

Eine ansatzweise theoretische Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Bestrahlungsexperimenten lässt sich anhand der Berechnung der bei einem Puls getroffenen Partikel und deren Oberfläche machen. Wird davon ausgegangen, dass die Reaktion ausschließlich an der Oberfläche der Partikel stattfindet und ist die für eine Reaktion der Farbstoffmoleküle maximal verfügbare Oberfläche bekannt, lässt sich bei der Kenntnis der von einem Farbstoffmolekül benötigten Fläche bestimmen, wie viele Moleküle pro Laserpuls an den Partikeln zersetzt werden. Dies setzt weiterhin voraus, dass angenom-

men wird, dass bei jedem Puls die gesamte Fläche der im bestrahlten Volumen vorhandenen Partikel auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der sich alle anwesenden Farbstoff-Moleküle zersetzen. Um zunächst die Partikelanzahl im bestrahlten Volumen abzuschätzen, lässt sich das Volumen (V_B) aus dem Strahldurchmesser (d_B) und der Dicke der verwendeten Küvetten ($d_{K\ddot{u}v.}$) (siehe Tabelle 2) über Gleichung 5.1.3 bestimmen.

Tabelle 2: Parameter zur Bestimmung des bestrahlten Küvettenvolumens

Bestrahltes Volumen [mm^3]	Bestrahltes Volumen [mL]	Strahldurchmesser [mm]
282	0,2827	6
Avogadro Konstante	Anteil am Gesamtvolumen [%]	Küvetten-Dicke [cm]
6,022E22	9,42	1

$$V_B = \pi \cdot d_{K\ddot{u}v.} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot d_B\right)^2 \quad (5.1.3)$$

Somit werden bei Verwendung des fokussierten Laserstrahls mit jedem Puls etwa zehn Prozent des Gesamtvolumens der Küvette getroffen. Nun lässt sich bei der Annahme einer gegebenen Partikelkonzentration die im Volumen gegebene Anzahl an Partikeln bestimmen. Hier soll ein Wert von $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ angenommen werden, wie er in den meisten Experimenten mit den 6 nm großen Partikeln verwendet wurde. Mit dem für diese Goldpartikel-Größe entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten ($1,3 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ergibt sich eine Stoffmenge an Partikeln von $2,36 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$ im bestrahlten Volumen, was einer Partikelanzahl von $1,42 \cdot 10^{11}$ Partikeln entspricht (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Bestimmte Anzahl und Gesamtoberfläche der bei einem Puls bestrahlten 6 nm großen Gold-Partikel

Farbstoffkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]	Farbstoffmenge in bestr. Volumen [mol]	Anzahl Moleküle	Fläche ein Molekül [nm^2]	Gesamtfläche Moleküle [nm^2]	
3,5E-5	9,89E-9	5,95E14	2	1,19E15	
Partikelkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]	Partikelmenge in bestr. Volumen [mol]	Anzahl Partikel	Oberfläche (ein Partikel) [m^2]	Oberfläche (ein Partikel) [nm^2]	Oberfläche (alle Partikel) [nm^2]
8,35E-09	2,36E-12	1,42E11	1,13E-16	113	1,60E13

Nun lässt sich anhand des durchschnittlichen Partikeldurchmessers von 6 nm die Oberfläche eines Partikels (A_{NP}) und anhand der Partikelanzahl (N) die Gesamtoberfläche aller Partikel (A) bestimmen.

$$A = N \cdot A_{NP} = N \cdot 4\pi \cdot r_{NP}^2 = 1,42 \cdot 10^{11} \cdot 113 \text{ nm}^2 = 1,60 \cdot 10^{13} \text{ nm}^2 \quad (5.1.4)$$

Diese Fläche kann nun theoretisch vollständig mit Farbstoffmolekülen bedeckt werden. Um die durch ein Farbstoffmolekül benötigte Fläche abzuschätzen, wurden anhand der bekannten Strukturformeln der untersuchten Farbstoffmoleküle 3D-Modelle der Moleküle erstellt (Abb. 5.20). Dazu wurde die Software AVOGADRO verwendet.^[89] Die 3D-Modelle enthalten die theoretisch zu erwartenden Bindungslängen der Bindungen der Moleküle. Daher lässt sich die Größe der Moleküle durch die Größe der 3D-Modelle annähern. So ergibt es sich, dass die Länge aller vier Moleküle mit etwa 15 bis 18 Ångström (1,5 bis 1,8 nm) und die Höhe mit 7 bis 8 Ångström (0,7 bis 0,8 nm) abgeschätzt werden kann. Damit ergibt sich die größte Fläche, welche die Moleküle einnehmen können, zu etwa $1,05 \text{ nm}^2$ bis $1,62 \text{ nm}^2$. Dabei ist zu beachten, dass es durchaus möglich ist, dass die Moleküle auch nur eine kleinere Fläche zur Anbindung an die Partikeloberfläche benötigen. Das ist von der vorhandenen sterischen Hinderung durch die Partikel-Liganden und der tatsächlichen Konformation, mit der die Moleküle anbinden, abhängig. Diese sind hier jedoch nicht weiter bekannt und können für jeden

Farbstoff unterschiedlich ausfallen. Da es möglich ist, dass die Moleküle zur Reaktion eine noch etwas größere Oberfläche benötigen, wird im Weiteren eine Oberfläche von 2 nm^2 pro Farbstoffmolekül angenommen.

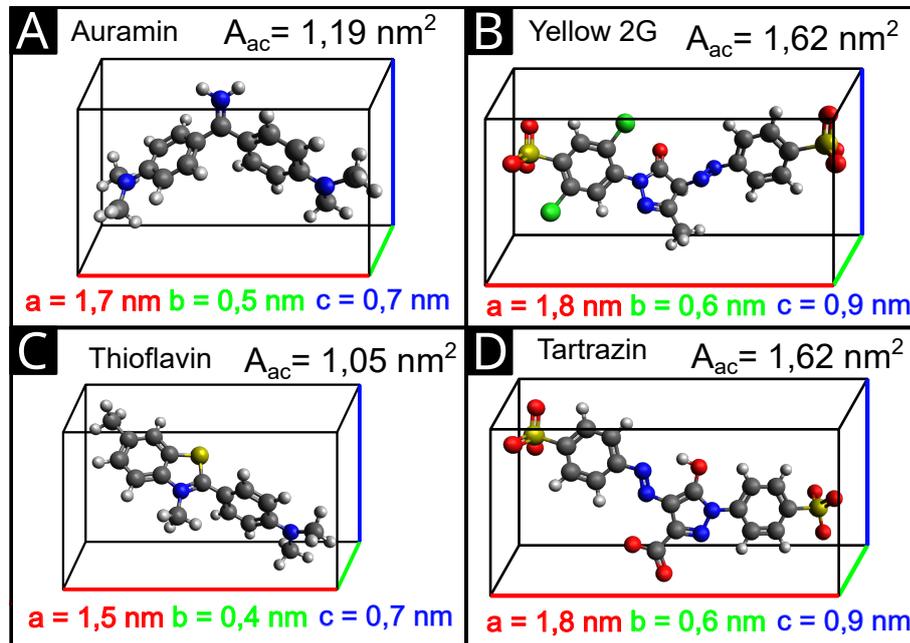


Abbildung 5.20: (A-D): Darstellungen der 3D-Modelle der untersuchten Farbstoffmoleküle und deren Abmessungen in Nanometern. Die angegebenen größten Flächen, welche die Moleküle in Anspruch nehmen können, ergeben sich aus Länge (a) und Höhe (c) und ergeben etwa $1\text{-}2 \text{ nm}^2$.

Mit diesem Wert lassen sich auf einem einzigen Gold-Partikel mit 6 nm Durchmesser bis zu 56 Farbstoffmoleküle platzieren. Wenn bei jedem Puls auf jedem bestrahlten Partikel alle von diesen Farbstoffmolekülen zersetzt werden sollten, würde das einem Umsatz von $8,04 \cdot 10^{12}$ Molekülen pro Puls bedeuten, was einer Stoffmenge von $1,34 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$ pro Puls und bei der typischen Bestrahlungsdauer von 3000 Pulsen einer Stoffmenge von $4,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ und einer Reaktionsgeschwindigkeit von $\ln(v)=2,18$ bei einem Bestrahlungsexperiment entspricht. Da sich bei einer Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in dem gesamten Küvettenvolumen etwa $1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ an Farbstoff befinden, würde dies ein Vielfaches des insgesamt möglichen Umsatzes bedeuten. Da bei den meisten Bestrahlungsexperimenten jedoch weitaus weniger Umsatz und geringere Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden konnten, scheint die so gemachte Abschätzung wenig plausibel. Dem entsprechend ist die Annahme einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche der Partikel, in dem Moment, in welchem die Zersetzungstemperatur der Moleküle erreicht ist, weniger realistisch. Im kalten Zustand an der Oberfläche der Partikel adsorbierte Moleküle können aufgrund der durch den Temperaturanstieg entstehenden konvektiven Strömungen oder durch die Bildung von expandierendem Gas wieder in großer Anzahl von der Oberfläche desorbieren und aus der geheizten Zone entfernt werden, bevor sie sich zersetzen können. Auch könnte in manchen Fällen ein Puls nicht ausreichen, um ein Farbstoffmolekül zu zersetzen, wenn es in einer besonders stabilen Konformation angeregt wird oder der Energieübertrag nur in geringem Maße erfolgt ist. Auch die Annahme, dass die Partikeloberfläche vor der Bestrahlung vollständig mit Farbstoffpartikeln besetzt ist, kann aufgrund mehrerer Gründe als nicht realistisch angesehen werden. In einer realen Lösung wird es immer andere Spezies (organische geladene Moleküle, gelöste Anionen/Kationen, geladene kleinere Partikel) geben, welche ebenfalls mit der Partikeloberfläche interagieren und an diese adsorbieren und damit Platz für weitere Farbstoffmoleküle einnehmen. In diesem Kontext ist es auch möglich, dass während eines Bestrahlungsexperiments entstandene Fragmente der Farbstoffe (oder auch der Ligandmoleküle) mit Affinität zur Partikeloberfläche wieder aus

der Lösung an die Partikeloberfläche resorbieren können und so Platz für weitere, nicht umgesetzte Farbstoffmoleküle belegen. Auch kann es während der Bestrahlung und der Farbstoffzerstörung zur Bildung von Spezies (beispielsweise stark mit Gold bindende Schwefel-Spezies) kommen, die dauerhaft an der Partikeloberfläche verbleiben und somit die freie Reaktionsoberfläche kontinuierlich verringern. Auch ist es möglich, dass nicht an jeder Position der Partikeloberfläche eine Adsorption oder Reaktion der Moleküle bei der Bestrahlung möglich ist. Es kann sein, dass sich die Moleküle aus sterischen Gründen nur an bestimmte Facetten der Kristalloberfläche der Partikel anlagern können oder die Zersetzungsreaktion eine bestimmte atomare Konfiguration der Kristalloberfläche benötigt, um erfolgreich abzulaufen. Auch könnte der Reaktionsmechanismus es erforderlich machen, dass mehr Platz an der Oberfläche für eine erfolgreiche Reaktion nötig ist, als der, welcher für ein Molekül angenommen wurde. Daher kann eine Reaktion wesentlich unwahrscheinlicher werden, wenn ein Großteil der Oberfläche schon mit anderen Molekülen besetzt ist und das reagierende Molekül sich nicht umlagern oder bewegen kann, weil es durch die anderen Moleküle sterisch an der Bewegung gehindert wird.

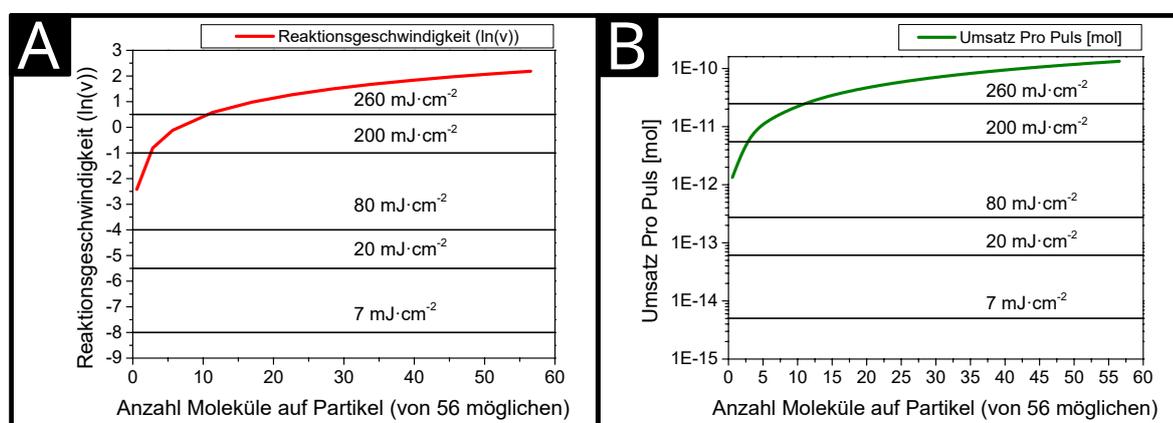


Abbildung 5.21: Anhand der Partikeloberfläche und der Fläche eines Farbstoffmoleküls gemachte theoretische Abschätzung von Reaktionsgeschwindigkeit (A) und Umsatz pro Puls (B). Die durchgezogenen horizontalen Linien in (A) repräsentieren die Reaktionsgeschwindigkeit, welche bei der entsprechenden angegebenen Laser-Energiedichte in den Experimenten mit Auramin und den 6 nm großen Gold-Partikeln ermittelt werden konnten. Entsprechend sind mit den Linien in (B) die anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell abgeschätzten Umsätze Pro Puls bei den jeweiligen Energiedichten angegeben.

Weiterhin bleibt durch die für die Stabilisierung der Partikel in kolloidaler Form nötige hochgradige Bedeckung der Partikeloberfläche mit Liganden weniger Platz direkt an der Oberfläche für Farbstoffmoleküle und es sollte von weniger Farbstoffmolekülen pro Partikel bei der Bestimmung des Umsatzes und der Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen werden. In Abb. 5.21 sind die Reaktionsgeschwindigkeit (A) und der Umsatz an Farbstoff pro Puls in Abhängigkeit der Besetzung der Gold-Partikeloberfläche aufgetragen. Zusätzlich finden sich in beiden Auftragsungen die bei der Verwendung von unterschiedlichen Laser-Energiedichten ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten beziehungsweise Umsätze pro Puls. Es zeigt sich, dass die beiden Größen für einen hohen Bedeckungsgrad deutlich über den bei sehr hohen Energiedichten ermittelten experimentellen Werten liegen. Erst ab einer Anzahl von etwa 10 Molekülen pro Partikel werden Werte erhalten, die den bei einer Energiedichte von über $260 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ermittelten Werten entsprechen. Bei weiterer Reduzierung der Molekülanzahl befinden sich die theoretisch ermittelten Werte zwar in dem oberen Bereich der experimentell ermittelten Werte, fallen aber noch deutlich zu hoch aus. Beispielsweise liegt die niedrigste theoretische Reaktionsgeschwindigkeit, die bei Annahme von nur einem Molekül pro Gold-Partikel ermittelt werden kann, bei etwa $\ln(v)=-2,5$. Es wurden jedoch auch deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeiten von $\ln(v)=-5,5$ bei einer Energiedichte von $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ experimentell bestimmt. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass, selbst wenn die Farbstoffmoleküle einen hohen Anteil der Partikeloberfläche besetzen und sich vor einem Puls dort befinden, eine Reaktion während oder nach dem Eintreffen des Pulses

nicht garantiert ist. Dennoch scheint die attraktive Wechselwirkung zwischen Partikeln und Farbstoffmolekülen einen wichtigen Faktor in Bezug auf den möglichen Umsatz darzustellen, da trotz der hier angenommenen Entfernung der kationischen Farbstoffmoleküle von der Partikeloberfläche deren Reaktionsraten über denen der anionischen liegen. Es ist am wahrscheinlichsten, dass sich die anionischen Farbstoffmoleküle durch die beim Heizen der Partikel entstehenden Strömungen noch weiter von der Partikeloberfläche entfernen als die kationischen Farbstoffmoleküle. Es ist des Weiteren auch möglich, dass die Reaktionsrate nicht nur von der Temperatur, welche die Farbstoffmoleküle erfahren, abhängig ist, sondern dass es einen bislang nicht bekannten mechanistischen begrenzenden Faktor bei der Zersetzung der Farbstoffmoleküle gibt. Es könnte sein, dass keine rein thermische Zersetzung stattfindet und dass ein Farbstoffmolekül in der Zeit, in der um ein Partikel eine hohe Temperatur herrscht, auf einen weiteren Reaktionspartner treffen muss, damit die Reaktion wirklich stattfinden kann. Da diese Zeiträume aufgrund der verwendeten Nanosekundenpulse sehr kurz sind, könnte ein solcher mechanistischer begrenzender Faktor große Auswirkungen auf die Reaktionsraten haben. Ebenfalls kann die zeitliche Phase nach Eintreffen des Pulses und Aufheizen der Partikeloberfläche, in der eine zur thermischen Zersetzung der Farbstoffmoleküle hinreichend hohe Temperatur herrscht, in vielen Fällen zu kurz sein und so die Reaktion nicht stattfinden. Daneben kann es auch sein, dass nicht so viele Partikel durch einen Laserpuls tatsächlich hoch genug geheizt werden wie angenommen. Die anzunehmende ungleichmäßige, im Querschnitt von innen nach außen hin abnehmende Intensität innerhalb des Laserstrahls, die nur durch einen Zylinder angenähert wurde, kann zum Beispiel dazu führen. Es könnte bei jedem Puls nur ein Anteil der Partikel mit der vollen angenommenen Energiedichte angeregt werden, was ein vollständiges Aufheizen aller Partikel und die Möglichkeit zur Zersetzung der Farbstoffmoleküle unwahrscheinlicher macht.

5.1.9 Einfluss der Partikel- und Farbstoffkonzentration auf die Umsatzrate

Um das Verhalten der vier unterschiedlichen Farbstoffe bei der Laserbestrahlung in Mischung mit den 6 nm großen Au-NP vergleichend zu untersuchen, wurden Bestrahlungen bei gleichbleibender Pulsanzahl, Energiedichte und Au-NP Konzentration, aber unterschiedlicher Farbstoffkonzentration durchgeführt. Die anhand der beschriebenen Methode ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind für jeden Farbstoff in Abhängigkeit von der jeweiligen Startkonzentration in Abb. 5.22 aufgetragen. Es ist eine eindeutige Abhängigkeit des Umsatzverhaltens der Farbstoffe von ihrer Molekül-Ladung auszumachen. Die Verläufe der Messwerte für die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Farbstoffe mit negativer Ladung (Yellow 2G und Tratrazin) zeigen kontinuierlich bei jeder Konzentration kleine Werte. Im Vergleich dazu nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei positiver Ladung der Moleküle bis zu einem Konzentrationswert von $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ drastisch zu und steigt danach langsam weiter bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration und nähert sich einem Sättigungswert an. Dieses Verhalten kann in Bezug auf die Gold-Partikel interpretiert werden, wenn in Betracht gezogen wird, dass die Partikel selbst eine in Lösung negativ geladene Oberfläche aufweisen, was durch die Zeta-Potential Messungen der Partikel (etwa -40 mV) unterstützt wird. Durch die negativ geladene Oberfläche der Au-NP werden die positiv geladenen Farbstoffmoleküle von der Oberfläche angezogen und dort adsorbiert. Dies hat zur Folge, dass die Farbstoffmoleküle effizienter durch die lasergeheizten Au-NP thermisch zersetzt werden können, da sie sich in nächster Nähe zu den heißen Partikeln befinden und die entstehende Wärme direkt an die Moleküle weitergegeben wird. Ist die Oberfläche der Partikel bis zum Maximum mit Farbstoffmolekülen besetzt, können bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration zusätzlich nur sich in der näheren Umgebung befindliche Moleküle zersetzt werden. Da anzunehmen ist, dass sich die am Partikel entstehende Wärmemenge auf das Lösungsmittel in Partikelnähe aufteilt

und nicht mehr fast ausschließlich auf die Farbstoffmoleküle übergeht, ist eine entsprechend geringer ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit nachvollziehbar.

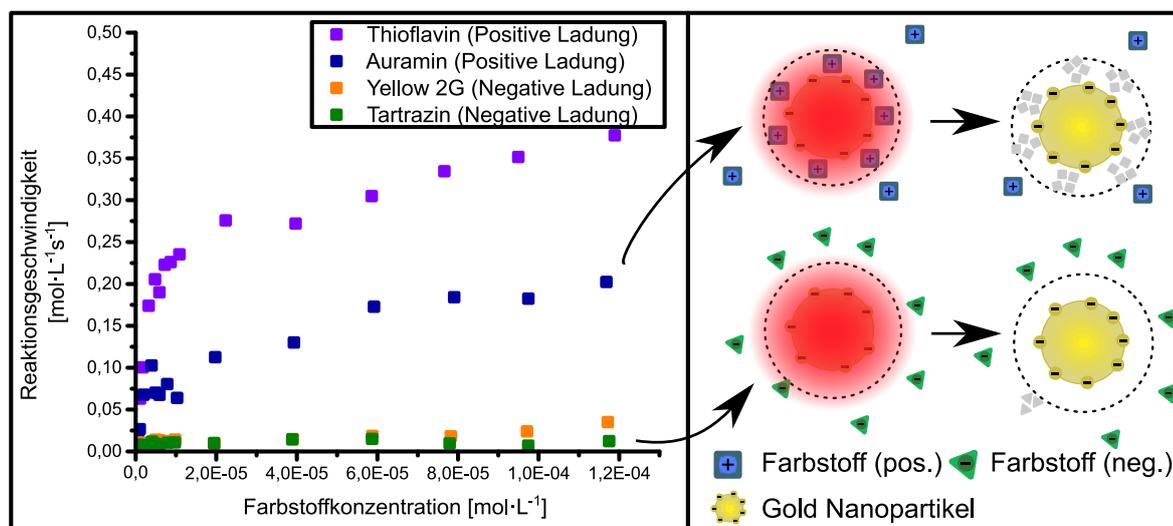


Abbildung 5.22: Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Farbstoffe in Bestrahlungsexperimenten mit den 6 nm großen Au-NP bei einer Energiedichte von $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 3000 Pulsen bei unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen. Die kationischen Farbstoffe zeigen durchgängig höhere Reaktionsraten als die anionischen und nähern sich mit steigender Konzentration einem Sättigungswert an, was auf einen oberflächenbezogenen Zersetzungsprozess schließen lässt.

Die Schlussfolgerung, dass die Farbstoffmoleküle in direkter Umgebung um die geheizten Partikel weniger effizient zersetzt werden können als direkt an der Partikeloberfläche, lässt sich beim Vergleich der positiv geladenen Farbstoffmoleküle mit den negativ geladenen ziehen. Da sich diese durch die entgegengesetzten Ladungen entstehenden repulsiven Wechselwirkungen nicht direkt auf der Oberfläche der Partikel befinden können, werden diese Moleküle auch in geringerem Maße aufgeheizt und zersetzt, was sich in einer generell niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den positiv geladenen Molekülen niederschlägt. Weitere Versuche mit den positiv geladenen Farbstoffmolekülen und den 6 nm großen Au-NP sind in Abb. 5.23 und Abb. 5.24 dargestellt. Bei beiden positiv geladenen Farbstoffen wurde einerseits zusätzlich zur Farbstoffkonzentration die Au-NP-Konzentration variiert und andererseits die Konzentrationsreihe mit unterschiedlicher Laser-Energiedichte bestrahlt. Bei Variation der Laser-Energiedichte, zeigt sich bei beiden Farbstoffen wieder ein ähnlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Farbstoffkonzentration. Nach einem drastischen Anstieg bei geringen Farbstoffkonzentrationen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen nur noch langsam an. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Laser-Energiedichte stets etwas höher als bei geringerer Energiedichte. Der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei geringerer Energiedichte wird jedoch mit steigender Konzentration immer größer, sodass sich beide Verläufe an einen ähnlichen Sättigungswert annähern. Dies ist zu erwarten, da sich die Anzahl an maximalen Reaktionsplätzen auf der Partikeloberfläche durch die Änderung der Laser-Energiedichte zunächst nicht ändern sollte, wenn ausgeschlossen wird, dass sich die Partikel nicht verändern (Verlust von Liganden, Formänderung). Die Änderung der Morphologie der Partikel durch den Verlust von Liganden oder durch Schmelzen oder Sieden induzierte Form- oder Größenänderungen können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Dies wird im weiteren Verlauf anhand anderer Experimente diskutiert. Daher ist davon auszugehen, dass der letztendliche Sättigungswert an maximalen Reaktionsplätzen im System während der Bestrahlung maßgeblich beeinflusst wird. Bei der Verdoppelung der Partikelkonzentration im bestrahlten System ist allerdings bei beiden positiv geladenen Farbstoffen für höhere Farbstoffkonzentrationen eine annähernde Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeiten festzustellen. Diese bleibt über den gesamten Messbereich erhalten, was ein eindeutiger Hinweis für eine starke Interaktion

der Farbstoffmoleküle mit der Partikeloberfläche und eine dominierende Oberflächenabhängigkeit der Zersetzungreaktion ist.

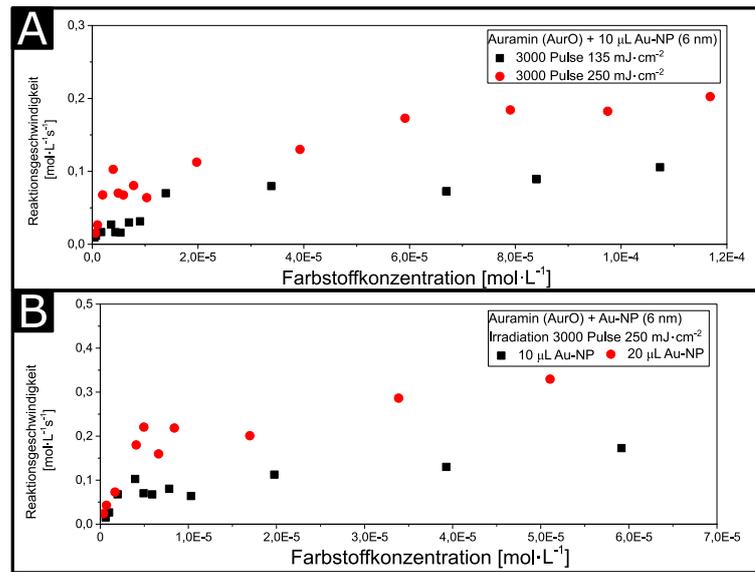


Abbildung 5.23: (A): Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlicher Farbstoffkonzentration in Experimenten mit den 6 nm großen Au-NP und Auramin bei $135 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 3000 Pulsen (B): Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlicher Farbstoffkonzentration (Auramin) bei einfacher und doppelter Au-NP-Konzentration (6 nm) nach Bestrahlung mit $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 3000 Pulsen. Die Reaktionsraten erhöhen sich bei Erhöhung der Laser Energiedichte, da die Reaktionstemperatur erhöht wird. Bei Verdopplung der Nanopartikelmenge wird auch die aktive Oberfläche verdoppelt und die Reaktionsraten werden ebenfalls erhöht.

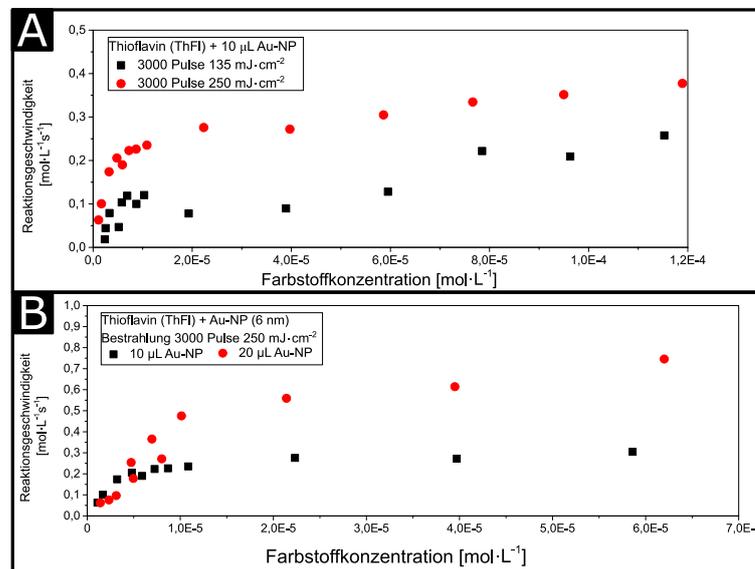


Abbildung 5.24: (A): Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlicher Farbstoffkonzentration in Experimenten mit den 6 nm großen Au-NP und Thioflavin bei $135 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 3000 Pulsen (B): Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlicher Farbstoffkonzentration (Thioflavin) bei einfacher und doppelter Au-NP-Konzentration (6 nm) nach Bestrahlung mit $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 3000 Pulsen. Es können die gleichen Effekte beobachtet werden wie bei der Verwendung von Auramin.

5.1.10 Einfluss der Puls-Anzahl auf die Farbstoff-Umsetzung

Um die Langzeitstabilität der Partikel während der Bestrahlung und die maximal mögliche Anwendungsdauer dieser als Heizelemente bei der Farbstoffzersetzung ansatzweise zu untersuchen, wurde eine Probe der 6 nm großen Au-NP mit im Vergleich zu den restlichen gemachten Experimenten überdurchschnittlich viel Farbstoff (Thioflavin in diesem Fall) gemischt und mit etwas mehr als 50.000 Pulsen bei einer hohen Energiedichte bestrahlt. Während des Experiments wurde nach definierten Pulsintervallen die Bestrahlung pausiert und ein UV-Vis Spektrum der Mischung aufgenommen. Die Spektren sind in Abb. 5.25B dargestellt. Anhand der Spektren wurde die Extinktion des Farbstoffes in der Mischung am entsprechenden Peak-Maximum in Abhängigkeit der Pulsanzahl aufgetragen (Abb. 5.25A).

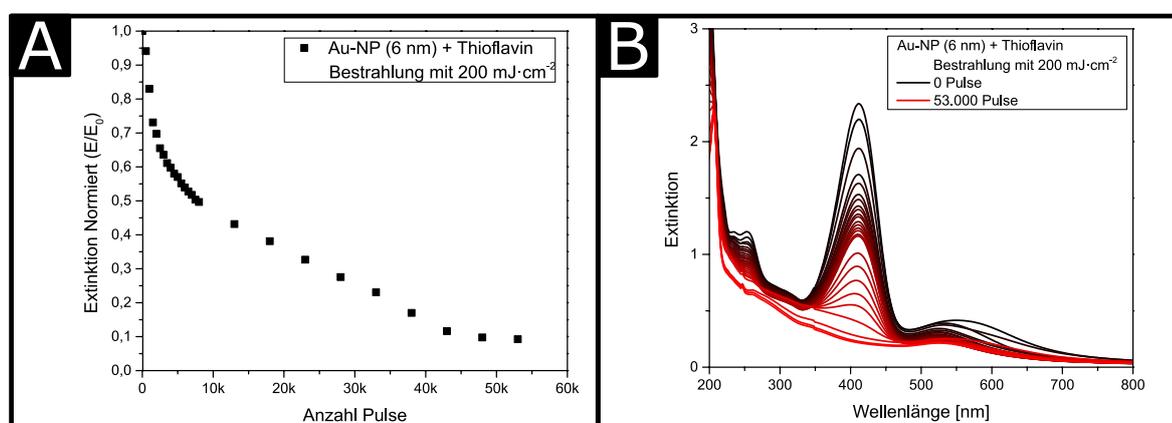


Abbildung 5.25: (A): Spektren einer Mischung aus Thioflavin und Au-NP (6 nm), bestrahlt mit 53.000 Pulsen in mehreren Schritten bei $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. (B): Auftragung aus den in (A) gezeigten Spektren entnommene Abnahme des Thioflavin-Peaks mit zunehmender Pulsanzahl. Die Veränderung der Extinktionsabnahme weist auf eine mögliche Blockierung der aktivierten Oberfläche der Gold-Partikel oder eine veränderte Morphologie der Partikel hinweisen.

Anhand dieser Auftragung lässt sich erkennen, dass auch nach einer Pulsanzahl von mehr als 50.000 Pulsen immer noch eine Abnahme der Extinktion des Farbstoff-Peaks beobachtet werden kann. Allerdings ist auch zu sehen, dass sich die Abnahme mit steigender Pulsanzahl wesentlich verlangsamt und nach 10.000 Pulsen eine andere Steigung aufweist. Es lässt sich zusätzlich in Bezug auf die Plasmonenbande der Au-NP beobachten, dass die bathochrome Verschiebung nach etwa 10.000 bis 20.000 Pulsen zurückgegangen ist und kontinuierlich bei der typischen Wellenlänge von etwa 530 nm verbleibt. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die bereits beschriebene durch den Farbstoff geförderte Agglomeration der Partikel nicht mehr im hohen Maße stattfindet. Dadurch werden wahrscheinlich pro Puls weniger Farbstoffmoleküle an größeren länger aufgeheizten Agglomeraten zersetzt. Zusätzlich wird es durch die hier schon stark gesunkene Farbstoffkonzentration pro Puls unwahrscheinlicher, dass die Farbstoffmoleküle an der Oberfläche der nicht mehr aggregierten Partikel adsorbieren, was den Umsatz pro Puls zusätzlich verringert. Ein weiterer, damit zusammenhängender Grund könnte eine für klassische Katalysatoren typische Blockierung von Reaktionsplätzen durch Reaktionsprodukte oder Nebenprodukte sein, die in diesem Zusammenhang auch als Vergiftung bezeichnet wird.^[90–92] In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Abnahme des Farbstoff-Peaks über die Dauer von 3000 Pulsen beobachtet, wobei dies für unterschiedlich hohe Farbstoff-Startkonzentrationen gemacht wurde.

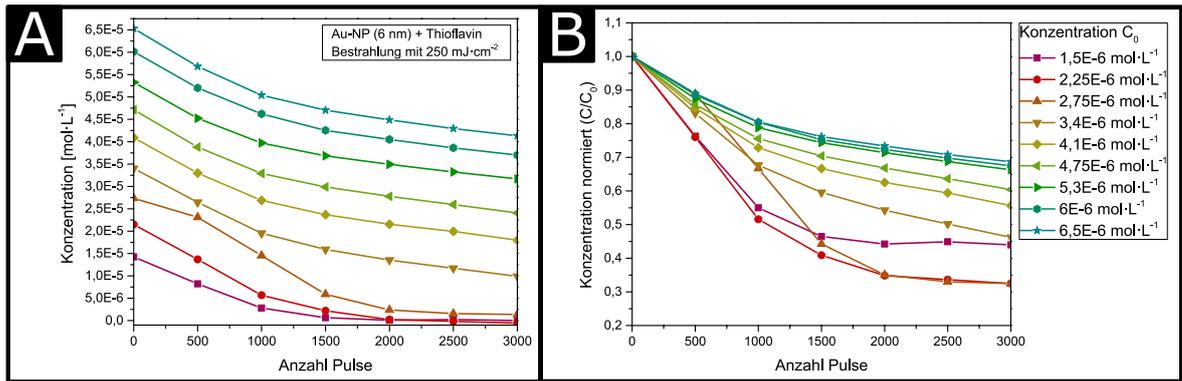


Abbildung 5.26: (A): Auftragung der Abnahme der Thioflavin-Konzentration (bestimmt aus der Extinktion des Farbstoff-Peaks der UV-Vis Spektren) mit steigender Puls-Anzahl bei unterschiedlichen Startkonzentrationen. (B): Auf die jeweilige Startkonzentration normierte Abnahme der Thioflavin Konzentration der in (A) gezeigten werte der Bestrahlungsexperimente mit 6 nm großen Gold-Partikeln bei $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die stetige Annäherung des Konzentrationsverlaufs an einen linearen Verlauf deutet auf eine Reaktionsordnung von Null und einen oberflächendominierten Zersetzungsprozess bei diesen Konzentrationen hin.

Der Konzentrationsverlauf der Proben ist in Abb. 5.26A und B (in normierter Darstellung) aufgetragen. Bei Betrachtung der Rohdaten in Abb. 5.26A ergibt sich bei jeder Konzentration ein zunächst ähnlich aussehender abklingender Verlauf der Farbstoffkonzentration. Nach der Normierung der Messdaten auf die jeweilige Startkonzentration ergeben sich gut sichtbare Unterschiede. Der zeitliche Konzentrationsverlauf hat bei geringerer Startkonzentration ein stärker ausgeprägtes exponentiell abklingendes Profil als bei höherer Startkonzentration. Dort hat der Konzentrationsverlauf ein zunehmend linear verlaufendes Profil. Dies ist ein weiterer Hinweis für die starke Interaktion zwischen den positiv geladenen Farbstoffmolekülen und der negativ geladenen Partikeloberfläche und der daraus folgenden, einer Enzym-Substrat-ähnlichen, oberflächenbezogenen Reaktionskinetik. Bei geringer Farbstoffkonzentration ist die Besetzung der freien Reaktionsplätze an der Partikeloberfläche noch so moderat ausgeprägt, dass die Kinetik erster Ordnung des Farbstoffumsatzes überwiegt und sich die exponentiell verlaufenden Konzentrations-Zeit Profile ergeben. Bei steigender Konzentration des Substrates, beziehungsweise des Farbstoffes sind die möglichen Reaktionsplätze an der Partikeloberfläche zunehmend besetzt und die Reaktionskinetik nähert sich (pseudo-)nullter Ordnung an, was sich in den zunehmend linear werdenden Konzentrationsverläufen widerspiegelt.

5.1.11 Einfluss der Laser-Energiedichte

Neben der Haltbarkeit der Au-NP als Heizelemente über lange Bestrahlungszeiträume spielt bei der Untersuchung des Au-NP-Farbstoff Systems unter Laserbestrahlung auch die Energiedichte der Laserpulse eine zentrale Rolle. Die Untersuchung der maximal möglichen Energiedichte ist entscheidend für die Haltbarkeit der Heizelemente und zusätzlich für die Anwendbarkeit der Methode interessant. Abhängig davon, wie hoch die maximale Energiedichte sein kann, ohne dass die Partikel maßgeblich zerstört oder in ihrer Wirksamkeit verändert werden, ergeben sich unterschiedliche Anwendbarkeitsbereiche, da sich mit der Energiedichte theoretisch auch die möglichen erreichbaren Temperaturen an der Partikeloberfläche verändern. Eine mögliche Methode zur Abschätzung dieser maximal erreichbaren Temperaturen soll hier in späteren Kapiteln ebenfalls diskutiert werden. Dass die Variation der Laser-Energiedichte einen eindeutigen Einfluss auf die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente hat, ist bereits ohne eine weitere Messung an der Färbung der Lösungen in den bestrahlten Küvetten zu erkennen. In Abb. 5.27 sind Fotos von Küvetten mit den Mischungen aus Partikeln und Farbstoff (Auramin) vor und nach der Bestrahlung gezeigt.

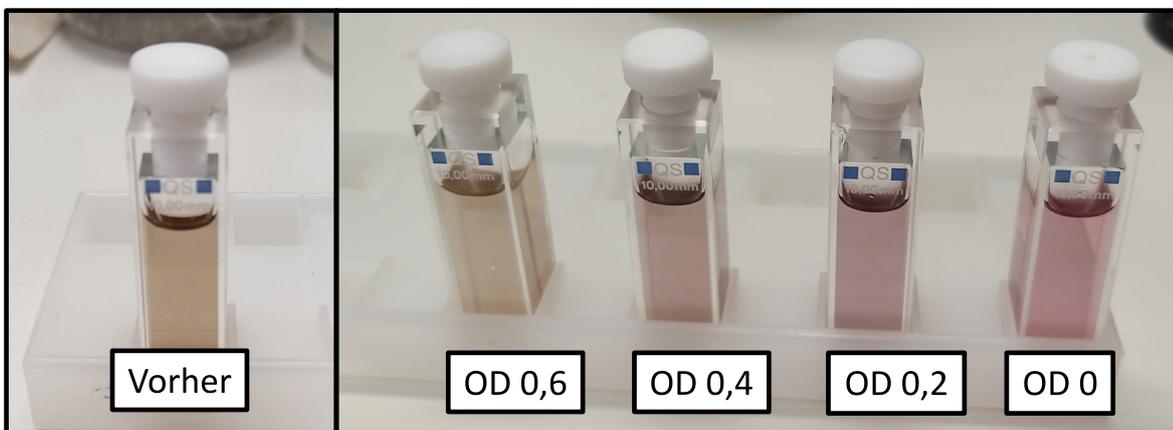


Abbildung 5.27: Fotos von Küvetten mit Au-NP und Auramin Mischungen vor und nach Bestrahlung mit 1000 Pulsen bei $60 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (OD 0,6), $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (OD 0,4), $160 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (OD 0,2) und $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (OD 0). Vor der Bestrahlung ergibt sich die Farbe der Lösung aus der Extinktion des Farbstoffes und der Partikel. Mit steigender Laser Energiedichte wird mehr Farbstoff zersetzt und der farbliche Anteil der Gold-Partikel überwiegt.

Vor der Bestrahlung hat die Lösung eine sich aus der rötlichen Färbung der Partikel und der gelben Farbe des Farbstoffes ergebene bräunliche Farbe. Mit steigender Energiedichte lässt der Gelbton des Farbstoffes in den bestrahlten Lösungen deutlich nach, sodass sich bei der höchsten hier ausgetesteten Energiedichte wieder eine für die Au-NP typische rubinrote Färbung ergibt. Dies zeigt deutlich, dass in dieser Lösung nur noch sehr wenig Farbstoff vorhanden sein kann. Die anhand der Fotos gemachten Beobachtungen bestätigen sich bei Betrachtung der UV-Vis Spektren derselben Lösungen. Die identisch präparierten Lösungen weisen ebenso kaum unterscheidbare Spektren vor der Bestrahlung auf (Abb. 5.28A). Nach der Bestrahlung (Abb. 5.28B) weisen die Spektren die für die Bestrahlungsexperimente typischen Veränderungen des Farbstoffpeaks und der Plasmonenbande auf. Eine mit der Erhöhung der Energiedichte immer stärker werdende Abnahme des Farbstoffpeaks und die Verschiebung der Plasmonenbande sind zu erkennen. Zusätzlich zur Aufnahme der Spektren vor und nach der Bestrahlung wurde bei dieser Versuchsreihe mithilfe eines Energie-Meters auch die Energie jedes Laserpulses, nachdem dieser die Küvette mit der Partikel-Farbstoff Mischung passiert hat, erfasst. Die zu den Bestrahlungen gehörenden Messdaten der Pulsenergie sind in Abb. 5.28 in Abhängigkeit der Pulsanzahl aufgetragen. Abhängig von der verwendeten Energiedichte konnten unterschiedliche Verläufe der beim Energiemeter ankommenden Energie der Laserpulse aufgezeichnet werden. Da die Wellen-

länge der Laserstrahlung 532 nm beträgt, lässt sich eine Veränderung der aufgezeichneten Pulsenergie als Veränderung der Extinktion der bestrahlten Probe bei dieser Wellenlänge interpretieren.

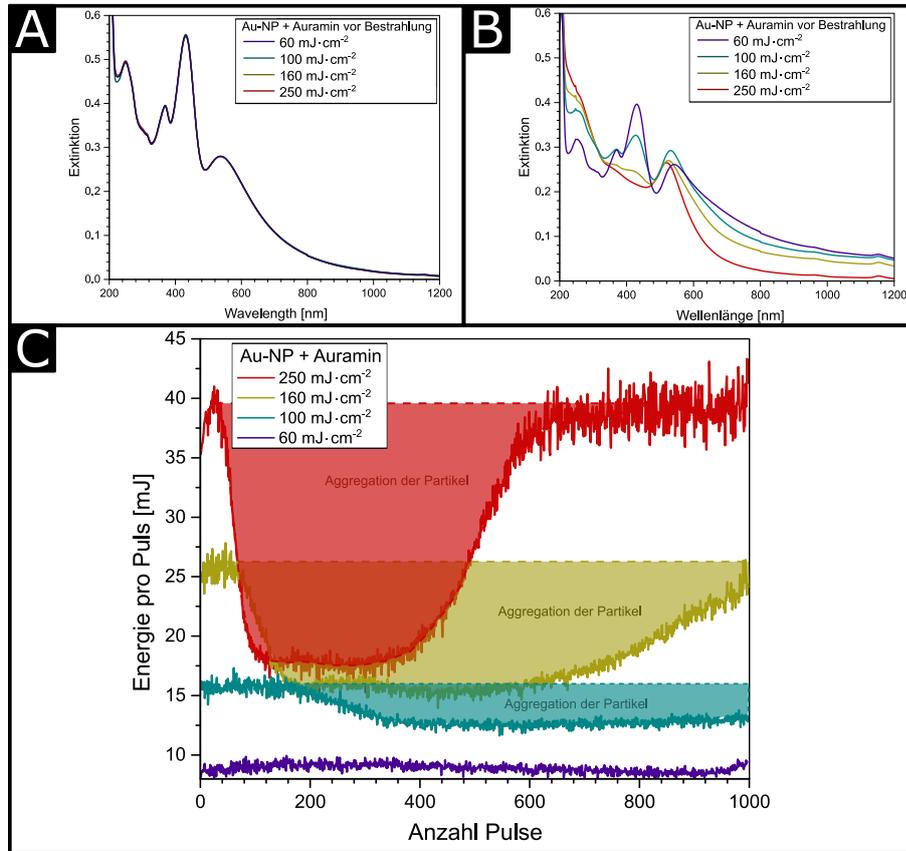


Abbildung 5.28: (A): Spektren von Au-NP (6nm) und Auramin Mischungen vor Bestrahlung bei unterschiedlicher Laser-Energiedichte. (B): Spektren der in (A) Mischungen nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Laser-Energiedichte mit 1000 Pulsen. (C): Verlauf der Energie der Laserpulse am Energie-Meter hinter der bestrahlten Küvette während der Bestrahlungsexperimente. Eine Abnahme der gemessenen Energie weist auf zusätzliche Extinktion und Agglomeration der Partikel in dieser Phase der Bestrahlung hin.

Die Veränderung der Pulsenergie ist einleuchtend, wenn die Veränderung der Plasmonenbande in den UV-Vis-Spektren der bestrahlten Proben berücksichtigt wird. Der Verlauf der Messwerte der beiden höheren Energiedichten ($160 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) lässt sich analog zu den bereits diskutierten Veränderungen der Plasmonenbande mit der Pulsanzahl erläutern. Zu Beginn der Bestrahlungen nimmt die Energie der Pulse rapide ab, was mit der Verschiebung der Plasmonenbande und entsprechender Erhöhung der Extinktion in diesem Wellenlängenbereich und der Bildung von Partikelagglomeraten, welche aufgrund ihrer Größe deutlich stärker absorbieren, in Verbindung zu bringen ist. Nach der Bildung der Agglomerate, bleiben diese in diesen Experimenten für mehrere hundert Pulse bestehen und es wird Farbstoff mit hoher Reaktionsrate umgesetzt. Anschließend beginnt die Energie der Pulse wieder anzusteigen, was der Rückläufigkeit der Veränderung der Plasmonenbande in den UV-Vis Spektren entspricht. Hier ist erkennbar, dass diese Rückläufigkeit bei Verwendung einer geringeren Energiedichte langsamer vonstatten geht, was ein Hinweis für eine weniger effiziente Farbstoff-Umwandlung und der damit einhergehenden langsameren Rückbildung der Partikelagglomerate ist. Um die durch die Laserbestrahlung verursachten Veränderungen an den als Heizelemente verwendeten Au-NP genauer zu untersuchen, wurden Proben der 6 nm großen Au-NP zunächst ohne Zugabe von Farbstoff bei unterschiedlichen Laser-Energiedichten und unterschiedlicher Pulsanzahl bestrahlt. Zur Charakterisierung wurden TEM-Aufnahmen der Proben angefertigt und mithilfe der Aufnahmen und DLS-Messungen Größenverteilungen angefertigt. In Abb. 5.29 sind die

TEM-Bilder und Größenverteilungen der unbestrahlten Partikel (A) und der bei geringen Energiedichten mit 60.000 Pulsen bestrahlten Partikel dargestellt. Die TEM Aufnahme der unbestrahlten Partikel wirft ein generelles Problem bei der TEM-Charakterisierung der Partikelproben auf. Bei Aufnahmen einer Partikelprobe sind sehr kleine Objekte neben den erwarteten Gold-Partikeln erkennbar, die als sehr kleine Gold-Partikel interpretiert werden können. Das Auftreten dieser kleinen Partikel auf den TEM Aufnahmen ist nicht kontrolliert vorhersehbar und auch nicht in den Quellen der verwendeten Synthese dokumentiert. Auch sind keine Methoden bekannt, welche die Entstehung dieser kleinen Partikel verhindern oder reduzieren.

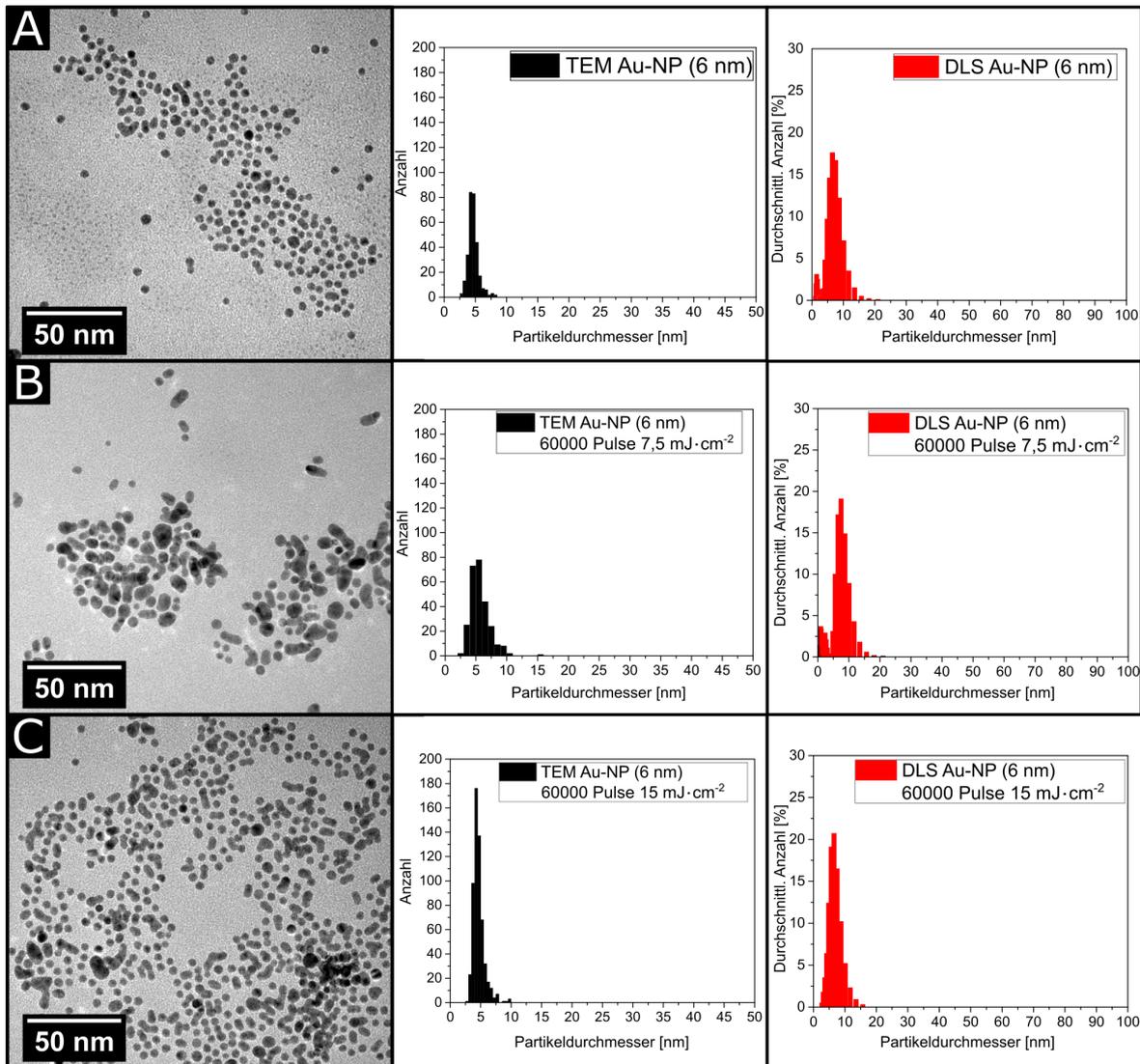


Abbildung 5.29: TEM-Bilder und Größenverteilungen von 6 nm großen Au-NP in wässriger Phase nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Energiedichte und Pulsanzahl (A): Au-NP ohne Bestrahlung (B): Nach Bestrahlung mit 60.000 Pulsen bei 7,5 mJ·cm⁻² (C): mit 60.000 Pulsen bei 15 mJ·cm⁻². In den Proben der unbestrahlten Partikel sind sehr kleine Partikel vorhanden, die während der Synthese entstanden sein können. Bei Bestrahlung mit geringen Energiedichten fallen kaum morphologische Unterschiede zwischen den Proben auf.

Dies macht die Interpretation der Änderung der Partikelmorphologie allein anhand der TEM-Bilder ungenau. Werden abgesehen von dieser Problematik die TEM-Aufnahmen und Größenverteilungen der nicht bestrahlten und der mit geringen Energiedichten bis zu 15 mJ·cm⁻² verglichen, fallen kaum Unterschiede auf. Das Vorhandensein von leicht größeren Partikeln als 6 nm und nicht sphärischen Multimeren lässt sich auch hier nicht auf den Einfluss der Laserstrahlung zurückführen, da diese

bereits in der unbestrahlten Probe aufzufinden sind und durch die Präparation der TEM-Proben und die Aufnahme der Bilder entstanden sein können. Die kaum veränderten Größenverteilungen der reinen Partikel spiegelt sich dagegen in der Beobachtung wider, dass auch in den UV-Vis-Spektren so gut wie keine Veränderung erkennbar ist, was Hinweise dafür sind, dass die Partikel bei geringen Energiedichten über den Bestrahlungszeitraum kolloidal stabil bleiben. Wird die Energiedichte weiter graduell erhöht, bis ein Wert von $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht ist, lassen sich die in Abb. 5.30 gezeigten TEM-Bilder und Größenverteilungen der Bestrahlungen mit 3000 Pulsen ermitteln. Auch hier zeigen sich sogar bei der höchsten Energiedichte kaum Unterschiede zu den mit geringen Energiedichten erhaltenen Charakterisierungen. Es sind weiterhin etwa 6 nm große Einzelpartikel und Multimere wie vor der Bestrahlungen auf den TEM-Aufnahmen erkennbar.

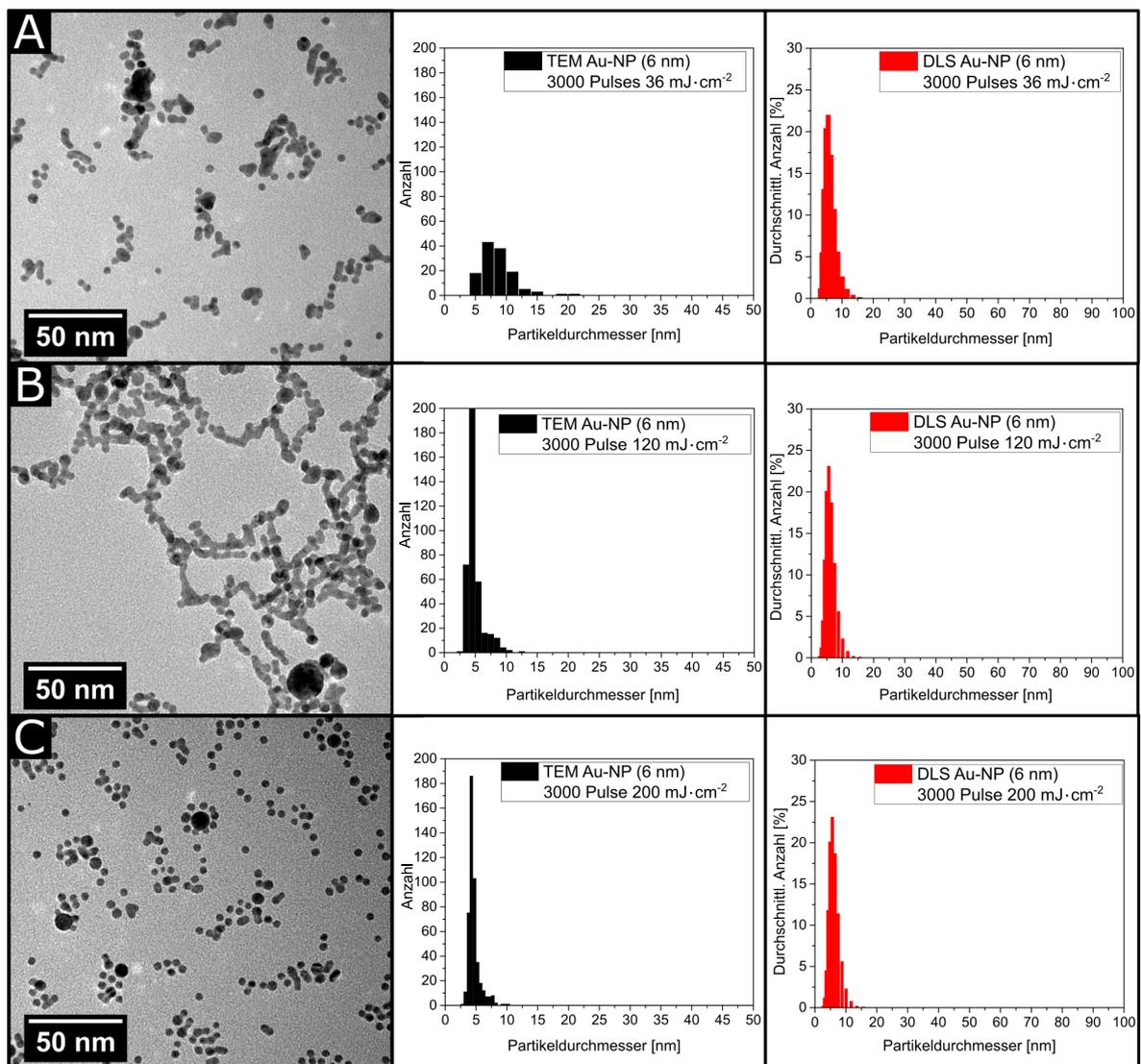


Abbildung 5.30: TEM-Bilder und Größenverteilungen von 6 nm großen Au-NP in wässriger Phase nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Energiedichte und Pulsanzahl (A): Au-NP nach Bestrahlung mit 3.000 Pulsen bei $36 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (B): Nach Bestrahlung mit 3000 Pulsen bei $120 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (C): mit 3000 Pulsen bei $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bei höheren Energiedichten zeigen sich ab $120 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ auffallend runde Partikel, die durch die Laserbestrahlung geschmolzen wurden und in sphärischer Form erstarrt sind. Andere mit der Laserbestrahlung korrelierbare Morphologieänderungen lassen sich nur schwierig ausmachen.

Allerdings fällt bei den Abbildungen der Bestrahlungen mit über $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf, dass vereinzelt etwas größere auffallend runde sphärische Partikel zu finden sind, die vor der Bestrahlung nicht vorhanden waren. Dies spricht dafür, dass sich bei diesen Energiedichten etwas größere Multimere mithilfe der

Laserstrahlung schmelzen lassen und dass die geschmolzenen Partikel in sphärischer Form erstarren. Neben der Bestrahlung der reinen Au-NP als Referenzsystem wurden weitere Experimente mit den Partikeln unter Zugabe von Farbstoff für die beiden positiv geladenen Farbstoffe unter Verwendung eines breiten Spektrums an Energiedichten bei gleichbleibender Farbstoff- und Partikelkonzentration durchgeführt. Beispielhaft sind die bei diesen Experimenten gemessenen UV-Vis-Spektren vor und nach der Bestrahlung in Abb. 5.31 für Thioflavin und in Abb. 5.32 für Auramin dargestellt. Mit Thioflavin wurden hier lediglich Experimente mit relativ hohen Energiedichten zwischen $90 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ durchgeführt.

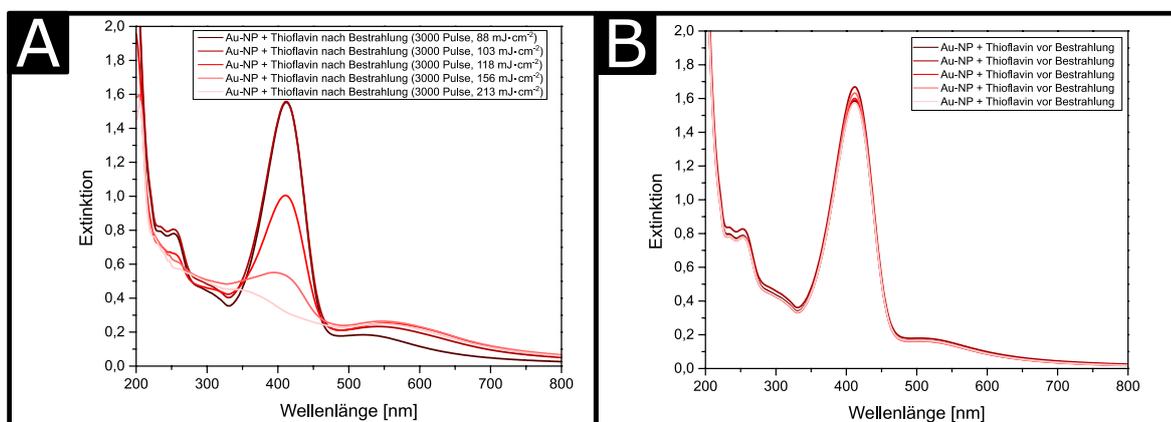


Abbildung 5.31: (A): Spektren von Au-NP-Thioflavin-Mischungen nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Laser Energiedichten. (B): Spektren der in (A) gezeigten Mischungen vor der Bestrahlung. In den vor der Bestrahlung nahezu identischen Spektren der Mischungen nimmt die Bande des Farbstoffes bei gleicher Pulsanzahl abhängig von der Energiedichte unterschiedlich stark ab. Die Plasmonenbande verschiebt und verbreitert sich bei allen Spektren nach der Bestrahlung.

Bei der Verwendung beider Farbstoffe zeigen sich die für die Experimente typischen Veränderungen in den Spektren. Es sind Pulsanzahl- und Energiedichte-abhängige Abnahme des Farbstoff-Peaks und die Verschiebung und Verbreiterung der Plasmonenbande der Au-NP bei jedem Experiment zu erkennen. Beim Vergleich der Experimente mit Auramin mit einer Pulsanzahl von 3.000 und 15.000 Pulsen fallen die letztendlichen Unterschiede in den Spektren trotz der unterschiedlichen Energiedichten relativ ähnlich aus. Dies bedeutet, dass sich ein bei niedriger Energiedichte geringerer Umsatz durch eine längere Bestrahlungsdauer bzw. eine höhere Pulsanzahl ausgleichen lässt, was die Beobachtungen zum Verhalten bei unterschiedlich hoher Pulsanzahl bestätigt. Die Spektren der Experimente bei geringen Energiedichten hingegen zeigen trotz der sehr hohen Pulsanzahl nur sehr geringe Unterschiede. Hierin liegt auch der Grund, warum Experimente mit so unterschiedlicher Pulsanzahl durchgeführt wurden. Es ist aufgrund der bei geringer Pulsanzahl und geringer Energiedichte nicht messbaren Veränderung der Spektren nötig, die Pulsanzahl zu erhöhen, um bei gleichbleibender Farbstoffkonzentration überhaupt eine Veränderung messen zu können.

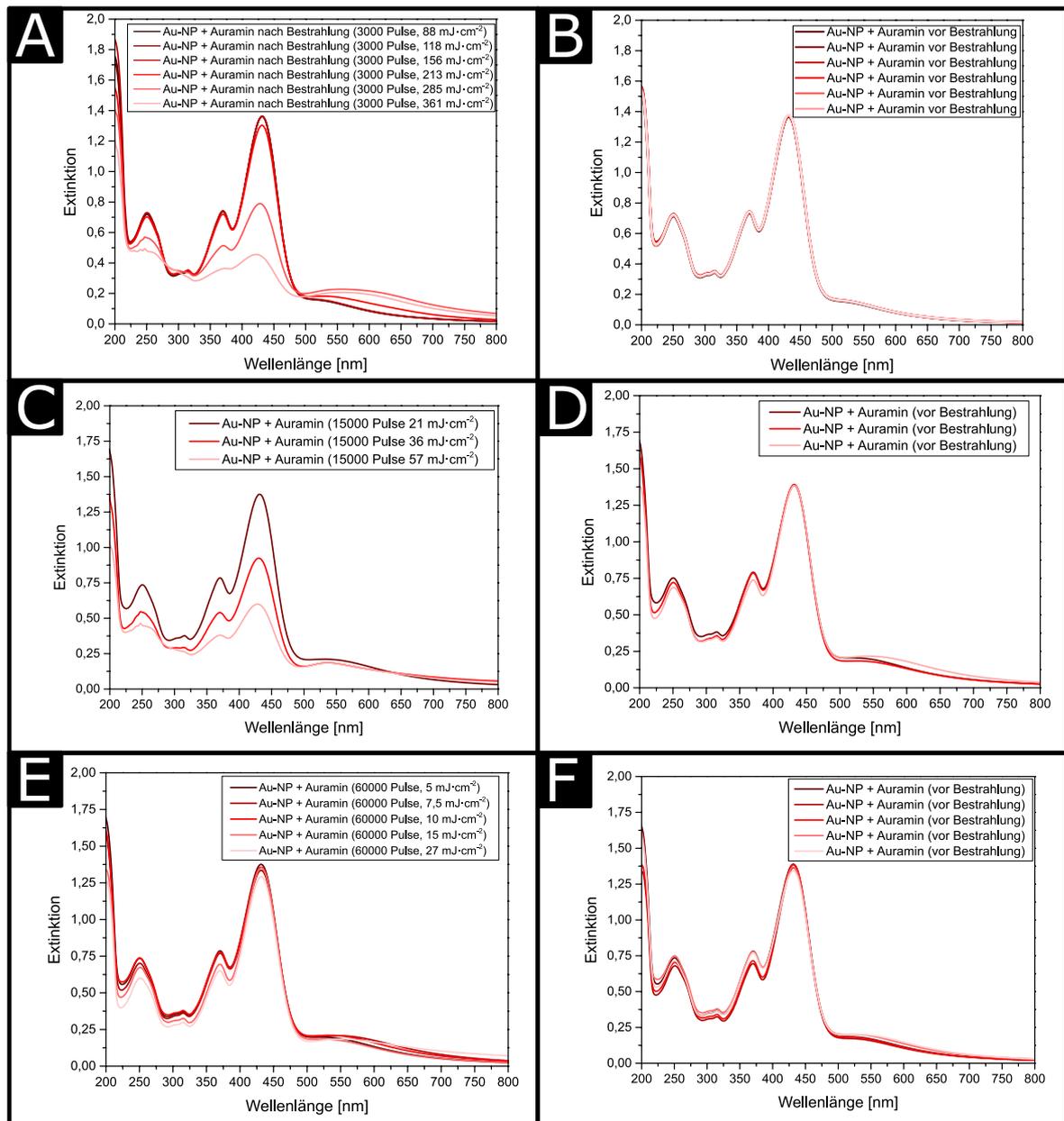


Abbildung 5.32: Spektren von Au-NP-Auramin-Mischungen nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Laser Energiedichten und unterschiedlicher Pulsanzahl vor (rechts) und nach der Bestrahlung (links). **(A und B):** Bestrahlungen mit 3000 Pulsen bei hohen Energiedichten, 15.000 Pulsen mit mittleren Energiedichten **(C und D)** und 60.000 Pulsen bei geringen Energiedichten. In den vor der Bestrahlung nahezu identischen Spektren der Mischungen nimmt die Bande des Farbstoffes bei gleicher Pulsanzahl abhängig von der Energiedichte unterschiedlich stark ab. Die Plasmonenbande verschiebt und verbreitert sich bei allen Spektren nach der Bestrahlung.

In Abb. 5.33 sind die TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen der zu den zuvor besprochenen Partikel-Farbstoff-Mischungen ohne Bestrahlung und nach Bestrahlung mit niedriger Energiedichte gezeigt. Hier fallen in Bezug auf die Partikelmorphologie zunächst keine wesentlichen Morphologieunterschiede im Vergleich zu den ohne Farbstoff untersuchten Partikeln auf. Entsprechend bewegen sich die anhand der TEM-Aufnahmen erstellten Größenverteilungen in einem ähnlichen Bereich zwischen 6 und 10 nm. Die DLS-Daten hingegen spiegeln die in den UV-Vis-Spektren durchgängig beobachtete Verschiebung der Plasmonenbande der Partikel wider und zeigen die Anwesenheit von größeren Agglomeraten. Hier ist des weiteren hervorzuheben, dass bereits die DLS-Größenverteilung der unbestrahlten Partikel-Farbstoff Mischung überdurchschnittlich größer ist als die der Partikel ohne zugegebenen

Farbstoff. Dies weist darauf hin, dass die Agglomeration dieser Partikel in geringem Maße bereits ohne den Einfluss der Laserbestrahlung durch die Zugabe des Farbstoffes induziert wird. Die starke Agglomeration der Partikel in Lösung ohne erkennbare starke Änderung der Partikelmorphologie ist ein Hinweis auf starke Veränderungen an der Oberfläche der Partikel. Durch die Laserstrahlung und das Aufheizen der Partikel ist ein Verlust oder eine Veränderung der stabilisierenden Ligandmoleküle möglich.^[93] Durch diese Veränderung der Oberfläche der Partikel könnte die Adsorption der positiv geladenen Farbstoffmoleküle immens verstärkt werden. Dadurch könnte es dazu kommen, dass mehrere Partikelspezies mit unterschiedlichen Oberflächenladungen in der Lösung vorhanden sind und diese aufgrund ihrer gegensätzlichen Ladungen Agglomerate bilden. So kann es im Extremfall sein, dass ein geringer Anteil an Gold-Partikeln durch die Bestrahlung fast die komplette Hülle aus Liganden verliert und deren Oberfläche komplett mit positiv geladenen Farbstoffmolekülen besetzt werden kann und dies die Gesamtladung des Partikels positiv machen könnte. Dadurch würden sich die anderen weiterhin negativ geladenen Partikel an solche Partikel anlagern und sich Agglomerate bilden.

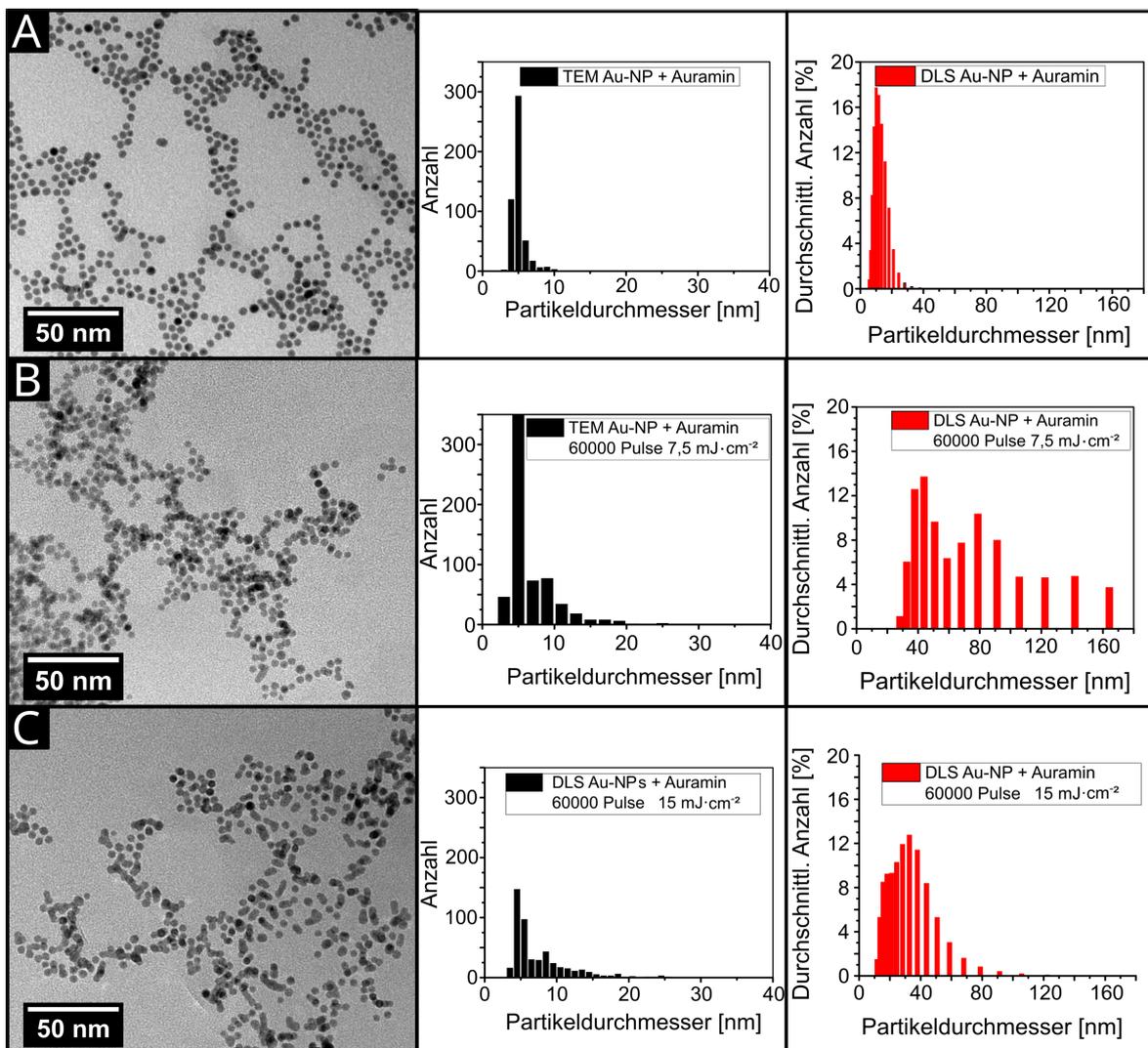


Abbildung 5.33: TEM Aufnahmen und Größenverteilungen der 6 nm großen Au-NP gemischt mit Auramin (A): Ohne Bestrahlung (B): Nach Bestrahlung mit 60.000 Pulsen bei $7,5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. (C): Nach Bestrahlung mit 60.000 Pulsen bei $15 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ähnliche TEM-Größenverteilungen zeigen keine morphologischen Veränderungen der Gold-Partikel durch die Bestrahlung. Starke Veränderungen der DLS-Größenverteilungen zeigen, dass die Partikel durch die Bestrahlung agglomerieren.

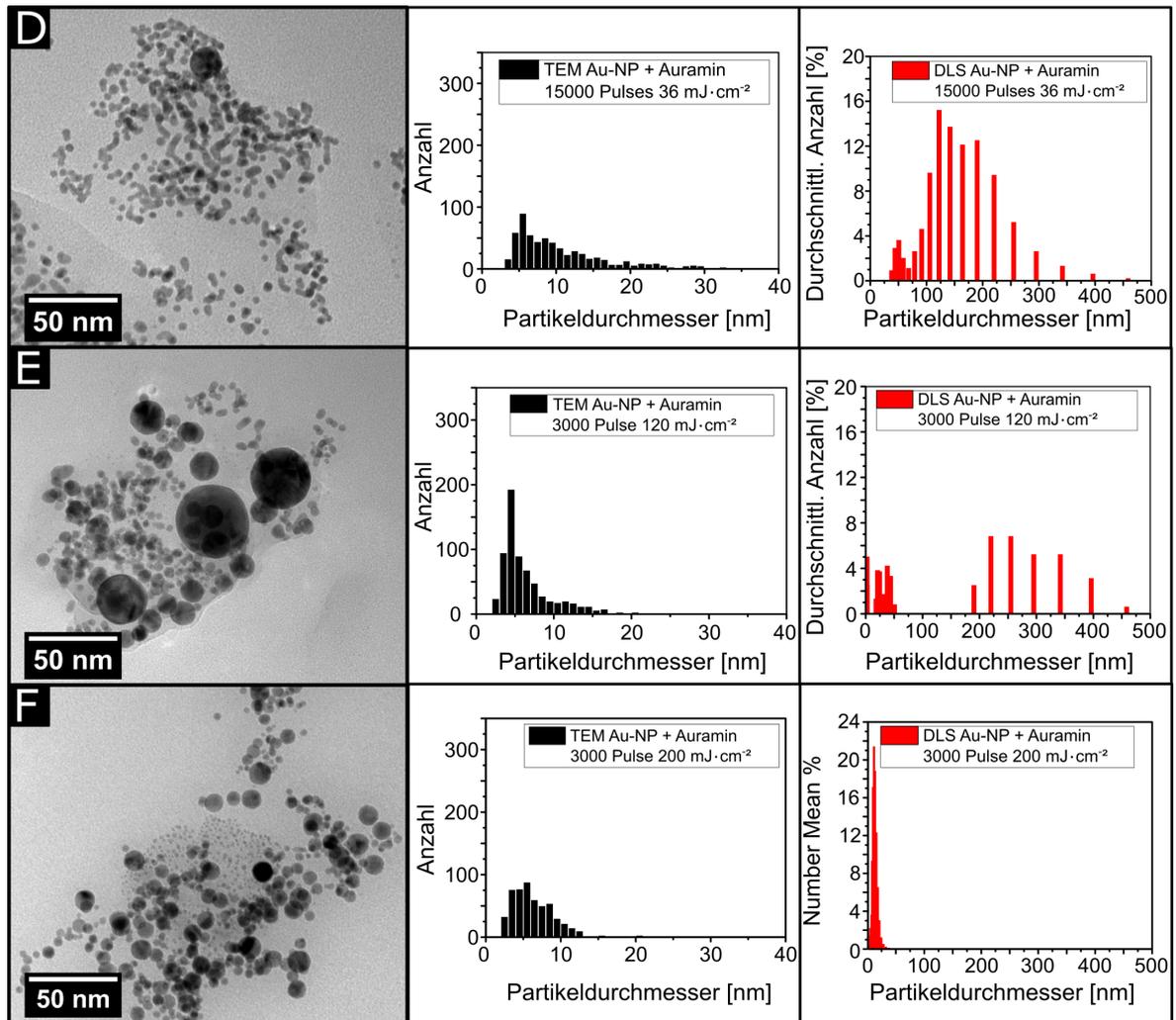


Abbildung 5.34: TEM Aufnahmen und Größenverteilungen der 6 nm großen Au-NP gemischt mit Auramin (A): Nach Bestrahlung mit 15.000 Pulsen bei $36 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. (B): Nach Bestrahlung mit 3.000 Pulsen bei $120 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. (C): Nach Bestrahlung mit 3.000 Pulsen bei $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Neben den DLS-Größenverteilungen verändern sich bei höheren Energiedichten auch die TEM-Größenverteilungen und das Erscheinungsbild der Partikel auf den TEM-Aufnahmen. Es sind größere geschmolzene und bei sehr hohen Energiedichten sehr kleine Partikel erkennbar.

Der Vergleich der in Abb. 5.34 gezeigten TEM-Aufnahmen zeigt, dass neben der Agglomeration der Partikel bei höheren Energiedichten bei Werten über $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ auch Aggregation und die Verschmelzung vieler kleiner zu größeren Partikeln mit fast zehnfachem Durchmesser stattfindet. Bei weiterer Erhöhung der Energiedichte zu Werten bis zu $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich jedoch diese sehr großen Partikel nicht mehr in den TEM-Aufnahmen auffinden. Zusätzlich fällt bei der Betrachtung dieser TEM-Aufnahmen auf, dass fast jedes Partikel die bereits beobachteten Charakteristika eines geschmolzenen und danach in runder, sphärischer Form erstarrten Partikels aufweist. Dies und eventuell auch die Anwesenheit sehr kleiner Partikel auf diesen TEM-Aufnahmen sprechen dafür, dass neben dem Zusammenschmelzen der kleinen Partikel auch ein anschließendes Zerfallen oder Zerspringen großer, erneut aufgeheizter Partikel in viele kleine und sehr kleine Fragmente durch die Laserstrahlung induziert wird. Die durch Laserstrahlung induzierte Fragmentierung von Gold Nanopartikeln wurde in der Literatur mehrfach bei ähnlichen Energiedichten und unterschiedlichen Pulsdauern gezeigt.^[94–97] Diese drastischen Veränderungen der Partikel finden hier stets auch während der durch die aufgeheizten Partikel stattfindenden Zersetzung des Farbstoffes statt und haben damit mit hoher Wahrscheinlichkeit auch einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Zersetzungsprozesses. Allein die drastische Veränderung der vorhandenen freien Partikeloberfläche durch das Verschmelzen und Zer-

springen und die Änderung der Partikelgröße während dieser Prozesse kann maßgebliche Einflüsse auf die Farbstoffzersetzung haben. Zumal die kleinen Fragmente der Partikel wesentlich schlechter geheizt werden können, da sie die Laserstrahlung in geringerem Maße absorbieren.^[70]

Um den Einfluss der Energiedichte der Laserstrahlung auf die Farbstoffzersetzung quantitativ zu untersuchen, wurden anhand der UV-Vis Spektren der Bestrahlungsexperimente die Reaktionsgeschwindigkeiten für ein breites Spektrum an unterschiedlichen Energiedichten bestimmt und in Abb. 5.35 aufgetragen. Die Auftragung ähnelt hier stark einer Arrhenius Auftragung. Lediglich ist auf der x-Achse statt der inversen Temperatur der inverse Wert der Energiedichte in $m^2 \cdot W^{-1}$ zu finden. Für alle aufgetragenen Messwerte gilt hier, dass die Messungen bei gleicher Partikelkonzentration und Farbstoffkonzentration durchgeführt wurden. Es wurden lediglich die Energiedichte und die Pulsanzahl bei der Bestrahlung variiert. Die Pulsanzahl wurde bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend angepasst und damit die unterschiedlich lange Reaktionsdauer kompensiert. Wurde mit 60.000 Pulsen bestrahlt, wurde auch die erhaltene Konzentrationsänderung durch die 60.000-fache Pulsdauer geteilt, was der Abschätzung der Dauer der Reaktion entspricht. Entsprechend wurde bei 3000 Pulsen die 3000-fache und bei 15.000 Pulsen die 15.000-fache Pulsdauer verwendet. Um einen Referenzmesswert zu haben, wurde eine Farbstoff-Partikel-Mischung ohne Bestrahlung etwa 2 Stunden lang gerührt, nachdem ein erstes UV-Vis-Spektrum aufgenommen wurde. Anhand des Unterschieds zum zweiten Spektrum, welches nach Ablauf der 2 Stunden aufgenommen wurde, lässt sich die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Diese ist als gestrichelte Linie in der Auftragung dargestellt. Dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Referenzmessung nicht null ist, kann durch mehrere Effekte erklärt werden. Einerseits kann es sein, dass die Partikel trotz des Rührens in geringem Maße segregieren und sich auch dem Boden der Küvette mit der Zeit ansammeln und nicht mehr zur Extinktion der Probe beitragen. Zusätzlich ist es auch möglich, dass sich die Partikel oder auch der Farbstoff aufgrund ihrer Ladung am Material der Küvette oder des Küvettenstopfens mit der Zeit festsetzen und somit ebenfalls nicht mehr in der Lösung vorhanden sind. Eine in sehr geringem Maße stattfindende Zersetzung des Farbstoffes aufgrund von Sonnenstrahlung oder sonstiger Umgebungsstrahlung ist ebenfalls eine mögliche Ursache, wurde aber im Umgang mit den Farbstofflösungen durch eine lichtarme Lagerung und Handhabung versucht zu vermeiden.

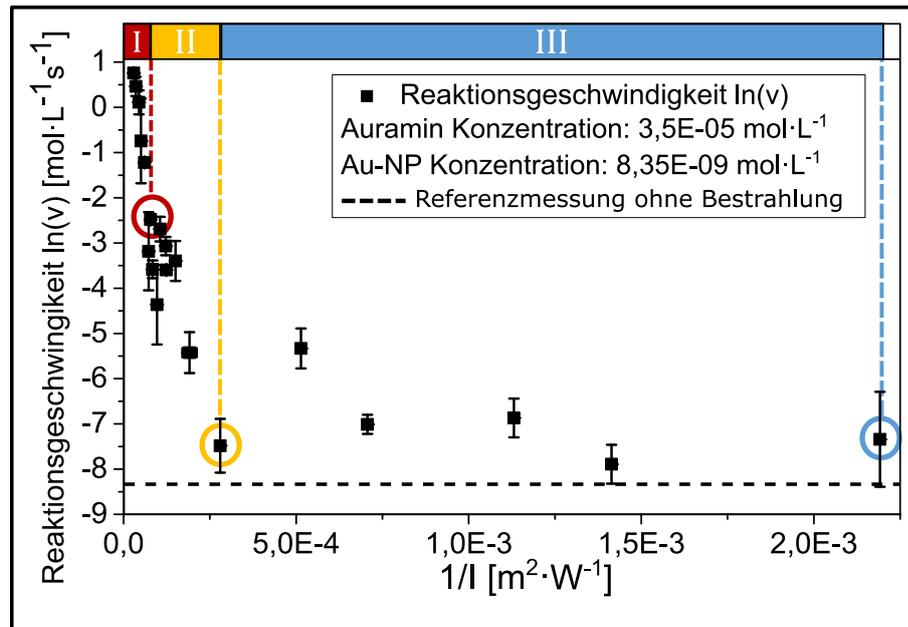


Abbildung 5.35: ARRHENIUS-ähnliche Auftragung der aus den Bestrahlungsexperimenten mit den 6 nm großen Au-NP und Auramin bei gleicher Konzentration und unterschiedlicher Energiedichte erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die inverse Laserintensität. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt ab einem bestimmten Wert stark mit der inversen Laserintensität an, nachdem bei geringeren Intensitäten konstant nahezu keine Aktivität gemessen wurde.

Der Verlauf der eigentlichen Messwerte, die Mittelwerte aus drei identisch durchgeführten Bestrahlungsexperimenten darstellen, in Abb. 5.35 lässt sich in zwei bis drei unterschiedliche Bereiche einteilen. Ein Bereich (III) umfasst die größtenteils sehr klein ausfallenden Reaktionsgeschwindigkeiten, bei deren Experimenten 60.000 beziehungsweise 15.000 Pulse bei geringen Energiedichten zwischen $4 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($2,2\cdot 10^{-3} \text{ m}^2\cdot\text{W}^{-1}$) und $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($2,75\cdot 10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{W}^{-1}$) verwendet wurden und keine Morphologieänderungen der Partikel in den TEM-Aufnahmen beobachtet werden konnten. Dies spricht dafür, dass die Temperaturen, welche durch die Laserbestrahlung mit diesen Energiedichten an den Partikeln induziert werden, knapp ausreichen, um die Farbstoffmoleküle zu zersetzen, die an den Liganden oder der Partikeloberfläche adsorbiert sind oder sich in weiterer Entfernung in der umgebenden Lösung befinden. Allerdings sprechen die anhand der DLS-Messungen gemachten Beobachtungen dafür, dass die Temperaturen auch ausreichen, um die Ligandmoleküle zu verändern oder zu entfernen und die Agglomeration der Partikel zu fördern. Ab einer Energiedichte von etwa $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der gemessenen Farbstoffzersetzung mit Erhöhung der Energiedichte kontinuierlich an (Bereich II und I). Es ist möglich, dass sich die Steigung des Verlaufs der Messwerte an der Grenze zwischen Bereich I und II bei der Verwendung von etwa $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($1\cdot 10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{W}^{-1}$) ändert, jedoch lässt sich dies aufgrund der starken Streuung der Messwerte und deren hoher Ungenauigkeit nicht eindeutig festlegen. Allerdings lässt sich der Anstieg mit der Beobachtung in Verbindung bringen, dass in den TEM-Aufnahmen der bestrahlten, mit Farbstoff gemischten Partikel Hinweise darauf zu finden sind, dass die Partikel geschmolzen wurden und anschließend in runder Form erstarren konnten. Daher ist es möglich, dass in diesem Bereich (I) Temperaturen erreicht wurden, die einerseits hoch genug sind, um die Farbstoffmoleküle zu zersetzen und zusätzlich die Partikel zu schmelzen und ihre Form und Größe zu verändern. Dass die laserinduzierten Schmelz- und Siedeprozesse (1000 - 3000 K) generell möglich sind und bei größeren Gold-Partikeln (30 nm) bei Energiedichten im Bereich von 15 bis $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ stattfinden können, wurde anhand von Untersuchungen mit transienter Absorptionsspektroskopie bereits festgestellt.^[19] Dementsprechend hätte auch die Form- und Größenveränderung der Partikel einen zusätzlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenso ist eine generelle Veränderung des Reaktionsmechanismus der Zersetzungsreaktion bei solch drastischen Veränderun-

gen der Partikel und insbesondere deren Oberfläche wahrscheinlich. Durch die Schmelzprozesse könnte eine Zersetzungsreaktion an der geschmolzenen oder mit neuer Struktur erstarrten Partikeloberfläche ablaufen, die sich mechanistisch vollkommen von der beim konventionellen Heizen angenommenen unterscheidet. Das könnte zur Folge haben, dass der Wert der Aktivierungsenergie ebenfalls stark von der Annahme abweicht und eine weitere Abschätzung der Temperaturen an der Partikeloberfläche ungenauer wird. Da die Veränderungen der Partikel aufgrund der Komplexität des Zusammenspiels der Agglomerations-, Schmelz- und Erstarrungsprozesse auch bei gleichbleibenden Versuchsparametern immer unterschiedlich stark ausgeprägt sein können, ließe sich hierin auch ein möglicher Grund für die starke Streuung der Messwerte bei diesen Energiedichten finden. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Umsatzrate bei der Farbstoffzersetzung soll daher im Folgenden beschrieben und diskutiert werden.

5.1.12 Einfluss der Partikelgröße auf die Farbstoff-Umsatzrate bei Bestrahlung

Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit und generell das Verhalten unterschiedlich großer Partikel unter Laserbestrahlung zu untersuchen, wurden dementsprechend Bestrahlungsexperimente mit unterschiedlich großen (20 nm, 50 nm, 75 nm und 100 nm) Partikeln durchgeführt. Es wurden dazu die bereits charakterisierten im wässrigen Medium durch keimvermitteltes Wachstum hergestellten Gold-Partikel mit Citrat als Oberflächenliganden verwendet.

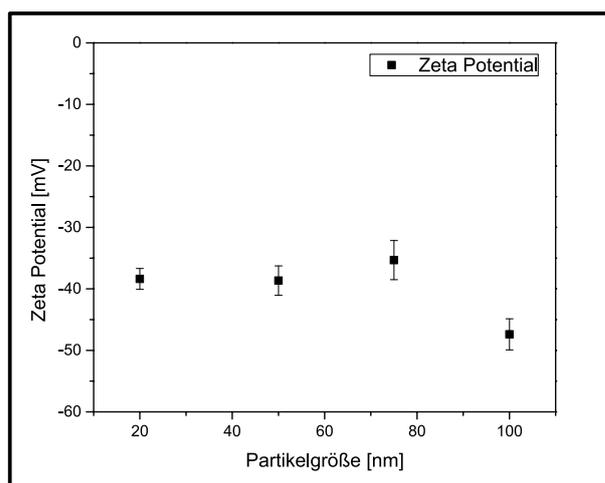


Abbildung 5.36: Zeta-Potentialwerte der Au-NP in wässriger Lösung mit 20 nm, 50 nm, 75 nm und 100 nm Größe. Auch die größeren Partikel zeigen ein ähnliches von der Partikelgröße unabhängiges Zeta-Potential wie die kleinen phasentransferierten Partikel von -40 bis -50 mV.

Um zunächst sicherzustellen, dass sich die Partikel in Bezug auf den zugegebenen Farbstoff zumindest ähnlich verhalten und aufgrund der Ladungen miteinander interagieren, wurde das Zeta-Potential dieser Partikelsorten gemessen (Abb. 5.36). Die Auftragung zeigt, dass sämtliche Partikelsorten ein dem Zeta-Potential der 6 nm großen Partikel mit MPS als Oberflächenligand ähnliche Potentiale im negativen Bereich von -40 mV bis -50 mV aufweisen und damit ähnlich interagieren sollten. Es wurden DLS-Messungen für die 50 nm bis 100 nm großen Partikel unter Beimischung von einem positiv geladenen (Auramin) und einem negativ geladenem Farbstoff (Tartrazin) durchgeführt (Abb. 5.37). Der Vergleich der ohne Bestrahlung durchgeführten DLS-Messungen bestätigt, dass sich für beide Farbstoffe ein ähnliches Verhalten der Partikel ergibt, wie es bereits für die 6 nm großen Partikel beobachtet werden konnte. Bereits ohne Bestrahlung zeigen die mit Auramin gemischten Partikel deutlich größere Partikelgrößen als die reinen Partikel, was für die Bildung von Agglomeraten spricht. Bei der Zugabe von Tartrazin ist die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Partikeln aufgrund der Wechselwirkung der Ladungen nicht zu erkennen, da die Partikelgrößen mit denen der reinen

Partikel-Lösungen fast identisch sind. Werden die Partikel mit unterschiedlichen Energiedichten bestrahlt, ändert sich die Partikelgröße bei der Mischung mit Auramin graduell zu mit der Energiedichte zunehmend größer werdenden Werten, wobei zusätzlich die Streuung der Werte zunimmt. Dieses Verhalten bestätigt, dass die durch den positiv geladenen Farbstoff induzierte Neigung der Partikel zu agglomerieren durch die Bestrahlung und der damit einhergehenden Morphologieänderung der Partikel abhängig von der Energiedichte noch verstärkt wird. Dies führt zu immer größer werdenden Agglomeraten und wahrscheinlich auch zu immer größeren zusammengeschmolzenen Partikeln. Diese Energiedichte-abhängigen Veränderungen der Partikel können somit auch einen Einfluss auf die letztendlich gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten haben.

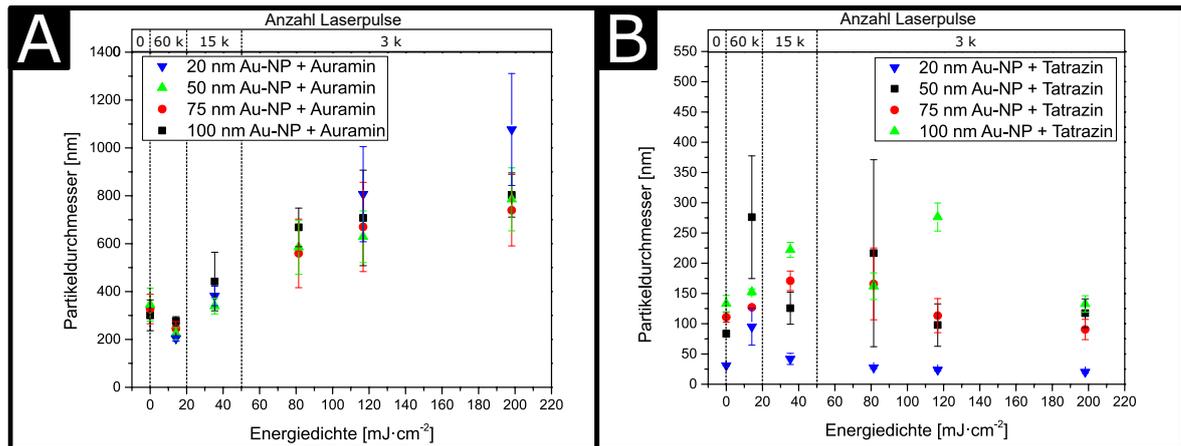


Abbildung 5.37: (A): Durch DLS-Messungen ermittelte Partikeldurchmesser unterschiedlich großer Au-NP gemischt mit Auramin vor (Werte bei $0 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) und nach (Werte bei Energiedichten ungleich $0 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) Bestrahlung mit unterschiedlicher Laser Energiedichte nach 3.000, 15.000 und 60.000 Pulsen. Die mit Auramin (kationisch) gemischten Partikel zeigen eine mit der Laser Energiedichte zunehmende Agglomeration. **(B):** Partikeldurchmesser der analog zu **(B)** durchgeführten Experimente mit Au-NP und Tartrazin. Die mit Tartrazin (anionisch) zeigen weniger und nicht mit der Energiedichte korrelierbare Agglomeration.

Werden die DLS-Messwerte der mit Tartrazin gemischten Partikel betrachtet, ergibt sich ebenfalls das gleiche Verhalten der nicht bestrahlten Partikel, wie es bei den 6 nm großen Partikeln beobachtet wurde. Aufgrund der gleich-poligen Ladungen von Partikeloberfläche und Farbstoffmolekülen wird durch diese hier keine Agglomeration der Partikel induziert und die Partikelgrößen der Mischungen entsprechen denen der reinen Partikel-Lösungen. Werden diese Partikel-Farbstoff-Mischungen mit unterschiedlichen Energiedichten bestrahlt, ergibt sich kein eindeutiges mit der Energiedichte korrelierbares Muster in den Messwerten der Partikelgrößen, was die bei diesem Farbstoff nicht vorhandene Wechselwirkung der Ladungen und Neigung zur Agglomeration bestätigt. Allerdings fällt auf, dass so gut wie alle gemessenen Werte von denen der unbestrahlten und denen der reinen Partikel abweichen, was ein Hinweis für die wahrscheinlich schon bei geringen Energiedichten stattfindende Veränderung der Liganden der Partikel und die dadurch induzierte Destabilisierung und Agglomeration sein kann. Auch ist eine bei geringeren Energiedichten als bei den 6 nm großen Partikeln stattfindende Morphologieänderung (Zusammenschmelzen und Zersplittern) der großen Partikel möglich, da diese die durch die Laserstrahlung induzierte Wärme nur sehr langsam über ihre im Vergleich zu ihrem Volumen kleinere Oberfläche abgeben können. Indizien für diesen Sachverhalt wurden in Pump-Probe spektroskopischen Untersuchungen der Relaxationszeiten von unterschiedlich großen Gold-Partikeln gefunden. Allerdings wurden dort nur Prozesse im Picosekundenbereich untersucht.^[98] Die größenabhängige Eigenschaft der Partikel, Wärmemenge zu speichern und sich und ihre Umgebung effektiver aufzuheizen, ist für die Effektivität der Farbstoffzersetzung dennoch interessant und wurde daher in weiteren Versuchsreihen untersucht. Es wurden ähnlich wie für die 6 nm großen Partikel Experimente zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der unterschiedlich großen Partikel mit Energiedich-

ten zwischen $15 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ gemacht. Die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abb. 5.38A und B für Mischungen mit Tartrazin und C und D für Auramin dargestellt.

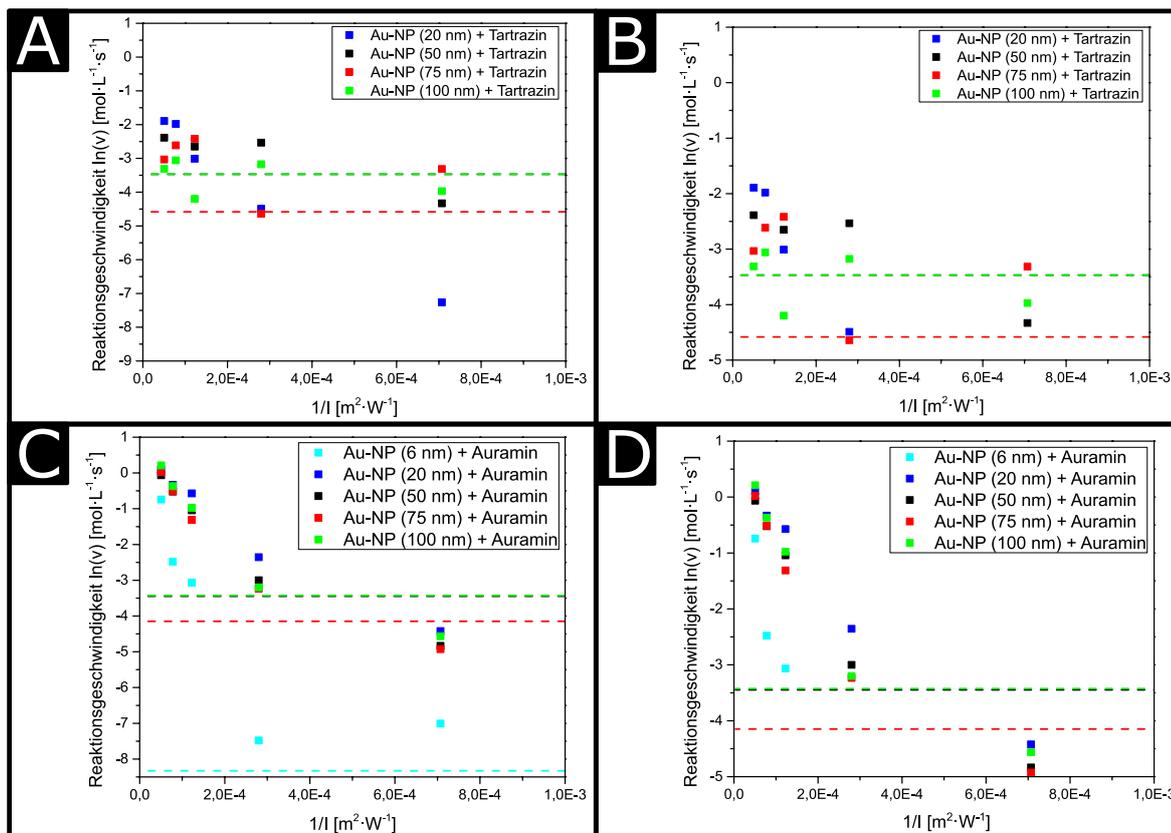


Abbildung 5.38: (A und C): ARRHENIUS-ähnliche Auftrugungen der aus Experimenten mit unterschiedlich großen Au-NP und Auramin bzw. Tartrazin ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Laser-Energiedichten. (B und D): Vergrößerte Ausschnitte der in (A und C) gezeigten Auftrugungen. Die Referenzmessungen (gestrichelte Linien) zeigen bei größeren Partikeln sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei Zugabe von Auramin (D) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Laserintensität und Partikelgröße zu. Bei Zugabe von Tartrazin (B) bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit bei ähnlichen Werten.

Die Betrachtung der Messwerte für beide Farbstoffe und alle Partikelgrößen zeigt, dass die Partikelgröße einen sehr starken Einfluss auf die mit der eingesetzten Methode bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten hat. Die als gestrichelten Linien dargestellten Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten ohne Bestrahlung unterscheiden sich deutlich voneinander und können grob mit der Partikelgröße korreliert werden. Dies bedeutet, dass während der Messung der Referenzwerte für die Reaktionsgeschwindigkeiten trotz kontinuierlichem Rühren der Lösungen ein Anteil der Partikel segregieren muss und sich daher die Extinktion der Spektren abhängig vom Segregationsgrad der jeweiligen Partikel ändert. Die sich dadurch ergebende Ungenauigkeit der Messungen mit größeren Partikeln ist so groß, dass nur ein Anteil der Messwerte beim Einsatz von höheren Energiedichten über $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ tatsächlich interpretierbar ist. Bei den anderen Werten liegt die Referenzmessung im gleichen Größenbereich wie die eigentliche Messung. Dadurch, dass bei jeder Messung die Extinktionsänderung der Proben leicht variiert, kommt es vor, dass Messungen bei sehr geringen Energiedichten, bei denen mit hoher Wahrscheinlichkeit auch sehr wenig oder gar kein Farbstoff zersetzt wird, sogar noch geringere Werte liefern als die hier angegebene Referenzmessung. Die tendieren Partikel bei jeder Probe in leicht unterschiedlich hohem Maß zur Agglomeration und Segregation. Dies vermindert mit der Zeit die Extinktion der gesamten Probe aus Farbstoff und Partikeln auch an der Stelle des Farbstoff-Peaks, über den die Reaktionsrate bestimmt wird. Eine durch geringe Energiedichten ausgelöste De-Aggregation der Partikel und dadurch verminderte Segregation könnte ein denkbarer Mechanismus sein, der eben-

falls geringere Extinktionsänderungen und Reaktionsraten erklären könnte. Da es sich hier jedoch um keine allgemeine Tendenz handelt und es nur vereinzelte Messwerte gibt, die dies stützen würden, ist eine Abweichung aufgrund der Unterschiede der Proben wahrscheinlicher. Aber der generelle Effekt sollte nicht ganz ausgeschlossen werden. Es ergeben sich bei weiterer Betrachtung der in Abb. 5.38 aufgetragenen Messwerte keine klar erkennbaren Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Partikelgröße bei beiden Farbstoffen. Lediglich die durchgängig kleineren Werte der 6 nm großen Partikel bei der Verwendung von Auramin weisen auf eine Größenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit hin. Abgesehen davon ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Energiedichte ähnlich wie bei den mit den 6 nm großen Partikeln gemachten Experimenten. Bei der Verwendung von Auramin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit klar erkennbar bei jeder Partikelgröße mit Erhöhung der Energiedichte zu. Bei der Zugabe von Tartrazin keine entsprechende eindeutige Zunahme zu erkennen und es zeigen sich lediglich nur Tendenzen.

Tabelle 4: Berechnung von Konzentration, Partikelmenge, Partikelanzahl, Oberfläche eines Partikels und Oberfläche aller Partikel in einer Küvette für unterschiedlich große Partikel. Die Konzentration und Gesamtoberfläche der Partikel in der Küvette nehmen bei steigender Partikelgröße ab.

Durchmesser NP [nm]	Mol. Extinktions-Koeffizient [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Konzentration NP [$mol \cdot L^{-1}$]	Stoffmenge NP [mol]	Anzahl NP	Oberfläche (Ein NP) [m^2]	Oberfläche (Alle NP) [m^2]
6	1,3E7 ^[99]	8,35E-09	2,505E-11	1,51E13	1,13E-16	1,71E-3
20	5,41E8 ^[100]	3,42E-10	1,03E-12	6,18E11	1,26E-15	7,76E-4
50	1,4E10 ^[100]	1,58E-11	4,75E-14	2,86E10	8,46E-15	2,42E-4
75	3,85E9 ^[100]	5,83E-12	1,75E-14	1,05E10	1,72E-14	1,81E-4
100	9,74E10 ^[100]	2,16E-12	6,47E-15	3,90E9	3,55E-14	1,38E-4
Avogadro-Konstante [mol^{-1}]		Molmasse Gold [$g \cdot mol^{-1}$]		Dichte Gold [$g \cdot cm^{-3}$]		
6,02E23		1,97E02		19,32		

Um den Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit besser bewerten zu können, wurde für jede Partikelsorte zunächst anhand der UV-Vis Spektren reiner Partikelproben der gleichen Konzentration, wie sie in den Bestrahlungsexperimenten verwendet wurde, der Extinktionswert des Plasmonenmaximums der Partikel ermittelt. Anhand dieses Wertes und mithilfe von molaren Extinktionskoeffizienten für Gold-Partikel gleicher Größe aus der Literatur^[99,100] wurde anschließend die Partikel-Konzentration in der für die Bestrahlungsexperimente verwendeten Küvetten bestimmt. Mit der Avogadro-Konstante wurde die Partikelanzahl aus der molaren Menge der Partikel in der Küvette bestimmt. Mit der Partikelanzahl und der durchschnittlichen Oberfläche eines Partikels konnte so die in den Experimenten zur Verfügung stehende Gesamtoberfläche der jeweiligen Partikel ermittelt werden (siehe für die berechneten Werte Tabelle 4). Mit dieser Information lässt sich die jeweils gemessene Reaktionsgeschwindigkeit einerseits auf die im jeweiligen Experiment vorliegende Partikeloberfläche normieren. Zusätzlich wird ein Faktor erhalten, der größer wird, je mehr Farbstoff pro Partikeloberfläche zersetzt wird und der damit etwas über die Effizienz der unterschiedlich großen Partikel bei der Farbstoffersetzung aussagen kann.

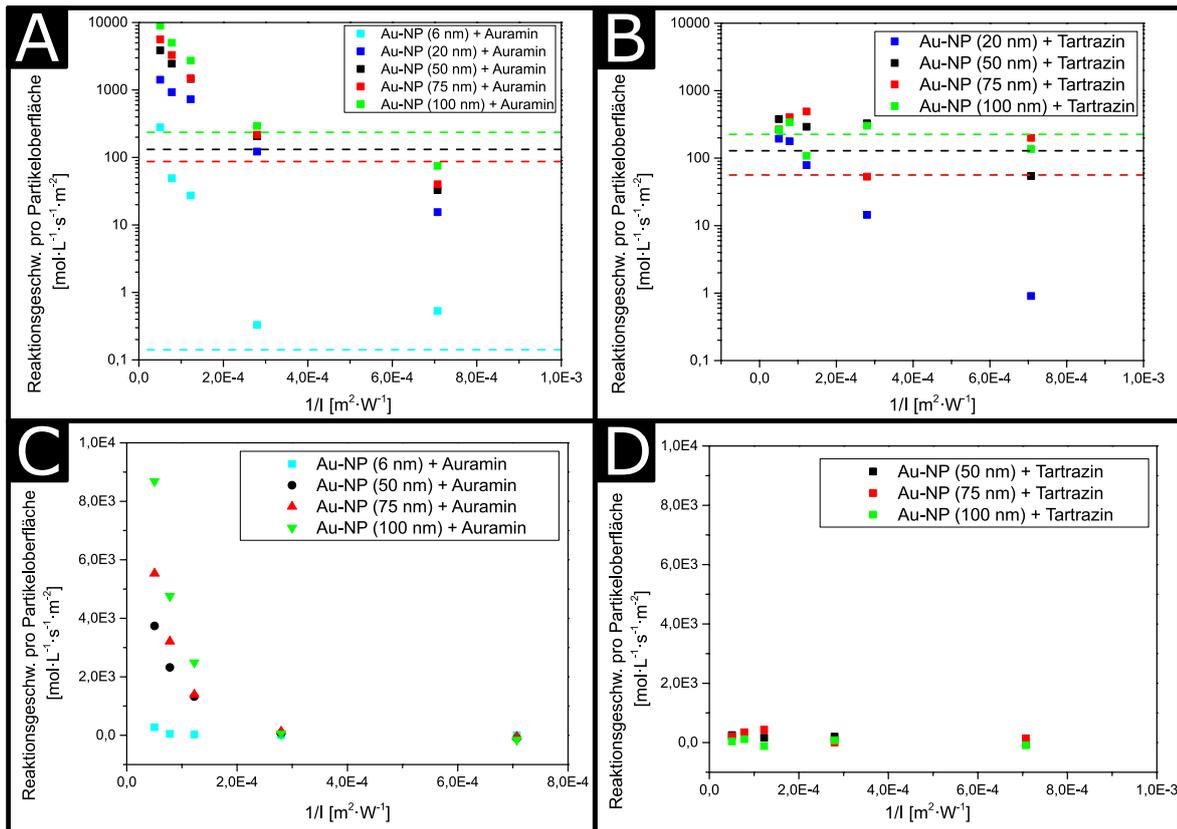


Abbildung 5.39: (A und B): Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche bei Verwendung unterschiedlich großer Au-NP für die Zersetzung von Auramin (A) und Tartrazin (B) bei unterschiedlichen Laserintensitäten mit Werten ohne Laserbestrahlung (gestrichelte Linien). (C und D): Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche bei größeren Partikeln bei der Verwendung von Auramin deutet auf eine effizientere Zersetzung und ein breiteres Temperaturprofil bei größeren Partikeln hin. Die weiterhin geringen Werte bei Verwendung von Tartrazin zeigt, dass die Erhitzung der Partikel auch bei großen Partikeln immer noch stark in deren direkter Umgebung lokalisiert ist.

Die nach der Normierung auf die in Tabelle 4 angegebenen Werte für die Gesamt-Partikeloberfläche erhaltenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bestrahlungsexperimente sind in Abb. 5.39A für Auramin und in B für Tartrazin dargestellt. Hier zeigt sich nun eine bei der Verwendung von Auramin eindeutige Zunahme aller Reaktionsgeschwindigkeiten pro Oberfläche mit zunehmender Partikelgröße. Es zeigt sich allerdings hier wieder, dass es nötig ist, die Messungen der Referenzexperimente ohne Bestrahlung (als gestrichelte Linien eingezeichnet) zu berücksichtigen und die Messwerte zu korrigieren. Entsprechend sind die korrigierten Werte in Abb. 5.39C für Auramin und in D für Tartrazin mit angegeben. Hier wird deutlich, dass die auf die Oberfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von Auramin erst ab einer Energiedichte von etwa 30 bis 40 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ abhängig von der Partikelgröße unterschiedlich stark zunimmt. Bei kleineren Energiedichten zeigen sich dagegen sehr ähnliche Werte für jede Partikelgröße. Dies ist ein Hinweis dafür, dass wahrscheinlich erst ab dieser Energiedichte die an den Partikeln induzierten Temperaturen hoch genug für eine effiziente, gut messbare Farbstoffzerersetzung sind, was sich mit den anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten der 6 nm großen Partikel gemachten Beobachtungen deckt. Sind die nötigen Energiedichten beziehungsweise Temperaturen an der Partikeloberfläche erreicht, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Energiedichte immer weiter an, was darauf hindeutet, dass mit steigender Energiedichte auch die Temperatur an der Oberfläche zunimmt. Der Anstieg ist bei kleineren Partikeln jedoch geringer als bei größeren, was die Vermutung unterstützt, dass größere Partikel aufgrund ihres kleineren Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses die durch die Laserstrahlung erzeugte Wärme langsamer

abgeben und sich somit effizienter aufheizen können, womit höhere Reaktionsraten als bei kleineren Energiedichten erreicht werden können. Dass sich trotz der vermutlich höheren Temperaturen an der Partikeloberfläche bei größeren Partikeln das Temperaturprofil nicht in sehr hohem Maße ändert, kann anhand der bei der Verwendung von Tartrazin erhaltenen Auftragung (Abb. 5.39D) vermutet werden. Im Gegensatz zum Auramin zeigt Tartrazin mit variiertem Partikelgröße und Energiedichte kaum merkliche Unterschiede. Dies bedeutet, dass die in der Lösung frei beweglichen, sich in weiterer Entfernung der Partikeloberfläche befindenden Farbstoffmoleküle auch bei den in der Partikelnähe herrschenden hohen Temperaturen kaum zersetzt werden. Der beobachtete Einfluss der unterschiedlichen Farbstoffe auf die Agglomeration der Partikel bei Bestrahlung ist hier auch zu diskutieren. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich die Agglomeration der Partikel und den damit einhergehenden Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Partikelgröße auch entscheidend ändert und die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund unterschiedlich stark ausfallender Morphologieänderungen der Partikel bei Bestrahlung maßgeblich beeinflusst. So können, wie die TEM-Aufnahmen der bestrahlten größeren Partikel vermuten lassen und auch in der Literatur angegeben wird, besonders große Partikel bei der Bestrahlung sehr schnell zu überdurchschnittlich vielen sehr kleinen Fragmenten zerfallen und damit die freie Partikeloberfläche enorm vergrößern.^[101] Allerdings ist es dann auch möglich, dass die Fragmente zum größten Teil wieder so klein sind, dass sie einerseits nicht mehr von der Laserwellenlänge getroffen werden können und somit nicht geheizt werden und andererseits aufgrund ihres Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses nicht mehr effektiv genug heizen können. Dies hätte eine schnelle Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge und würde generell in kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten enden. Aufgrund dieser bei größeren noch gravierender ausfallenden Stabilitätsprobleme bei großen Partikeln ist die Untersuchung kleiner Partikel trotz der geringeren Umsatzrate sinnvoll, wenn die Partikel länger stabil gehalten sollen. Sind starke Morphologieänderungen während der Bestrahlungsexperimente akzeptabel und große Umsätze nötig, bietet sich dagegen die Verwendung größerer Partikel an.

5.1.13 Experimente mit unterschiedlich großen Partikeln bei vergrößerter Bestrahlungsfläche

Neben der Möglichkeit, bei den Experimenten die Bestrahlungsdauer durch die Anzahl der Laserpulse zu variieren und die Energiedichte durch Filter und Manipulation der Laserleistung einzustellen, bietet sich auch die Möglichkeit, den Durchmesser des auf die Küvette treffenden Laserstrahls und damit das pro Puls getroffene Volumen an Partikellösung zu vergrößern. Da dadurch pro Puls eine sehr viel größere Anzahl an Partikeln getroffen wird und dies auch zu einer Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen kann, wurden ebenfalls Bestrahlungsexperimente mit unterschiedlich großen Au-NP und den beiden Farbstoffen Auramin und Tartrazin durchgeführt, um dies nachzuprüfen.

Um den generellen Einfluss der Laserstrahlung bei Verwendung des von einem Durchmesser von 6 mm ($0,2827 \text{ cm}^{-2}$) auf einen Durchmesser von etwa 1,8 cm ($2,5 \text{ cm}^{-2}$) vergrößerten Laserstrahls auf die Gold-Partikel und gleichzeitig den Einfluss der Partikelgröße zu untersuchen, wurden die 100 nm großen Partikel bei unterschiedlichen Energiedichten zwischen $7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $81 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit 10.000 Pulsen bestrahlt und es wurden vor und nach der Bestrahlung UV-Vis Spektren aufgenommen, welche in Abb. 5.40 dargestellt sind. Sehr viel höhere Energiedichten als $81 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ konnten aufgrund der beim Expandieren des Laserstrahls schnell abnehmenden Energiedichte nicht realisiert werden. Die im Folgenden in Bezug auf den aufgeweiteten Strahl angegebenen Energiedichten beziehen sich immer auf die nach dem Expandieren des aus dem Laserkopf kommenden Strahls geltenden Bedingungen. Höhere Energiedichten des expandierten Strahls würden noch höhere Energiedichten des vor der Aufweitungsoptik verlaufenden Strahls erfordern, die der Laser nicht bereitstellen kann.

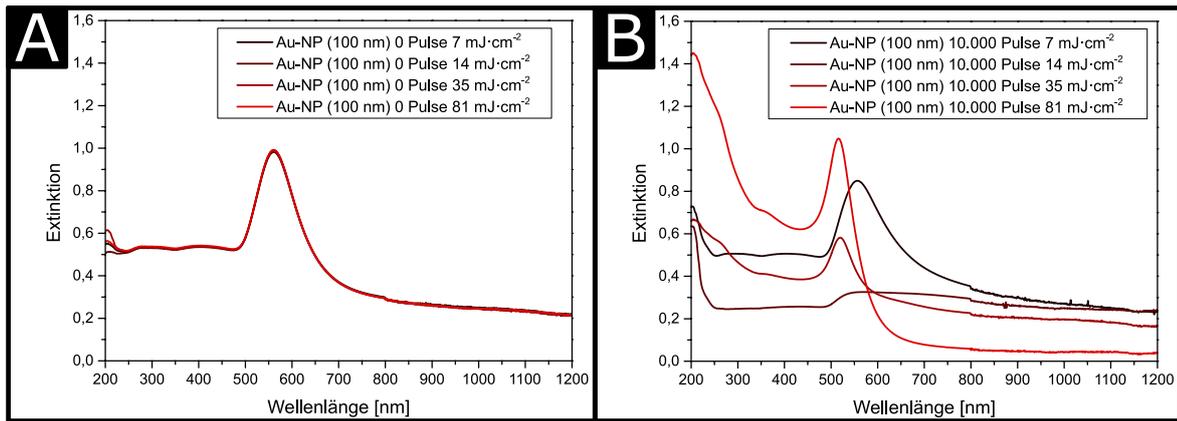


Abbildung 5.40: (A): UV-Vis Spektren der 100 nm großen Au-NP in wässriger Phase vor Bestrahlung. (B): UV-Vis Spektren der 100 nm großen Au-NP nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen bei unterschiedlichen Energiedichten. Die Bestrahlung der großen Partikel führt abhängig von der Energiedichte zu eindeutigen Veränderungen der UV-Vis Spektren.

Die Spektren der 100 nm großen Gold Partikel, welche vor der Bestrahlung nahezu identisch aussehen, zeigen nach der Bestrahlung deutliche, von der eingesetzten Energiedichte der Laserpulse abhängige Unterschiede. Bei der geringsten Energiedichte ist die von vornherein schon relativ breite Plasmonenbande der sehr großen Gold-Partikel weiter verbreitert und leicht bathochrom verschoben, was für eine Aggregation der Partikel spricht. Wird die Energiedichte nur um einige $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ erhöht, ist die Änderung in den Spektren am drastischsten. Die Intensität der Plasmonenbande hat stark abgenommen und sie ist bis in den NIR-Bereich verbreitert. Dies weist darauf hin, dass die Partikel wahrscheinlich stark agglomeriert beziehungsweise verschmolzen oder aggregiert sein müssen und die entstandenen Partikel so groß sein könnten, dass sich kaum noch die typischen optischen Effekte der Plasmonik im Spektrum zeigen. Dazu vollkommen gegensätzliche Veränderungen zeigen die Spektren, wenn die Energiedichte noch weiter erhöht wird. Die Plasmonenbande ist hier im Vergleich zur Ausgangsposition stark hypsochrom verschoben und deutlich schmaler als zuvor. Beides sind Hinweise auf eine deutliche Verkleinerung und Deaggregation der Partikel voneinander. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die zuvor 100 nm großen Partikel geschmolzen werden konnten und sich aus der Schmelze der Partikel viele kleinere Partikel gebildet haben. Um diese Vermutungen zu bestätigen, wurden an den bestrahlten Proben DLS-Messungen vorgenommen. Diese sind in Abb. 5.41 dargestellt. Die Messungen bestätigen die anhand der Spektren interpretierten Morphologieänderungen der zu Beginn der Bestrahlung 100 nm großen Partikel. Bei geringen Energiedichten finden nur leichte Änderungen der Partikelgröße statt, die dann bei Erhöhung der Energiedichte sehr schnell stark zunehmen, bis Partikelgrößen von fast 1500 nm erreicht werden. Wird die Energiedichte weiter erhöht, sinkt die Partikelgröße wieder ab und erreicht schließlich Werte, die unter der anfänglichen Partikelgröße liegen. So zeigen die größeren Partikel in Vergleich zu den sehr kleinen Partikeln bereits ohne die Zugabe eines positiv geladenen Farbstoffes nach Bestrahlung mit vergleichsweise geringen Energiedichten starke Morphologieänderungen, was die Vermutung bestätigt, dass größere Partikel die entstehende Wärmemenge effektiver speichern können und so schon bei geringeren Energiedichten ihre Schmelztemperatur oder die Temperatur, bei der eine Zersplitterung der Partikel induziert wird, erreichen können.

Um im Weiteren die Einflüsse der Laserstrahlung auf das System aus größeren Gold-Partikeln und Farbstoffen bei Verwendung des vergrößerten Laserstrahls zu untersuchen, wurden wieder Bestrahlungen mit den beiden Farbstoffen Auramin und Tartrazin durchgeführt. Die ohne und nach der Bestrahlung anhand von DLS-Messungen erhaltenen durchschnittlichen Partikelgrößen sind in Abb. 5.42A für Auramin und B für Tartrazin dargestellt.

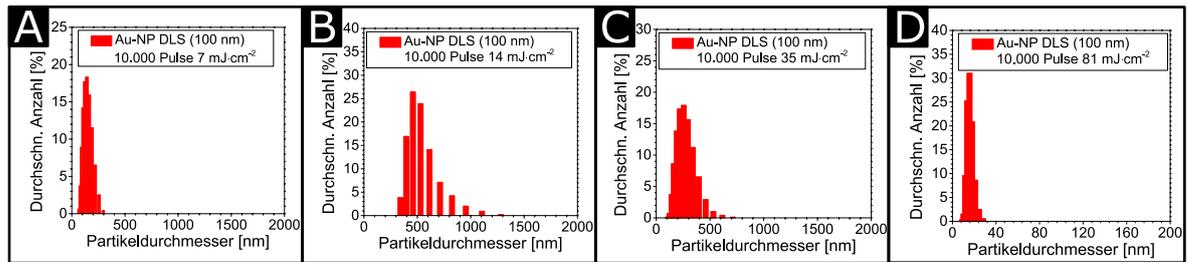


Abbildung 5.41: (A-D): Durch DLS-Messungen ermittelte Partikeldurchmesserverteilungen 100 nm großer Au-NP nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Laser Energiedichte nach 10.000 Pulsen bei Verwendung des vergrößerten Laserstrahls. Die Partikelgröße nimmt in Analogie zu den Spektren aus Abb. 5.40 zunächst zu und dann bei steigender Energiedichte wieder ab und wird schmaler.

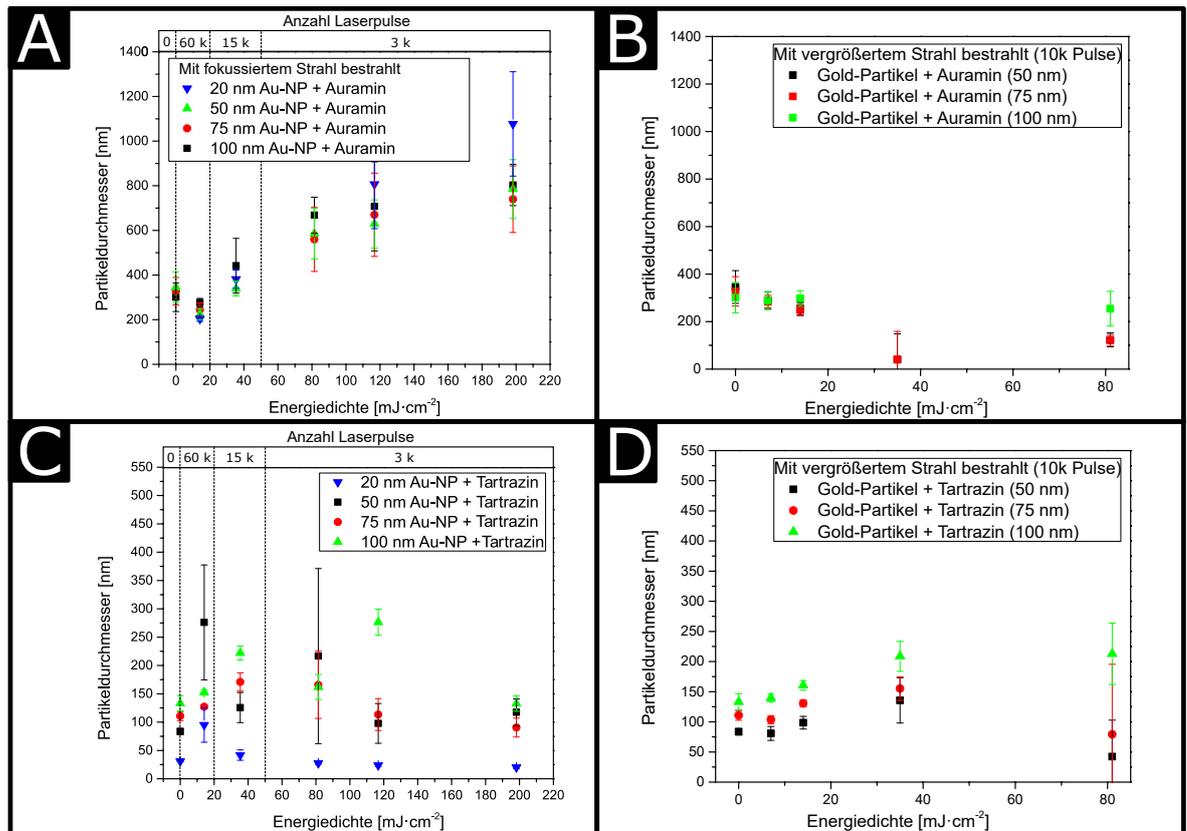


Abbildung 5.42: (A und C): Durch DLS-Messungen ermittelte Partikeldurchmesser unterschiedlich großer Au-NP gemischt mit Auramin (A) und Tartrazin (B) vor (Werte bei $0 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) und nach (Werte bei Energiedichten ungleich $0 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) Bestrahlung mit unterschiedlicher Laser Energiedichte nach 60.000, 15.000 und 3.000 Pulsen bei Verwendung des fokussierten Laserstrahls. **(B und D):** DLS Partikeldurchmesser der mit vergrößertem Laserstrahl und 10.000 Pulsen durchgeführten Experimente mit Au-NP und Auramin (B) beziehungsweise Tartrazin. Im Gegensatz zu den Experimenten mit fokussiertem Strahl (siehe Abb. 5.37) lässt sich hier keine mit der Energiedichte der Laserpulse ansteigende Agglomeration mit Partikelgrößen von bis zu 1200 nm bei Verwendung von Auramin beobachten. Bei Verwendung von Tartrazin ist die Agglomeration geringer als bei Auramin und nicht von der Energiedichte abhängig. Die beim vergrößerten Strahl einheitlichere Bestrahlung des Probenvolumens und damit fast aller Partikel könnte das unterschiedliche Agglomerationsverhalten dadurch erklären, dass weniger Partikel mit unterschiedlich gepolter Ladung nach einem Puls vorliegen und somit sich weniger Partikel durch COULOMB-Wechselwirkungen aneinander anlagern.

Beim Vergleich der in Abb. 5.42A und B aufgetragenen durchschnittlichen Partikelgrößen ohne Bestrahlung ($0 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$), zeigt sich, dass bereits ohne den Einfluss der Laserstrahlung eine Agglomeration der Partikel bei Zugabe eines positiv geladenen Farbstoffes stattfindet. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen, die bei den Experimenten mit den 6 nm großen Gold-Partikeln und den größeren Gold-Partikeln bei Verwendung des fokussierten Strahls bereits gemacht wurden.

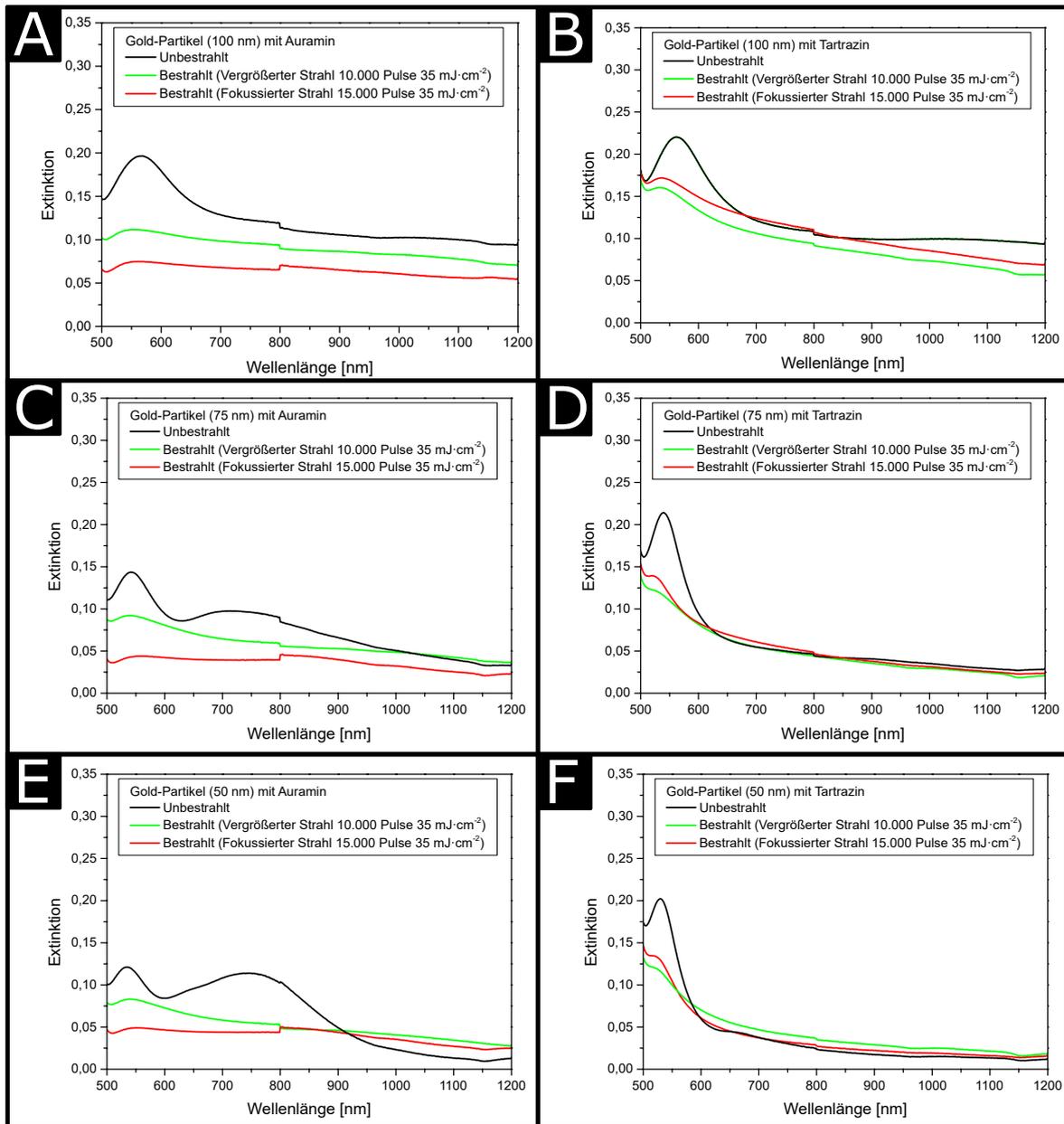


Abbildung 5.43: **A, C und E:** Ausschnitte der UV-Vis Spektren der 100 nm, 75 nm und 50 nm großen Gold-Partikel gemischt mit Auramin. Vor der Bestrahlung (schwarz) und nach der Bestrahlung bei $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit fokussiertem (rot) und vergrößertem (grün) Strahl. Vor der Bestrahlung zeigt sich die Agglomeration der Partikel deutlich durch das Auftreten einer zusätzlichen Bande im größeren Wellenlängenbereich als die typische Plasmonenbande der Gold-Partikel bei etwa 520 nm. Nach Bestrahlung mit fokussiertem Strahl ist kaum noch eine Plasmonenbande erkennbar, was für äußerst große Agglomerate spricht und mit den DLS Daten in Einklang steht. Bei vergrößertem Strahl ist eine Plasmonenbande noch erkennbar. **B, D und F:** Ausschnitte der UV-Vis Spektren der unterschiedlich großen Gold-Partikel gemischt mit Tartrazin. Vor der Bestrahlung (schwarz) sind die typischen Plasmonenbanden der Gold-Partikel im Bereich von 500 nm bis 600 nm gut erkennbar und es gibt keine Anzeichen für starke Agglomeration. Nach der Bestrahlung ist in allen Spektren die Plasmonenbande der Gold-Partikel weiterhin gut sichtbar und es haben sich keine weiteren Banden entwickelt, was eine starke Agglomeration durch die Auswirkungen der Bestrahlung ausschließt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Spektren nach der Bestrahlung mit fokussiertem (rot) und vergrößertem (grün) Strahl ist nicht zu erkennen.

Die gemessenen Partikelgrößen sind bei allen drei vermessenen Partikelsorten 3 bis 7 mal größer, als die der reinen Partikel-Lösungen (siehe Abb. 5.4). Im Gegensatz dazu findet sich bei Zugabe des negativ geladenen Farbstoffes (Abb. 5.42B) kein Hinweis auf Agglomeration in den per DLS gemessenen Partikelgrößen ohne Bestrahlung (bei $0 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). Wird die Bestrahlung der gleichen Partikel bei un-

terschiedlichen Energiedichten durchgeführt, zeigen sich zunächst keine merklichen Unterschiede der Partikelgrößen bei beiden Farbstoffen, was zunächst für keine merklich stattfindende Morphologieänderung der Partikel spricht. Erst ab einer Energiedichte zwischen $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist eine deutlich breitere Streuung der Partikelgrößen der DLS-Messungen erkennbar, was sich mit den in diesem Energiedichtebereich beobachteten Morphologieänderungen der bestrahlten Partikel ohne Farbstoff teilweise in Einklang bringen lässt. Die Partikelgröße nimmt bei Zugabe von positiv geladenem Farbstoff bei hohen Energiedichten nicht wieder stark ab. Vielmehr scheint auch hier wieder der Farbstoff die Agglomeration der Partikel zu fördern und es bilden sich wahrscheinlich aus den Fragmenten der Ursprungspartikel große Agglomerate mit einer breiten Größenverteilung. Es ist bei der Verwendung des vergrößerten Strahls keine von der Energiedichte abhängige kontinuierliche Zunahme der Partikelgröße beobachtbar, wenn ein positiv geladener Farbstoff verwendet wird. In Abb. 5.43 sind UV-Vis Spektren der Experimente mit unterschiedlich großen Gold-Partikeln und den Farbstoffen Auramin (kationisch) und Tartrazin (anionisch) dargestellt. Bei den Experimenten mit Auramin (A, C und E) lassen sich bereits vor der Bestrahlung deutliche Hinweise auf eine Agglomeration der Partikel erkennen. Die Spektren weisen neben den typischen Plasmonenbanden der Gold-Partikel bei etwa 530 nm zusätzliche Banden bei größeren Wellenlängen auf, die höhere Schwingungsmoden von Plasmonenschwingungen sehr großer Partikel oder Agglomerate widerspiegeln. Abhängig von der Größe der Ausgangspartikel sind diese zusätzlichen Banden unterschiedlich stark ausgeprägt, jedoch durchweg vorhanden. Werden exemplarisch die Spektren der mit dem fokussierten Strahl bei $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlten Gold-Partikel (rot) betrachtet, zeigen sich nur noch sehr schwach erkennbar sehr stark verbreiterte Banden der Partikel, womit sich die anhand der DLS-Daten vermuteten Entstehung von sehr großen Agglomeraten unterstützen lässt. Bei Verwendung des vergrößerten Strahls dagegen sind die Banden der Gold-Partikel deutlich ausgeprägter erkennbar und weniger stark verbreitert, was für eine weniger stark stattfindende Agglomeration bei dieser Bestrahlungsvariante spricht. Im Vergleich dazu lassen sich bei der Beimischung von Tartrazin zu den Gold-Partikeln generell keine Hinweise auf stärkere Agglomeration der Partikel in der Spektren erkennen. Auch fallen beim Vergleich der Spektren nach Bestrahlung mit fokussiertem und vergrößertem Strahl keine größeren Unterschiede oder Hinweise auf stärkere Agglomeration auf. Die bei der Verwendung des fokussierten Strahls und Beimischung von Auramin vermutete, stärker stattfindende Agglomeration der Partikel könnte ihre Ursache in der unterschiedlichen Durchmischung der Partikel während der Bestrahlung haben. Diese Überlegung ist in Abb. 5.44 schematisch dargestellt und erläutert.

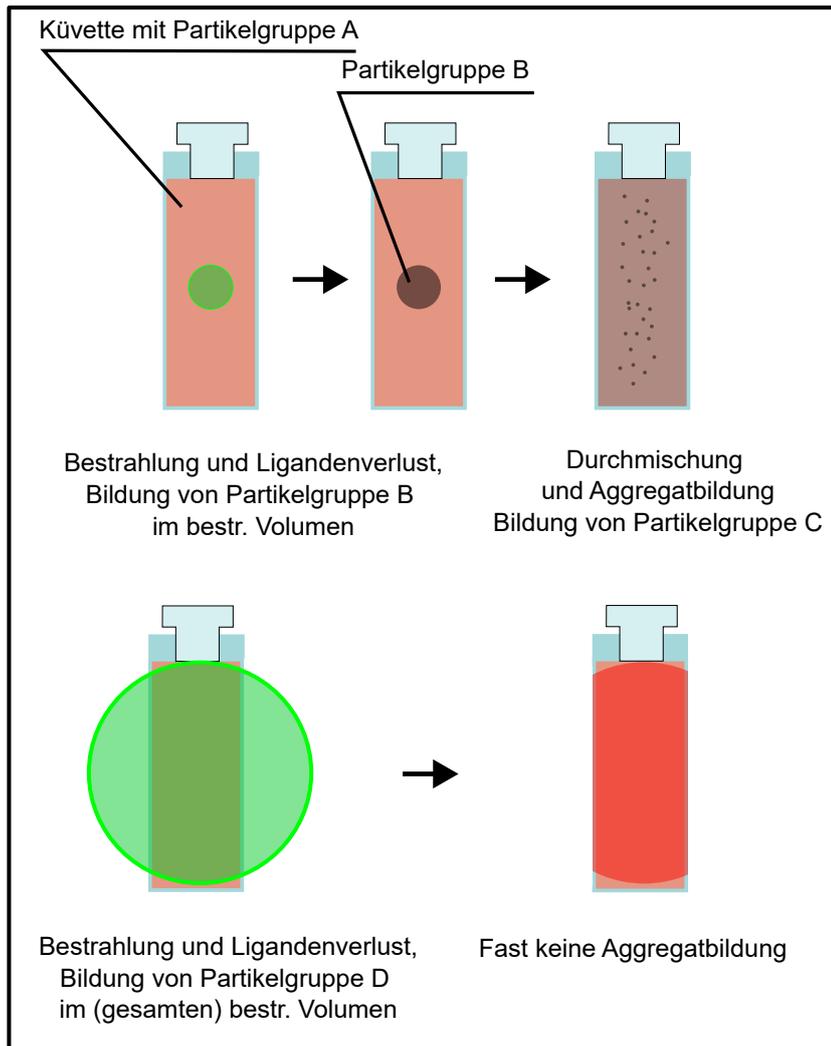


Abbildung 5.44: Bei kleinem Strahldurchmesser wird ein kleines Volumen der Probe mit Partikelgruppe A durch den Einfluss der Laserstrahlung in Partikelgruppe B umgewandelt. Liegen Partikelgruppe A und B gleichzeitig nebeneinander vor, interagieren diese miteinander und Aggregate werden gebildet. Wird ein großer Strahldurchmesser verwendet, wird fast das komplette Probenvolumen gleichzeitig bestrahlt und es ist nach der Bestrahlung nur eine Partikelgruppe (D) vorhanden. In dieser Gruppe interagieren die Partikel nur geringfügig miteinander und es kommt zu weniger Aggregation als im ersten Fall.

Bei der Verwendung des fokussierten Strahls wird nur eine kleine Menge an Partikeln des Probenvolumens getroffen. Diese verlieren, direkt nachdem sie getroffen wurden, ihre Liganden und ändern damit ihre Oberflächenladung. Treffen diese Partikel auf die unveränderten Partikel des restlichen Volumens, kann es aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenladungen der beiden Partikelgruppen verstärkt zur Agglomeration kommen. Bei Verwendung des vergrößerten Strahls hingegen werden fast alle Partikel gleichzeitig verändert und es existiert nur eine Partikelgruppe, in der die Partikel weiterhin nur schwach miteinander interagieren. Da in diesem Fall der Großteil der Partikel gleichmäßig bestrahlt wird, kommt es nicht in sehr hohem Maße zum Aufeinandertreffen von direkt bestrahlten Partikeln und unbestrahlten Partikeln. Da bei der Verwendung des negativ geladenen Farbstoffes weiterhin die Agglomeration der Partikel nicht in hohem Maße stattfindet, decken sich hier die Ergebnisse der DLS-Messungen für die Farbstoff-Partikel Mischungen stärker mit den Ergebnissen für die reinen Partikel. Es lässt sich bis zu einer Energiedichte von etwa $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ keine drastische Veränderung der Werte feststellen. Bei höheren Energiedichten nehmen die Werte leicht zu und streuen stärker, bis die Streuung so groß wird, dass auch Partikelgrößen, die kleiner als die Ausgangsgröße der Partikel sind, erreicht

werden. Dies ist ein weiterer Hinweis auf das Energiedichte-abhängige Erhitzen, Zusammenschmelzen und anschließende Zerspringen der Partikel durch den Einfluss der Laserstrahlung.

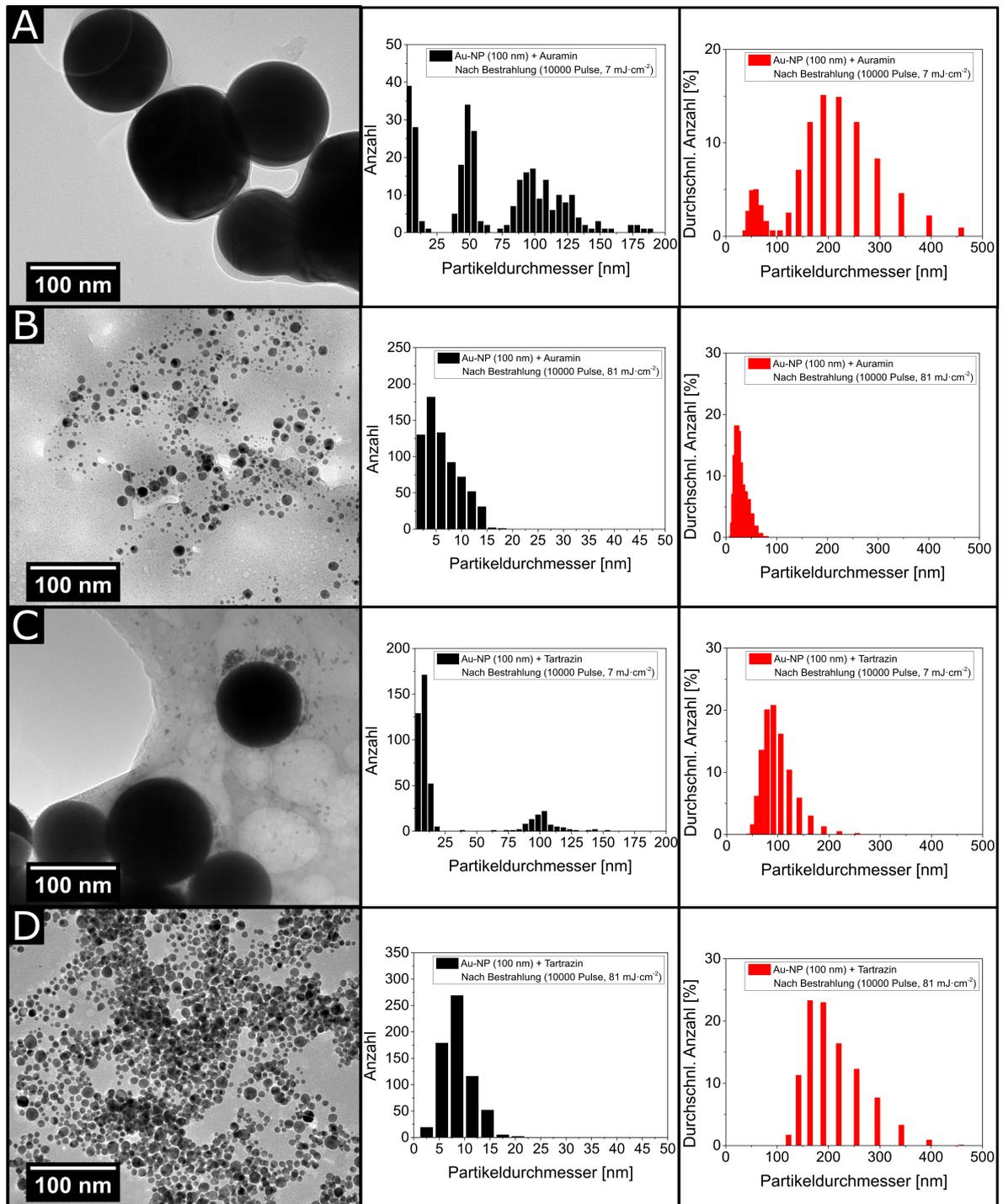


Abbildung 5.45: TEM-Aufnahmen und Größenverteilungen der 100 nm großen Gold-Partikel (A): Gemischt mit Auramin nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen bei 7 mJ·cm⁻². (B): Gemischt mit Auramin nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen bei 81 mJ·cm⁻². (C): Gemischt mit Tartrazin nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen bei 7 mJ·cm⁻². (D): Gemischt mit Tartrazin nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen bei 81 mJ·cm⁻². Bei geringen Energiedichten sind neben rund geschmolzenen Partikeln auch größere verschmolzene Aggregate im TEM erkennbar. Bei höheren Energiedichten sind kleinere Partikel im TEM und Agglomerate in den DLS-Messungen erkennbar.

Zur weiteren Untersuchung der Morphologieänderungen der größeren Partikel in Kombination mit den Farbstoffen Auramin und Tartrazin wurden von den bestrahlten Proben der 100 nm großen Partikel

TEM-Aufnahmen angefertigt und Größenverteilungen erstellt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 5.45 dargestellt. Sowohl bei Zugabe von Auramin als auch bei Tartrazin lassen sich bereits nach der Bestrahlung mit $7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ neben den Ausgangspartikeln sehr kleine Partikel erkennen. Dies weist darauf hin, dass bei so großen Partikeln bei sehr geringen Energiedichten die Bildung von solchen Partikeln durch Schmelzprozesse an der Oberfläche der Partikel möglich ist. Dies wurde in ähnlichen Untersuchungen an Gold-Partikeln unter picosekunden Laserbestrahlung bereits bei einer ähnlichen Energiedichte gezeigt.^[101] Möglich ist aber auch, dass eine ähnliche Problematik wie bei den kleinen Partikeln in der Analyse und Präparation der Proben vorliegt. Bei den kleinen Partikeln kann es sich um Keimpartikel handeln, die bei der keimvermittelten Synthese entstanden sind und beim Aufreinigen nicht von den größeren Partikeln abgetrennt wurden. Dagegen spricht jedoch, dass keine dieser Partikel in den TEM-Aufnahmen der nicht bestrahlten Partikel auffindbar sind. Des Weiteren fällt die Größenverteilung der mit Auramin gemischten Partikel sehr viel breiter aus als bei der Mischung mit Tartrazin, was die durch das Auramin geförderte Agglomeration und die dadurch bei Bestrahlung hervorgerufene Aggregation verdeutlicht. Bei sehr hohen Energiedichten ist bei beiden deutlich erkennbar, dass sämtliche Ausgangspartikel geschmolzen wurden und in kleinere, runde Partikel zerfallen sind. Bei diesen Partikeln fällt die Größenverteilung im Bereich zwischen 3 nm und 20 nm sehr breit aus. Die DLS-Größenverteilung zeigt, dass bei beiden Farbstoffen nach Zugabe dieser und Bestrahlung mehrere hundert Nanometer große Agglomerate vorhanden sind.

5.1.14 Einfluss der Partikelgröße - Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten pro Puls unterschiedlich großer Partikel bei aufgezoogenem Laserstrahl

Um einen Vergleich der erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten und des allgemeinen Reaktionsverhaltens bei vergrößertem Laserstrahl anstellen zu können, wurden die Bestrahlungsexperimente zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mit den 50 nm bis 100 nm großen Au-NP mit Auramin und Tartrazin bei mehreren Energiedichten durchgeführt. Die entsprechenden Spektren vor und nach der Bestrahlung und eine Erläuterung der sich dort wiederfindenden Veränderungen sind im Anhang im Abschnitt 8.4 zu finden. Die anhand dieser Spektren erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Bestrahlungsexperimente sind in Abb. 5.46 aufgetragen. Die gemessenen Geschwindigkeiten wurden analog zu den Experimenten mit den 6 nm großen Partikeln und den Farbstoffen ermittelt und durch Referenzmessungen ohne Laserbestrahlung ergänzt. Die entsprechend korrigierten Werte sind ebenfalls aufgetragen (siehe C und D). Bei Zugabe von Auramin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stetig mit der Energiedichte der Laserstrahlung zu und bei der Zugabe von Tartrazin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, nachdem sie bei einem Wert von etwa $15 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ihr Maximum erreicht hat. Wenn die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Fall wirklich mit dem Zerfall der größeren Ausgangspartikel in kleinere Au-NP zusammenhängt, würde diese Energiedichte für die drei untersuchten Partikelsorten die Grenze bis zum Stattfinden dieser Morphologieänderungen darstellen. Zum Vergleich der Effizienz der unterschiedlich großen Gold-Partikel wurde anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten wie bereits beschrieben die Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche in den bestrahlten Küvetten berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 5.47 mit und ohne Korrektur durch die aus den Referenzmessungen erhaltenen Daten gezeigt. Dort lässt sich auch in diesen Experimenten eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche von der verwendeten Energiedichte bei Zugabe von Auramin erkennen.

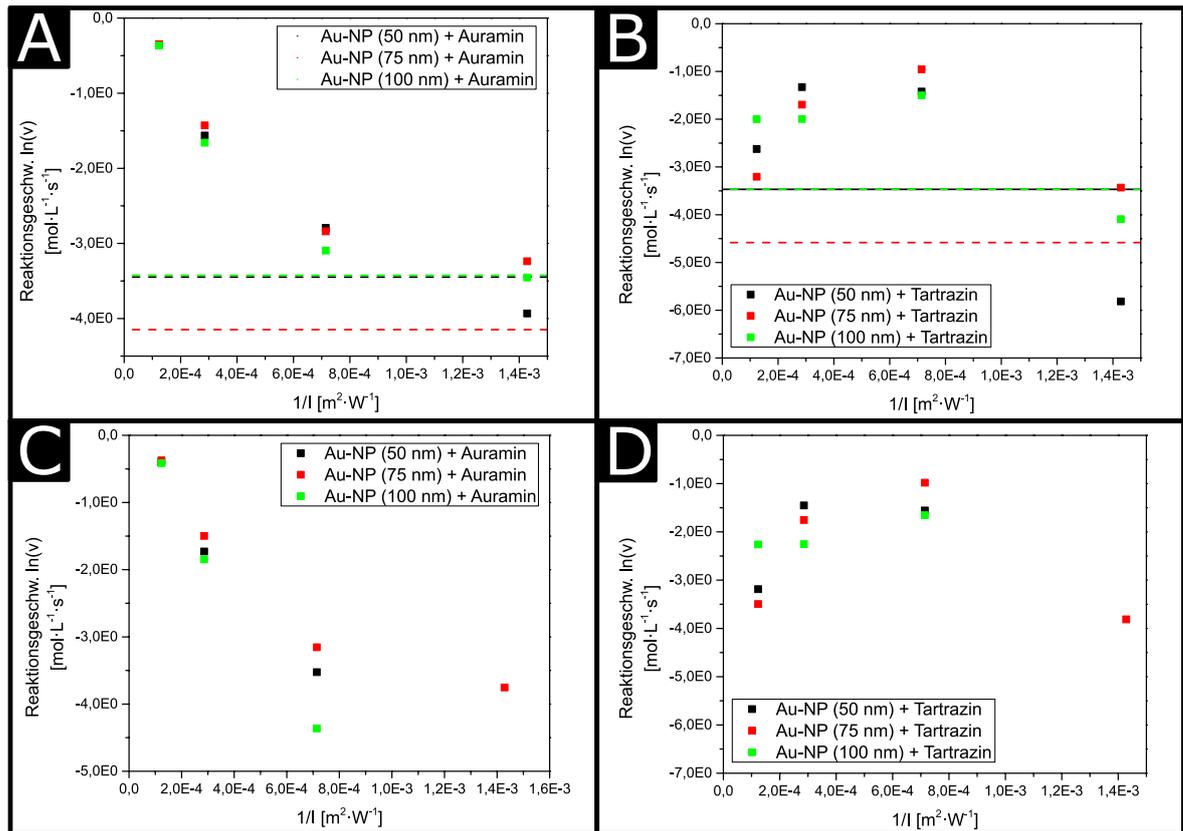


Abbildung 5.46: (A und B): Reaktionsgeschwindigkeiten für 50 nm, 75 nm und 100 nm große Au-NP gemischt mit Auramin bzw. Tartrazin bei unterschiedlichen Laser-Intensitäten. Referenzmessungen ohne Bestrahlungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. **(C und D):** Durch Referenzmessungen korrigierte Reaktionsgeschwindigkeiten für große Au-NP gemischt mit Auramin bzw. Tartrazin bei unterschiedlichen Laser-Intensitäten. Die Werte nehmen bei Verwendung von Auramin mit steigender Laserintensität kontinuierlich zu. Bei Verwendung von Auramin lässt sich ein Maximum erkennen, nachdem bei steigender Intensität die Reaktionsgeschwindigkeit wieder abfällt.

Diese zeigt sich jedoch nicht so deutlich ausgeprägt wie in den Experimenten mit dem fokussierten Laserstrahl, was den Einfluss der dort beobachteten Energiedichte abhängigen Agglomeration der Partikel auf die Reaktionsrate verdeutlicht. Im Falle der mit Tartrazin durchgeführten Experimente lässt sich die Größenabhängigkeit der Reaktionsrate von der Partikelgröße nicht erkennen. Daher kann vermutet werden, dass die Farbstoffmoleküle des Tartrazins nicht mit der Oberfläche der Partikel direkt wechselwirken und an dieser anhaften. Die generell sehr viel niedrigeren Reaktionsraten des Tartrazins im Vergleich zum Auramin stützen die Vermutung, dass sich die Farbstoffmoleküle mit positiver Ladung (Auramin) näher bei den geheizten Gold-Partikeln befinden und dort häufiger zersetzt werden. Es fällt beim Vergleich der Verläufe der mit Korrektur erhaltenen Werte bei beiden Farbstoffen auf, dass sie einen markanten Punkt bei $15 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($7\cdot 10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{W}^{-1}$) aufweisen. Beim Auramin nimmt an diesem Punkt die Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche das erste Mal stark zu. Bei Tartrazin nimmt sie genau bei dieser Energiedichte aufgrund der vermuteten Morphologieänderungen wieder stark ab. Beide Beobachtungen bestätigen, dass bei dieser Energiedichte starke Morphologieänderungen der Partikel durch das Schmelzen und Zerfallen der Ausgangspartikel und die Bildung von Agglomeraten das Reaktionsverhalten der Farbstoffzersetzung maßgeblich beeinflussen.

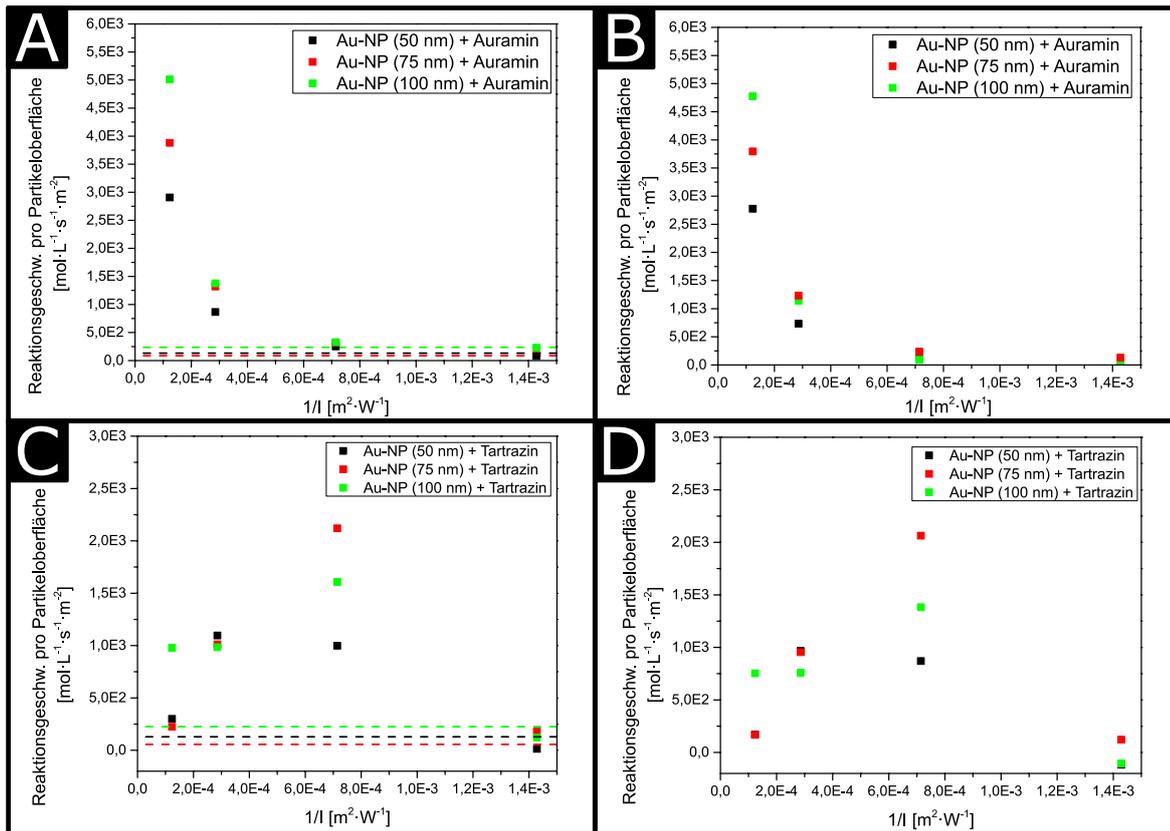


Abbildung 5.47: (A und B): Reaktionsgeschwindigkeiten pro Partikeloberfläche für 50 nm, 75 nm und 100 nm große Au-NP gemischt mit Auramin bei unterschiedlichen Laser-Intensitäten und aufgezogenem Strahl. Mit (B) und ohne (A) Korrektur durch Referenzmessungen ohne Bestrahlung (gestrichelte Linien). **(C und D):** Reaktionsgeschwindigkeiten pro Partikeloberfläche für 50 nm, 75 nm und 100 nm große Au-NP gemischt mit Tartrazin bei unterschiedlichen Laser-Intensitäten und aufgezogenem Strahl. Mit (D) und ohne (C) Korrektur durch Referenzmessungen ohne Bestrahlung (gestrichelte Linien). Abhängig von der Laser Energiedichte lassen sich die gleichen Tendenzen wie für die Reaktionsgeschwindigkeit erkennen (vgl. Abb. 5.46). Die Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche ist hier jedoch tendenziell höher, je größer die verwendeten Partikel sind.

5.1.15 Einfluss der Strahlgröße - Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei 6 mm und 1,8 cm Strahldurchmesser

Um letztendlich die Bestrahlungsexperimente mit dem vergrößerten Laserstrahl mit denen zu vergleichen, bei denen der fokussierte Strahl mit 6 mm Durchmesser verwendet wurde, sind die bei beiden Messreihen erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten pro Partikeloberfläche für die drei untersuchten Partikelgrößen zwischen 50 nm und 100 nm in Kombination mit Auramin in Abb. 5.48 aufgetragen.

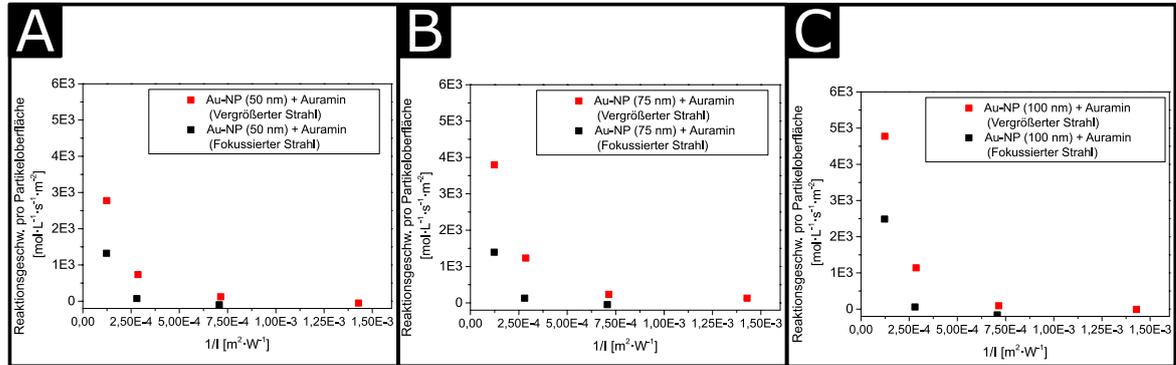


Abbildung 5.48: Reaktionsgeschwindigkeiten pro Partikeloberfläche bei Verwendung des fokussierten Strahls (schwarz, $0,2827 \text{ cm}^{-2}$ Fläche) und des aufgezogenen Strahls (rot, $2,5 \text{ cm}^{-2}$ Fläche) für 50 nm (A), 75 nm (B) und 100 nm (C) große Au-NP gemischt mit Tartrazin bei unterschiedlichen Laser-Intensitäten. Bei Verwendung des aufgezogenen Strahls sind die Werte durchgängig höher als bei Verwendung des fokussierten Strahls.

Bei jeder untersuchten Partikelgröße zeigen sich hier immer eindeutig größere Werte bei gleicher Energiedichte, wenn der vergrößerte Strahl verwendet wird. Zusätzlich ist weiterhin die eindeutige Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche mit der Partikelgröße erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass einerseits der Farbstoffumsatz durch eine effektivere Wärmeentwicklung (aufgrund längerer Phasen mit höherer Temperatur) bei größeren Partikeln erhöht ist. Zusätzlich deutet die bei der Vergrößerung der bestrahlten Fläche ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit darauf hin, dass die zuvor diskutierte geringere Aggregation bei gleichzeitiger Bestrahlung fast aller Partikel dazu führt, dass während der Bestrahlung weniger Reaktionsoberfläche durch Aggregation verloren geht und dadurch der Gesamtumsatz nach der Bestrahlung höher ausfällt.

5.1.16 Temperaturbestimmung anhand der Arrhenius-Gleichung

Ein wichtiges Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen an dem System aus Gold-Partikeln und Farbstoffen ist die Erprobung einer Methode zur Abschätzung der an den Partikeln durch die Laserstrahlung induzierten Temperatur. Die Methode umfasst die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der durch das plasmonische Aufheizen der Gold-Partikel induzierten thermischen Zersetzung der Farbstoffmoleküle. In Anlehnung an die durch die ARRHENIUS Gleichung bestimmte ARRHENIUS-Auftragung der logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeit gegen die inverse Temperatur soll hier die inverse Laserintensität der bei den Bestrahlungsexperimenten verwendeten Laserpulse anstatt der Temperatur aufgetragen werden. Anhand der linearisierten Form der ARRHENIUS-Gleichung kann entsprechend eine Abhängigkeit von der Laserintensität (Gleichung 5.1.5) aufgestellt werden, indem ein Proportionalitätsfaktor (C_T) mit der Einheit $\frac{\text{K}\cdot\text{m}^2}{\text{W}}$ eingeführt wird.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{I \cdot C_T} \quad (5.1.5)$$

$$\ln(v) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{I \cdot C_T} \quad (5.1.6)$$

v = Reaktionsgeschwindigkeit ($\Delta c/\Delta t$)

A = Stoßfaktor

k = Geschwindigkeitskonstante

E_a = Aktivierungsenergie

R = Gaskonstante

T = Temperatur

I = Laserintensität

C_T = Proportionalitätsfaktor

Damit die Methode direkt angewendet werden kann, müssen mehrere Umstände berücksichtigt werden: Es wird eine rein thermische Zersetzung der Moleküle betrachtet und mögliche Nebenreaktionen oder vorgelagerte Reaktionen durch freie Elektronen oder freie radikalische Spezies werden nicht berücksichtigt. Weiterhin ist der Stoßfaktor der Zersetzungsreaktion ist bei der Laserbestrahlung nicht bekannt und kann daher nicht in die Bestimmung der Temperatur einfließen. Es ist also nur eine Abschätzung anhand der relativen Lage der Reaktionsgeschwindigkeiten möglich. Die absolute Lage der Werte kann nicht mit berücksichtigt werden, da diese nicht von dem Wert des logarithmierten Stoßfaktors, welcher den y-Achsenabschnitt der Gleichung angibt, bestimmt werden. Weiterhin muss sichergestellt sein, dass die Reaktion, welcher die Messwerte der Reaktionsgeschwindigkeit folgen, eine Reaktionsordnung von Null (oder pseudo-nullter Ordnung) hat. Ist dies der Fall, wie die in Abschnitt 5.1.9 und 5.1.10 beschriebenen Experimente für die Zersetzung von Auramin und Thioflavin an der Partikeloberfläche vermuten lassen, kann statt der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) die Reaktionsgeschwindigkeit selbst (v) verwendet werden. Die sich damit zu Gleichung 5.1.6 vereinfachende Gleichung kann somit zur Bestimmung der Temperatur zu Gleichung 5.1.8 umgeformt werden, wenn die Steigung der Ausgleichsgeraden der Messwerte (M in Gleichung 5.1.7) vorher definiert wird.

$$M = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{C_T} \Leftrightarrow C_T = -\frac{\left(\frac{E_a}{R}\right)}{M} \quad (5.1.7)$$

$$T = C_T \cdot I = \frac{\left(\frac{E_a}{R}\right)}{M} \cdot I \quad (5.1.8)$$

Ist also die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion der Farbstoffe bekannt oder zumindest abschätzbar, kann über diese Gleichung auch die Reaktionstemperatur bei einer entsprechenden Laserintensität abgeschätzt werden. Allerdings zeigt sich bei der hergeleiteten Gleichung 5.1.8 noch das Problem der absoluten Lage der Temperaturen. Wird hier eine Laserintensität von Null eingesetzt, ergibt sich auch eine Temperatur von Null Kelvin. Um der Tatsache gerecht zu werden, dass sich das Ausgangssystem aus Farbstoff und Partikeln im Bestrahlungsexperiment im idealen Fall bei Raumtemperatur befindet, kann die Abschätzung entsprechend angeglichen werden, wenn die Raumtemperatur als Nullpunkt der Gleichung definiert wird (Gleichung 5.1.9).

$$T = T_{RT} + C_T \cdot I = T_{RT} + \frac{\left(\frac{E_A}{R}\right)}{M} \cdot I \quad (5.1.9)$$

$T_{RT} = 293,15\text{K}$ Die nachträgliche Korrektur der Temperatur und die daraus resultierende Temperaturbestimmung sind aufgrund des fehlenden Bezugs zum eigentlichen ARRHENIUS-Modell weiterhin als Abschätzung zu betrachten. Da sich überwiegend bei den anhand der Experimente gemachten Abschätzungen sehr hohe Temperaturen von mehreren tausend Kelvin ergeben, hat die Temperaturkorrektur nur hohen Einfluss auf kleinere Temperaturen im Bereich von mehreren hundert Kelvin. Eine weitere Methode zur Abschätzung der Temperaturen liegt in der nicht linearen Anpassung der Messwerte unter Einbeziehung der Temperaturkorrektur und der Proportionalitätskonstante C_T . Dazu kann die Relation 5.1.9 in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, beziehungsweise für die Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 5.1.5) eingesetzt werden und es ergibt sich Gleichung 5.1.10. Hier wird ein dem Stoßfaktor äquivalenter Faktor (A_I) wieder mit in das Modell einbezogen, da die sich mit der Gleichung ohne diesen Faktor keine Messwerte der Reaktionsgeschwindigkeit, die einen wert größer als eins haben anpassen lassen. Die sich ergebende Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Laserintensität kann mit einer Datenbearbeitungssoftware anhand dieser Gleichung nicht-linear angepasst und der C_T -Faktor bestimmt werden.

$$\ln(v) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{[(I \cdot C_T) + 293\text{ K}]} + \ln(A_I) \quad (5.1.10)$$

5.1.17 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Farbstoff-Zersetzungsreaktion

Für eine Abschätzung der während der Bestrahlungen an den Au-NP induzierten Temperaturen über die Kinetik der Zersetzungsreaktion der Farbstoffe ist es nötig, die Parameter dieser Reaktion zu kennen. Eine typische kinetische Analyse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie durch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in dem laserbestrahlten System nicht möglich, da eben diese Temperaturen ermittelt werden sollen und diese auf nicht bekannte Weise mit der einstellbaren Laser-Energiedichte skalieren. Daher muss unter Inkaufnahme deutlicher Unterschiede im thermischen Verhalten auf ein Ersatz-System ausgewichen werden, auf das eine verfügbare Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie anwendbar ist. Eine verfügbare Methode ist die Thermogravimetrie, bei der jedoch statt der Nanosekunden-Laserpulse eine kontinuierliche sehr viel langsamere Aufheizmethode verwendet wird. Dieser extreme Unterschied in der Heizmethode kann dazu führen, dass der Zersetzungsmechanismus der Farbstoffmoleküle stärker abweicht als bei der durch die lasergeheizten Au-NP. Des Weiteren ist auch die Umgebung der Farbstoffmoleküle bei der Thermogravimetrie deutlich anders, da diese nicht in Wasser gelöster Form zersetzt werden, sondern in kristalliner Form in Luftatmosphäre. Aus diesen Gründen sind die im Weiteren auf Grundlage der gravimetrischen Messungen erhaltenen Ergebnisse als Abschätzungen der an den Partikeln tatsächlich induzierten Temperaturen anzusehen. Neben der Möglichkeit, die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion bei konventionellem Heizen abzuschätzen, bietet die Thermogravimetrie die Möglichkeit, auch die ungefähre Zersetzungstemperatur der Farbstoffe zu ermitteln. Die durch Messungen

von pulverförmigen Proben der Farbstoffe im Temperaturbereich zwischen 300 und 1000 Kelvin erhaltenen Masseverlust-Kurven sind in Abb. 5.49 aufgetragen. Die beiden positiv geladenen Farbstoffe (Thioflavin und Auramin) zeigen sehr ähnliche Masseverlust-Kurven, bei der die größte Stufe in der gemessenen Masse im Bereich zwischen 500 und 600 Kelvin auftritt. Bei den beiden negativ geladenen Farbstoffen (Tartrazin und Yellow 2G) liegt der Bereich etwa 150 Kelvin höher und umfasst beim Tartrazin einen größeren Temperaturbereich zwischen 650 und 900 Kelvin. Dies könnte ein für die in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung durch Laserbestrahlung beobachteten Unterschiede zwischen positiv und negativ geladenen Farbstoffen mitschwingender Faktor sein, jedoch kann dieser Unterschied, wenn man auch die eindeutigen Hinweise der Interaktion der positiv geladenen Farbstoffe mit der negativ geladenen Oberfläche der Au-NP berücksichtigt, nicht der Hauptgrund für das drastisch unterschiedliche Zersetzungsverhalten der beiden Farbstoffkategorien darstellen.

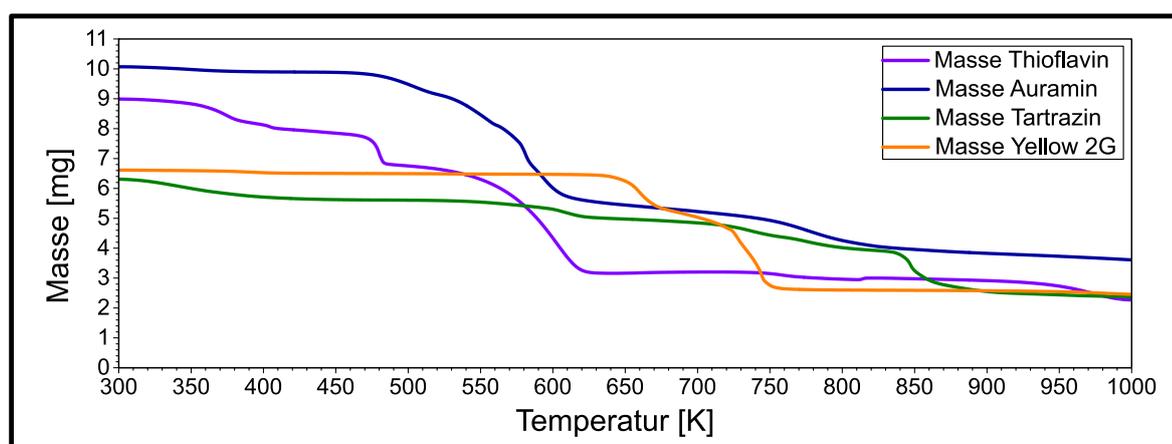


Abbildung 5.49: Thermogravimetrische Masseverlust-Kurven der Zersetzung von Thioflavin, Auramin, Tartrazin und Yellow 2G im Temperaturbereich zwischen 300 und 1000 K. Alle vier Farbstoffe zeigen eine deutliche Zersetzung im Temperaturbereich zwischen 500 und 800 K.

Da bei den negativ geladenen Farbstoffen nur sehr geringe Reaktionsraten festgestellt wurden und des weiteren auf keine Oberflächen bezogene Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsrate ermittelt werden konnte, welche eine Voraussetzung für die Temperaturabschätzung über die ARRHENIUS-Gleichung darstellt, wurden nur die beiden positiv geladenen Farbstoffe (Auramin und Thioflavin) mithilfe der Kissinger Methode analysiert. Die Methode umfasst eine Messreihe der Analysesubstanz, bei der der Wärmestrom der Probe abhängig von der Temperatur bei unterschiedlichen Heizraten (Φ) gemessen wird. Ausschnitte dieser Wärmestrom-Messungen sind in Abb. 5.50A für Auramin und Abb. 5.51A für Thioflavin dargestellt. In den Ausschnitten der Wärmestrom-Kurven sind die Verläufe der Haupt-Peaks zu sehen, welche im Temperaturbereich des größten Masseverlustes in den TG-Kurven in Abb. 5.49 liegen und daher die Peaks der Zersetzungsreaktion darstellen. Bei beiden Messreihen ist eine graduelle Verschiebung des Peakmaximums ($T_{p,i}$) zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate erkennbar. Entsprechend können die Quotienten aus Heizraten und dem Quadrat der Temperaturen der Peakmaxima (Φ/T_p^2) logarithmisch gegen $1000/T_p$ in Kissinger-Plots aufgetragen werden (Abb. 5.50B für Auramin und Abb. 5.51B für Thioflavin). Die Steigung der Trendlinie dieser Auftragungen entspricht letztendlich der Aktivierungsenergie der den Wärmestrom-Peaks zugeordneten Reaktionen, welche in diesem Fall jeweils die Zersetzungsreaktion darstellt. Die erhaltenen Aktivierungsenergien befinden sich mit etwa hundert Kilojoule pro mol in einem typischen Bereich für die thermische Zersetzung von organischen Molekülen und können daher als plausibel angesehen werden. [102–104]

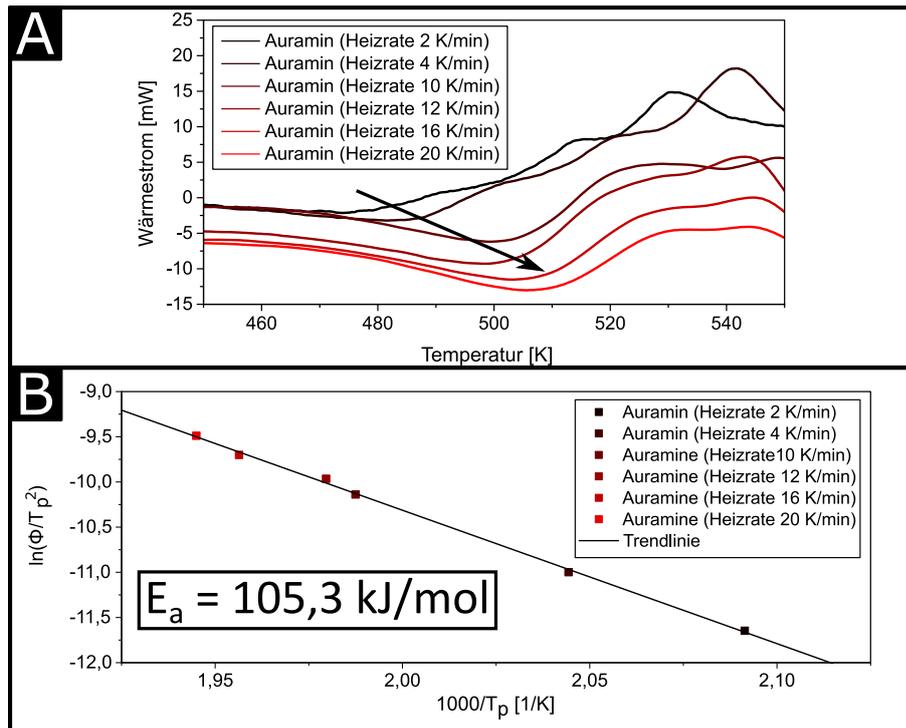


Abbildung 5.50: (A): Darstellung der Wärmestrom-Kurven der Zersetzungsreaktion von Auramin bei unterschiedlichen Heizraten. (B): Kissinger-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion von Auramin. Der Peak der Zersetzungsreaktion im Wärmestrom-Diagramm verschiebt sich bei Änderung der Heizrate. Anhand der Änderung kann die Aktivierungsenergie ermittelt werden.

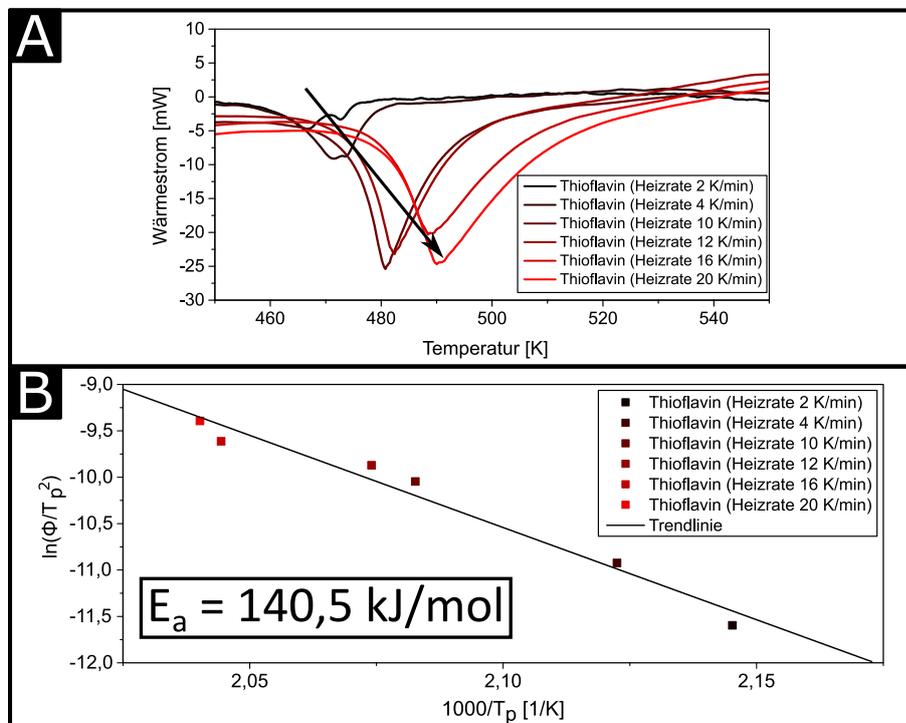


Abbildung 5.51: (A): Darstellung der Wärmestrom-Kurven der Zersetzungsreaktion von Thioflavin bei unterschiedlichen Heizraten. (B): Kissinger-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion von Thioflavin. Der Peak der Zersetzungsreaktion im Wärmestrom-Diagramm verschiebt sich bei Änderung der Heizrate. Anhand der Änderung kann die Aktivierungsenergie ermittelt werden.

5.1.18 Temperaturabschätzung

Lineare Anpassung der Messwerte und Bestimmung der C_T -Faktoren Zur Abschätzung der Temperatur an der Oberfläche der 6 nm großen Gold-Partikel bei der Zersetzung von Auramin (Abb. 5.52 und Abb. 5.53) und Thioflavin (Abb. 5.54) wurden die Messwerte der Reaktionsgeschwindigkeit logarithmiert und gegen die verwendete Laser Energiedichte beziehungsweise die Laserintensität aufgetragen.

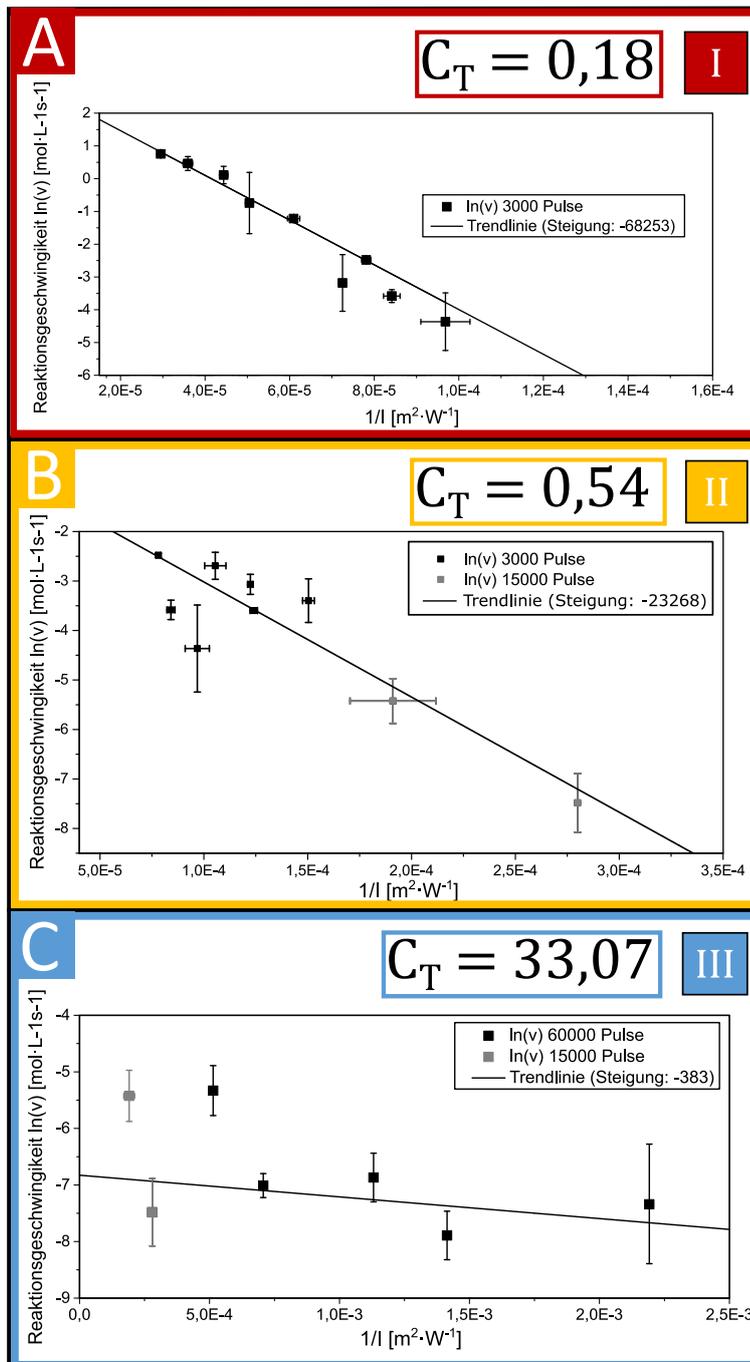


Abbildung 5.52: ARRHENIUS-ähnliche Auftragnungen der Reaktionsgeschwindigkeiten der Zersetzung von Auramin in Mischung mit 6 nm großen Au-NP bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Laserintensitäten. (A): Auftragung und Trendlinie für Region I (B): Auftragung und Trendlinie für Region II (C): Auftragung und Trendlinie für Region III. Für jede Region kann anhand der Steigung der Trendlinie ein spezifischer Umrechnungsfaktor (C_T -Faktor) für das Verhältnis zwischen Laserintensität und Temperatur ermittelt werden, mit denen sich unterschiedliche Temperaturabschätzungen ergeben (siehe Abb. 5.56).

Da sich bei dem Verlauf der resultierenden Auftragung für Auramin feststellen lässt, dass dieser nicht über den gesamten Messbereich linear verläuft, wurde dieser in mehrere Regionen unterteilt und die Messwerte in diesen Regionen einzeln linear angepasst. In Region I, welche die höchsten verwendeten Laserintensitäten umfasst und die Reaktionsraten die höchste Steigung aufweisen, konnte zunächst mithilfe von Gleichung 5.1.7 ein C_T Faktor von $0,18 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$ ermittelt werden. In der zweiten Region, die mittlere Laserintensitäten umfasst, ist der ermittelte Faktor leicht größer und beträgt $0,54 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$. In der dritten Region, bei deren Messwerten die niedrigsten Laserintensitäten verwendet wurden, ist der C_T Faktor deutlich größer als bei den beiden anderen Regionen. In dieser Region lässt sich auch aufgrund der sehr geringen Reaktionsraten und nicht eindeutig zu beobachtenden Änderungen der Partikelmorphologie keine oder kaum eine Umsetzung der Farbstoffmoleküle durch Laser induziertes Heizen vermuten. Dementsprechend sind die mit diesem Faktor erhaltenen Temperaturen mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht plausibel.

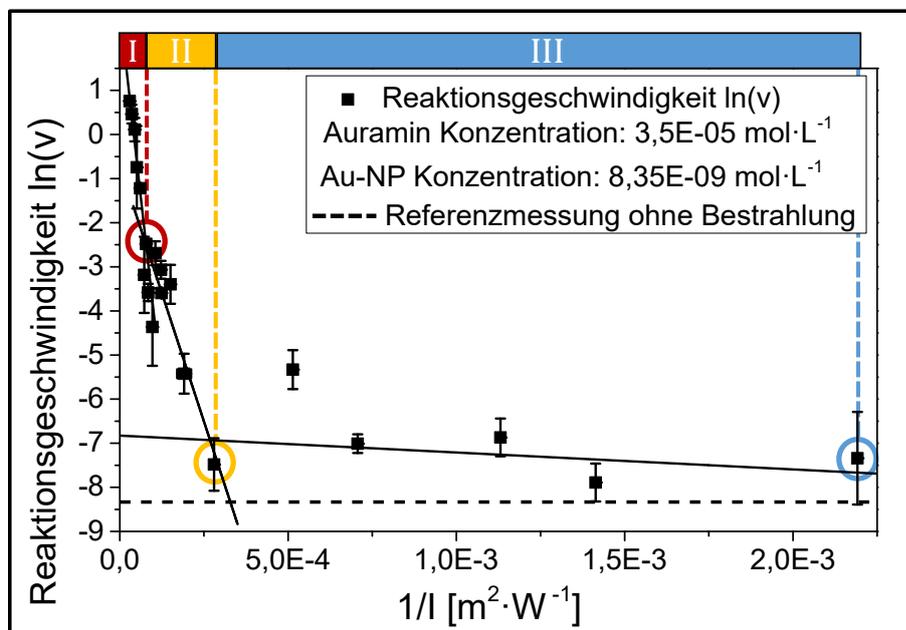


Abbildung 5.53: Kombinierte Darstellung der ARRHENIUS-ähnliche Auftragungen der Reaktionsgeschwindigkeiten der Zersetzung von Auramin in Mischung mit 6 nm großen Au-NP bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Laserintensitäten.

Die Auftragung der bei den Bestrahlungsexperimenten mit Thioflavin und den 6 nm großen Gold-Partikeln erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abb. 5.54 gegen die inverse Laserintensität aufgetragen. Da mit diesem Farbstoff nur Experimente bei hohen Laserintensitäten gemacht wurden und die Messwerte in dem untersuchten Bereich annähernd linear verlaufen, ist hier auch nur eine lineare Anpassung der Messdaten vorgenommen worden. Der anhand dieser Daten ermittelte C_T -Faktor beträgt $0,2 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$ und ist damit dem Wert für die Anpassung der Messdaten aus Region I der Messungen mit Auramin sehr ähnlich, was auf eine Reproduzierbarkeit der Methode für die beiden sich sehr ähnlich verhaltenden Farbstoffe hindeutet.

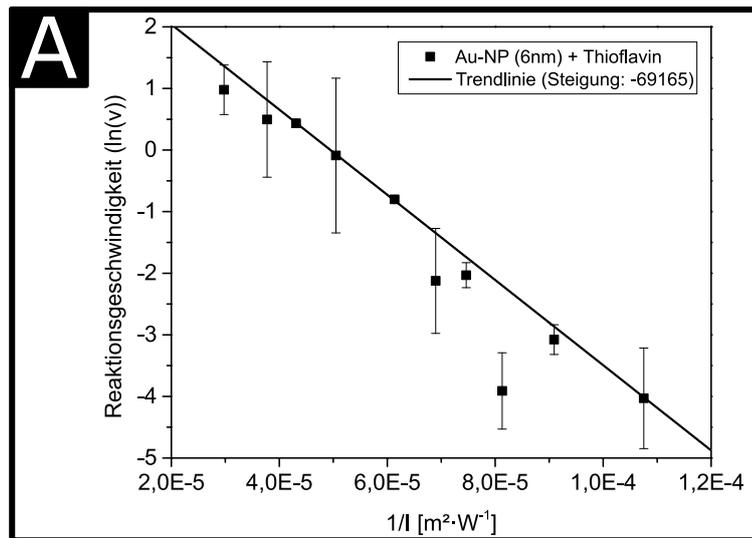


Abbildung 5.54: Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Zersetzung von Thioflavin bei Verwendung von 6 nm großen Au-NP bei unterschiedlichen Laser Energiedichten. Analog zu den Auftragung für das Auramin kann hier ein Umrechnungsfaktor mit ähnlichem Wert wie für Region III ($C_T = 0,2 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$) ermittelt werden und es ergibt sich ein ähnlicher Temperaturbereich wie beim Auramin.

Nicht-Lineare Anpassung der Messwerte und Bestimmung der C_T -Faktoren Neben den linearen Anpassungen der erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitswerte der Experimente mit Gold-Partikeln und dem Auramin Farbstoff bei unterschiedlichen Laserintensitäten aus dem vorangehenden Abschnitt sind in Abb. 5.55A die anhand der Messdaten erhaltenen Anpassungen an Gleichung 5.1.10 aufgetragen. Die dabei erhaltenen C_T -Faktoren und die $\ln(A_I)$ -Werte, die als Äquivalente für den Stoßfaktor interpretiert werden können, sind dort ebenfalls mit angegeben. Es zeigt sich, dass die sich aus der Anpassung ergebenden Kurven nur in einem begrenzten Intensitätsbereiche mit den Messwerten in Einklang gebracht werden können, was die in den linearen ARRHENIUS-ähnlichen auftretende Nichtlinearität bestätigt. Es kann hier eine Region ausgemacht werden, in der die Messwerte eindeutig nicht dem laserinduzierten Zersetzungsprozess zugeordnet werden können.

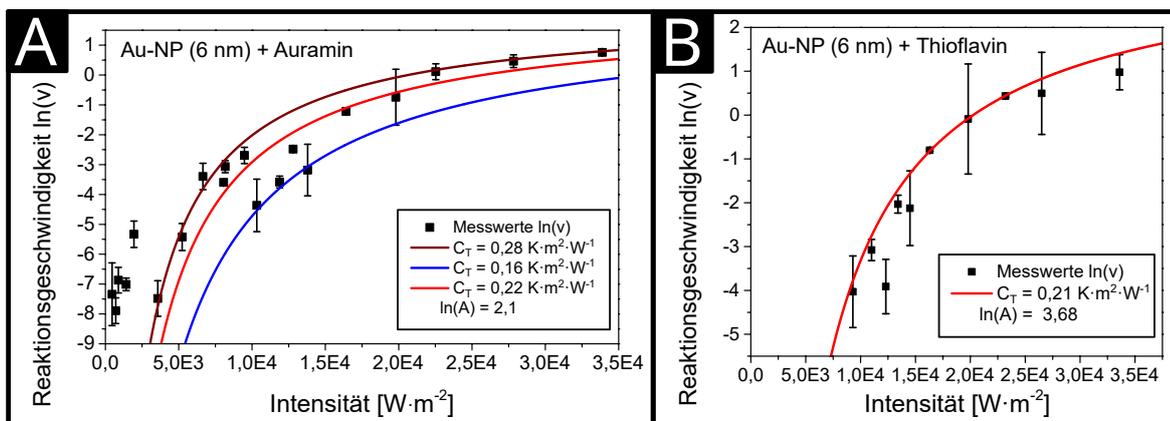


Abbildung 5.55: Auftragungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten und nicht-lineare Anpassungskurven mit C_T -Faktoren und Stoßfaktor äquivalenten Parametern. (A): Auftragung der Messwerte für die Experimente der laserinduzierten Zersetzung von Auramin an 6 nm großen Gold-Partikeln. Nicht mit den Anpassungskurven korrelierbare Messwerte sprechen für einen nicht von der Laserstrahlung abhängigen Prozess. Es ergibt sich ein mittlerer C_T -Faktor von $0,22 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$. (B): Auftragung der Messwerte für die Experimente mit 6 nm großen Gold-Partikeln mit Thioflavin. Es ergibt sich ein zu den Experimenten mit Auramin fast identischer C_T -Faktor von $0,21 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$.

Für kleine Intensitäten von bis zu $2,5 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ sind Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen worden, die für den Verlauf der angepassten Kurve zu groß sind. Die große Abweichung bei kleinen Intensitäten kann durch einen bei diesen Intensitäten abweichenden Zersetzungsmechanismus zustande kommen oder darauf hinweisen, dass es bereits ohne den Einfluss des Lasers zu einer Verringerung der Farbstoffextinktion kommt, welche sich in niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten bei Intensitäten, bei denen eigentlich keine Zersetzungsreaktion zu erwarten wäre, äußert. Die dargestellten Anpassungskurven ergeben sich mit einem $\ln(A_I)$ Parameter von 2,1 und es ergeben sich C_T -Faktoren im Bereich zwischen $0,16$ und $0,28 \text{ K} \cdot \text{m}^2 \text{W}^{-1}$. Damit ergibt sich ein mittlerer C_T -Faktor von $0,22 \text{ K} \cdot \text{m}^2 \text{W}^{-1}$ für die Temperaturabschätzung anhand der Experimente mit Auramin. Neben den Anpassungen an die Messwerte der Experimente mit Auramin sind ebenfalls die aus den Experimenten mit Thioflavin erhaltenen Messwerte in Abb. 5.55B dargestellt. Hier wurden erst ab einer Intensität von etwa $7,5 \cdot 10^5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ Messwerte aufgenommen. Es zeigt sich, dass nahezu alle Messwerte mit der Anpassungskurve korrelierbar sind und sich ein der Anpassungen der Kurven, die mit Auramin erhalten wurden, fast identischer C_T -Faktor von $0,21 \text{ K} \cdot \text{m}^2 \text{W}^{-1}$ ergibt. Allerdings wurde hier auch ein anderer $\ln(A_I)$ Parameter für die Anpassung gewählt. Generell lässt sich hier auch anmerken, dass bei der nicht-linearen Anpassung der in der linearen Anpassung gut erkennbare abrupte Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, welcher sich mit der Veränderung der Umsatzfähigkeit der Partikel durch Schmelz- und Siedeprozesse in Verbindung bringen lässt, weniger ausgeprägt erkennbar ist.

Abschätzung der Temperaturen anhand der aus der linearen Anpassung erhaltenen C_T -Faktoren Anhand der hier bestimmten C_T -Faktoren und der im Abschnitt 5.1.17 ermittelten Aktivierungsenergien lassen sich die Temperaturen bei beiden Zersetzungsreaktionen über Gleichung 5.1.9 ermitteln und gegen die Energiedichte auftragen. Die Auftragungen für Auramin sind in Abb. 5.56 dargestellt und die für Thioflavin sind in Abb. 5.57 dargestellt. Bei den für Auramin gemachten Auftragungen zeigt sich sofort, dass die anhand des C_T -Faktors der Region, in der die sehr niedrigen Energiedichten verwendet wurden, nicht plausibel sein können. Selbst bei Energiedichten unter $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, bei denen keine Morphologieänderungen der Partikel beobachtet werden konnten und auch keine nennenswerte Zersetzung der Farbstoffe gezeigt werden konnte, ergeben sich Temperaturen von mehreren Zehntausend Kelvin. Bei der Verwendung der deutlich kleineren C_T -Faktoren, die unter eins liegen, sind die Temperaturwerte eindeutiger nachvollziehbar und realistischer. Bei Verwendung des aus der Anpassung der Messpunkte aus Region II der Messdaten für Auramin erhaltenen C_T -Faktors wird ein Temperaturverlauf erhalten, bei dem sich der Schmelzpunkt von Gold (1337 K)^[105] bei einer Energiedichte von $20 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ wiederfindet. Dies deckt sich jedoch noch nicht mit den anhand der TEM-Aufnahmen gemachten Beobachtungen in Bezug auf die hier verwendeten 6 nm großen Gold-Partikel (siehe Abb. 5.33 und Abb. 5.34). Dort konnte eine eindeutige Morphologieveränderung der Partikel erst ab einer Energiedichte von $36 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis $120 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ festgestellt werden. Bei dieser Energiedichte ist der Verlauf der abgeschätzten Temperaturen bereits in der Region der Siedetemperatur von Gold (3500 K)^[106], was mit der Beobachtung von sehr kleinen Partikeln aufgrund des Zerfalls der größeren siedenden, zusammengeschmolzenen Partikel einhergehen würde, die erst bei noch höheren Energiedichten gemacht wurde.

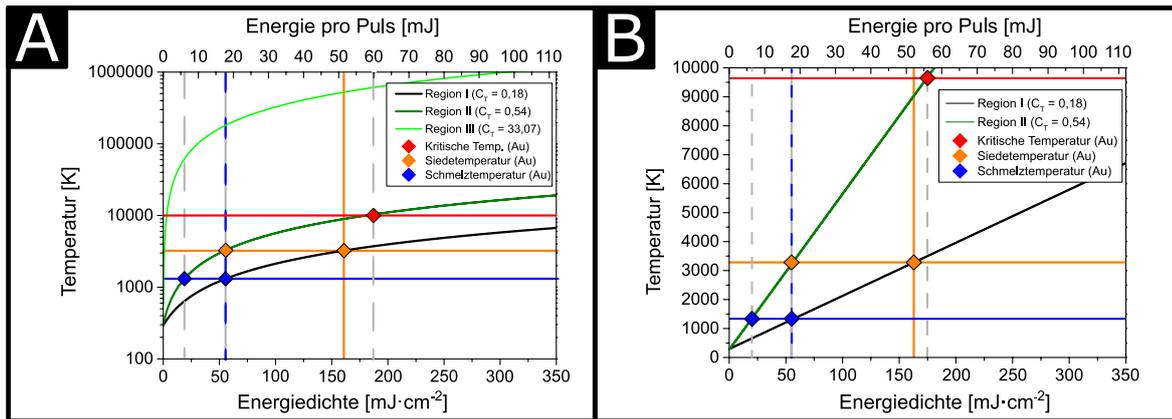


Abbildung 5.56: (A und B): Darstellung der über die lineare Anpassung der ARRHENIUS-Gleichung ermittelten Temperaturen an der Au-NP Oberfläche in Abhängigkeit der Laser Energiedichte bei Verwendung von Auramin. Neben den in Grüntönen angegebenen Verläufe, der sich bei der Verwendung der unterschiedlichen C_T -Faktoren ergebenden Temperaturverläufe sind die kritische Temperatur (rot), die Siedetemperatur (orange) und die Schmelztemperatur (blau) von Gold als horizontale Linien angegeben. Die entsprechenden Schnittpunkte mit den Temperaturverläufen sind durch die farbigen Rauten angegeben. Vertikale Linien markieren die zu den abgeschätzten Temperaturverläufen gehörigen Energiedichten der Laserpulse.

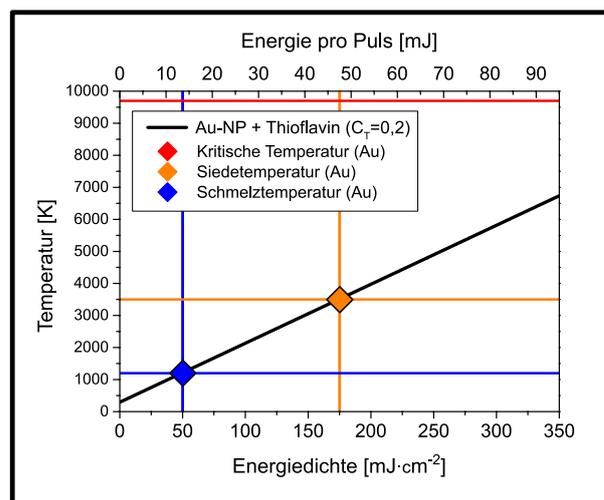


Abbildung 5.57: (A und B): Darstellung der über die Arrhenius-Gleichung ermittelten Temperaturen an der Au-NP Oberfläche in Abhängigkeit von der Laser Energiedichte bei Verwendung von Thioflavin. Neben dem abgeschätzten Temperaturverlauf sind die kritische Temperatur (rot), die Siedetemperatur (orange) und die Schmelztemperatur (blau) von Gold als horizontale Linien angegeben. Die entsprechenden Schnittpunkte mit den Temperaturverläufen sind durch die farbigen Rauten angegeben. Vertikale Linien markieren die zu den abgeschätzten Temperaturverläufen gehörigen Energiedichten der Laserpulse

Des Weiteren findet sich die kritische Temperatur von Gold (9700 K)^[107] in diesem Temperaturverlauf bereits bei einer Energiedichte von $130 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ wieder. Was aufgrund der Tatsache, dass, wenn diese Temperaturen bei der Bestrahlung an den Partikeln erreicht worden wäre, sämtliche Partikel in ihrer Struktur vollkommen aufgelöst worden wären, nicht sein kann. Es wurden bei diesen Energiedichten bei allen bestrahlten Gold-Partikeln immer noch Partikelstrukturen gefunden. Daher ist die Verwendung des C_T -Faktors von $0,54 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$ ebenfalls nicht sinnvoll. Bei dem letzten verbliebenen C_T -Faktor mit dem Wert $0,18 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$ lassen sich die anhand der TEM-Aufnahmen gemachten Beobachtungen am ehesten in Einklang bringen. Außerdem liegen die aus den nicht linearen Anpassungen für die Experimente mit Auramin und Thioflavin mit 6 nm Gold-Partikeln erhaltenen C_T -Faktoren und die sich daraus ergebenden Temperaturbereiche in einem fast identischen Bereich von $0,2$ bis $0,22 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$ (siehe Abb. 5.58). Dies lässt diesen Größenbereich der C_T -Faktoren als plausibel erscheinen und es

werden wahrscheinlich die realistischsten Temperaturwerte bei deren Verwendung erhalten. Hier ist die Schmelztemperatur bei einem Wert von $55 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht, was etwas über dem Bereich liegt, in dem die ersten auffällig runden, aus der Schmelze erstarrten Partikel gefunden werden konnten. Ab einer Energiedichte von über $120 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $200 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ konnten auf den TEM-Aufnahmen sehr kleine und so gut wie keine größeren Partikel im Bereich über 10 nm mehr gefunden werden, was sich mit dem durch das Sieden von stark aufgeheizten Partikeln ausgelöste Zerfallen dieser Partikel in Einklang bringen lässt.

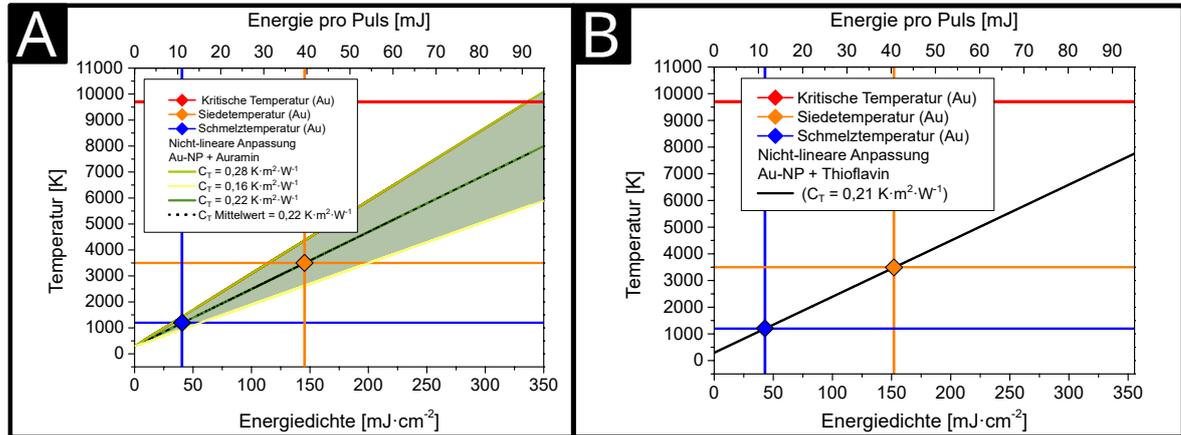


Abbildung 5.58: Darstellung der über die nicht-lineare Anpassung der Arrhenius-Gleichung ermittelten Temperaturen an der Au-NP Oberfläche in Abhängigkeit der Laser Energiedichte bei Verwendung von Auramin (A) und Thioflavin (B). Neben dem abgeschätzten Temperaturverlauf sind die kritische Temperatur (rot), die Siedetemperatur (orange) und die Schmelztemperatur (blau) von Gold als horizontale Linien angegeben. Die entsprechenden Schnittpunkte mit den Temperaturverläufen sind durch die farbigen Rauten angegeben. Vertikale Linien markieren die zu den abgeschätzten Temperaturverläufen gehörigen Energiedichten der Laserpulse.

Die kritische Temperatur von Gold liegt bei diesem Temperaturverlauf weit außerhalb des untersuchten Energiedichtebereiches. Dies kann mit der Literaturangabe, dass ähnliche Temperaturen von etwa 10.000 Kelvin erst beim Einsatz von Ablationsverfahren erreicht werden, in Verbindung gebracht werden. Bei diesen Verfahren werden üblicherweise sehr viel höhere Energiedichten im Bereich von mehreren $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ eingesetzt.^[108] Werden die Daten der mit Thioflavin durchgeführten Experimente, bei denen ein C_T -Faktor von $0,2$ ermittelt wurde, ausgewertet, ergibt sich ein dem zuvor besprochenen Verlauf sehr ähnlicher Temperaturverlauf (siehe Abb. 5.57 und Abb. 5.58B). Auch hier ist die Schmelztemperatur der Gold-Partikel im Bereich von $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht und die Siedetemperatur liegt, bei einem leicht höheren Wert von $175 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, was jedoch auch noch im dem Bereich liegt in dem aus den TEM-Aufnahmen ein Sieden der Partikel vermutet werden konnte. Werden diese Temperaturverläufe in Bezug auf die beobachtete Verstärkung der Agglomeration durch die Bestrahlung bei Zugabe von Auramin zu den Partikeln betrachtet, zeigt sich bereits bei einer Energiedichte von $7,5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ein deutlicher Effekt. Bei dieser Energiedichte zeigen die Temperaturverläufe Temperaturen im Bereich von 500 K bis 600 K an. Dies kann als plausibel angesehen werden, wenn angenommen wird, dass die Ligandmoleküle (MPS, Zündtemperatur: 568 Kelvin)^[109] etwa bei diesen Temperaturen zersetzt werden können und diese Temperaturen wirklich nur direkt an der Oberfläche der Partikel herrschen. Werden die an den bestrahlten Gold-Partikeln gemachten XPS-Messungen hier mit in Betracht gezogen, liegen die anhand des Modells vorhergesagten Temperaturen für die geringen Energiedichten ebenfalls in einem plausiblen Bereich, da die Bildung von Sulfaten und Carbonaten durch die Decarboxylierung der Carboxylgruppen und die Zersetzung der Thiolgruppen der Partikel-Liganden dort nachgewiesen werden konnte und diese in einem Temperaturbereich von 300 K bis 400 K stattfinden. Somit ist es auch plausibel, dass in diesem Energiedichtebereich sehr geringe Reaktionsraten ermit-

telt werden könnten, da sich deren Zersetzungstemperaturen in einem ähnlichen, aber etwas höheren Bereich befinden (siehe Abb. 5.49). Allerdings ist hier hervorzuheben, dass beobachtet wurde, dass es erst zu gut messbaren Reaktionsraten kommt, wenn Energiedichten verwendet werden, welche sich im Bereich von $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ befinden und somit die Temperatur nach den Temperaturverläufen der Schmelztemperatur der Gold-Partikel nahe kommen. Es könnte sein, dass für eine entsprechend hohe Umsatzrate eine starke Morphologieänderung der Partikel nötig ist. Nach dieser Morphologieänderung könnte die Oberfläche der Partikel einerseits anders beschaffen sein (andere Kristallfacetten) und andererseits (was wahrscheinlicher der Grund ist) von den Ligandmolekülen weitestgehend befreit worden sein. Dabei könnten die Partikel immer noch ladungsstabilisiert sein, aber eine weiterhin negativ geladene Oberfläche aufweisen. Sind keine Ligandmoleküle mehr an der Oberfläche vorhanden, haben die Farbstoffmoleküle somit mit höherer Wahrscheinlichkeit die Möglichkeit, an die Oberfläche zu adsorbieren, um dort zersetzt zu werden. Ein Argument, was hiergegen spricht, ist die durch die XPS-Messungen nachgewiesene Anwesenheit des Schwefels der MPS-Liganden auf der Oberfläche der Gold-Partikel. Allerdings ist hier auch nicht eine Aussage über den quantitativen Bedeckungsgrad mit möglichen restlichen Schwefel-Spezies getroffen, welcher durchaus sehr viel geringer als vor der Bestrahlung ausfallen kann. Generell ist anzumerken, dass, wenn die Beobachtungen in Bezug auf die Gold-Partikel unterschiedlicher Größe mit in Betracht gezogen werden, die ermittelten Temperaturverläufe mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mehr gültig sein werden. Es hat sich anhand der Experimente mit den größeren Partikeln gezeigt, dass dort die Morphologieänderungen schon bei sehr viel geringeren Energiedichten auftreten können (Schmelzen wahrscheinlich bereits ab $7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und Sieden beziehungsweise Zerfallen der Partikel bei $14 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, siehe Abb. 5.40 und Abb. 5.45). Auch die Art der Experimentführung in Bezug auf die Bestrahlung macht die universelle Anwendbarkeit der Temperaturprofile zunichte, da abhängig von der Bestrahlungsvariante (fokussierter Strahl oder vergrößerter Strahl) stark abweichende Reaktionsraten gemessen wurden, was mit der Anzahl an pro Puls getroffenen Partikel zusammenhängt und eine darauf normierte Auswertungsmethode erfordern würde. Generell ist bei der Beurteilung der Ergebnisse für die Temperaturen zu beachten, dass die ermittelten Temperaturbereiche sich mit einer hohen Ungenauigkeit der Abschätzung ergeben haben, bei der einige das System stark vereinfachende Annahmen gemacht wurden (Annahme einer reinen Reaktionsordnung von Null, Nichtberücksichtigung des Stoßfaktors der Zersetzungsreaktion, Annahme einer bei der Laserbestrahlung ähnlichen Aktivierungsenergie der Farbstoffe wie bei herkömmlicher thermischer Zersetzung, Abschätzung der Reaktionsoberfläche unter Annahme immer gleich großer Partikel, grobe Abschätzung des Platzbedarfs der Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche). Daher ist zur weiteren Validierung die Durchführung weiterer Studien zur Wiederholung und Bestätigung der Versuchsergebnisse naheliegend. Alle diese bei der Betrachtung des Systems gemachten Näherungen machen einen Vergleich der Reaktionsraten kompliziert, wenn unterschiedliche Systeme (also auch unterschiedlich große Partikel) in Bezug auf die an den Partikeln herrschenden Temperaturen verglichen werden. Die bei den Experimenten mit unterschiedlich großen Gold-Partikeln erhöhten Reaktionsraten pro Oberfläche berücksichtigen hier nicht die wahrscheinliche Veränderung beziehungsweise die Zunahme an aktiver Oberfläche im System bei dem Zerfall der großen Partikel in viele kleine. Auch wenn die zusätzlich beobachtete Agglomeration der Splitterpartikel bei Zugabe von kationischen Farbstoffen dies abmindert, kann nicht von einer konstanten Oberfläche ausgegangen werden, was die Berechnungen verfälscht. Was jedoch die Annahme unterstützt, dass größere Partikel tatsächlich effizienter zur thermischen Farbstoffzersetzung genutzt werden könnten, sind die bei der Benutzung des aufgezogenen Laserstrahls erhaltenen Messungen mit einem anionischen Farbstoff (Abb. 5.47). Die in dieser Kombination deutlich höheren Reaktionsraten pro Partikeloberfläche sprechen für ein Temperaturprofil mit höheren Maximaltemperaturen bei gleichem Abstand von der Partikeloberfläche und eventuell auch einer längeren Aufrechterhaltung dieser Temperaturen bei großen Partikeln als bei kleinen, da hier auch deutlich mehr Farbstoffmoleküle mit einem größeren Abstand von der Partikeloberfläche umge-

setzt worden sein müssen. Es lässt sich anhand dieser Messungen ebenso ablesen, dass die Umsatzrate in weiter Entfernung der Partikel drastisch wieder absinkt, wenn die Partikel bei mittleren Energiedichten (etwa $15 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) im hohen Maße zersplittert vorliegen und sich wie kleine Partikel mit einem sehr scharfen Temperaturprofil verhalten. Ist nur ein entsprechend scharfes Temperaturprofil vorhanden, wird auch nur sehr wenig anionischer Farbstoff in Entfernung zum Partikel zersetzt. Da bei der Verwendung des fokussierten Laserstrahls die generelle Umsatzrate aufgrund der geringeren Anzahl an getroffenen Partikeln pro Puls immer sehr viel geringer ausfiel, konnten diese Effekte bei den entsprechenden Messungen mit den anionischen Farbstoffen nicht beobachtet werden. Hier ist anzumerken, dass es sich bei dieser Zersetzung nicht mehr um einen oberflächenlimitierten Prozess handelt und die Reaktionsraten nicht mehr direkt der Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit entsprechen und eine entsprechende Geschwindigkeitskonstante nicht bekannt und ohne weitere Methodik auch nicht bestimmbar ist. Daher sind die gemachten Beobachtungen und Schlüsse als Abschätzungen anzusehen. Unter dieser Prämisse sind die erhaltenen Messergebnisse jedoch durchweg in sich konsistent und zeigen schlüssige Tendenzen. Die Farbstoffumsetzung funktioniert generell und ist durch die Laser-Energiedichte in ihrer Umsatzrate steuerbar. Die Veränderungen der Partikeleigenschaften lassen sich schlüssig mit temperaturinduzierten Prozessen (Ligandenverlust, Schmelzen, Sieden) begründen und anhand von unterschiedlichen Messmethoden und mit Literaturdaten korrelieren. Die bislang so noch nie durchgeführten Temperaturabschätzungen anhand der ARRHENIUS-Gleichung erweisen sich als tendenziell plausibel und korrelieren in Teilen des untersuchten Energiebereiches mit Literaturergebnissen und lassen sich zusätzlich mit den Ergebnissen der kommenden Abschnitte dieser Arbeit in Einklang bringen. Dies wird im Abschnitt 5.3 noch weiter diskutiert. Daher stellt diese hier erstmalig vorgestellte Methode zur Temperaturbestimmung an lasergeheizten Nanopartikeln einen interessanten und deutlich ausbaufähigen Ansatz dar. Aufgrund der Komplexität der während der Bestrahlung und bei der Farbstoffzersetzung ablaufenden Prozesse ist noch reichlich Spielraum zur Erlangung eines tiefgreifenden Verständnisses des Zusammenspiels dieser Prozesse und zur Verfeinerung und Anpassung der Methode vorhanden und es lassen sich sehr wahrscheinlich noch genauere Temperaturbestimmungen machen.

5.1.19 Zusammenfassung (Teil I)

Die Zersetzung von unterschiedlich geladenen Farbstoffen an Gold-Partikeln in wässriger Lösung, die durch Nanosekunden-Laserpulse plasmonisch geheizt wurden, konnte gezeigt werden. Referenzexperimente schließen eine direkte Zersetzung durch die Laserstrahlung oder Änderungen des pH-Wertes aus. Kationische Farbstoffe werden aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der negativ geladenen Oberfläche der Partikel leichter zersetzt als anionische Farbstoffe, welche sich im Mittel weiter von der Partikeloberfläche entfernt befinden. Ein scharfes Temperaturprofil kann daher an der Partikeloberfläche angenommen werden. Der Zersetzungsprozess ist bei den kationischen Farbstoffen oberflächenlimitiert und es kann eine Reaktionsordnung pseudo-nullter Ordnung angenommen werden. Es können experimentell abhängig von Energiedichte und Pulsanzahl, aber auch von der Partikelgröße und Kombination mit den Farbstoffen vielfältige Einflüsse auf die Partikelmorphologie (siehe Abb. 5.59 und Abb. 5.60) und auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoffzersetzung (Abb. 5.61 und Abb. 5.62) beobachtet werden.

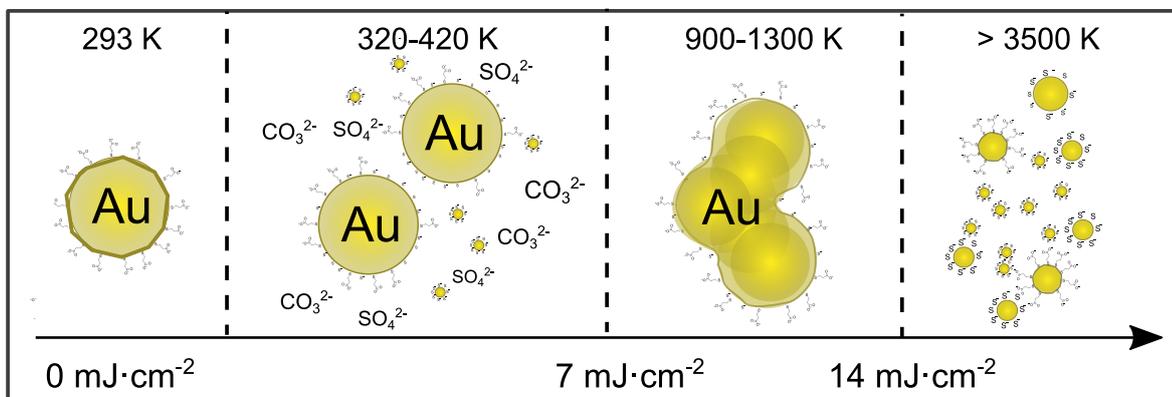


Abbildung 5.59: Übersicht der morphologischen Veränderungen der großen Gold-Partikel (30 - 130 nm) abhängig von der Energiedichte und abgeschätzte Temperaturbereiche. Bei Energiedichten bis zu $7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich Carbonate und Sulfate nach der Bestrahlung nachweisen (Zersetzung der Liganden bei 320-420 K) und es treten sehr kleine Partikel auf (Schmelzprozesse an der Oberfläche der Partikel). Zwischen 7 und $14 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ finden sich sehr große zusammengeschmolzene Partikelaggregate (900-1300 K). Ab $14 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ finden sich sehr viele kleine Partikel und keine sehr großen Partikel mehr (Siede- und Fragmentationsprozesse der Partikel bei Temperaturen ab 3500 K).

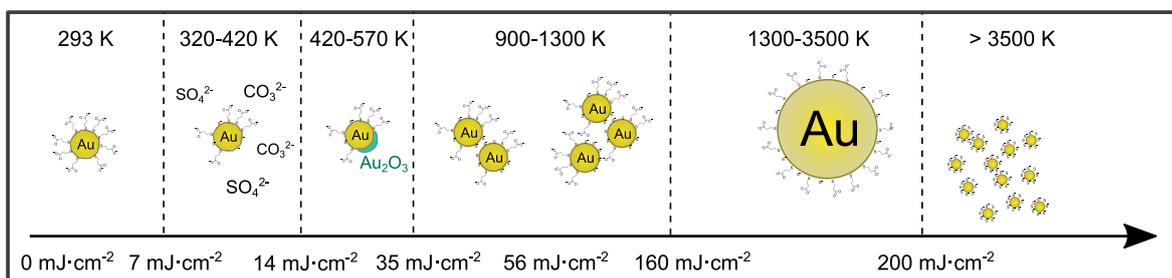


Abbildung 5.60: Übersicht der morphologischen Veränderungen der kleinen Gold-Partikel (6 nm) abhängig von der Energiedichte und abgeschätzte Temperaturbereiche. Bei Energiedichten ab 7 - $14 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich Carbonate und Sulfate nach der Bestrahlung nachweisen (Zersetzung der Liganden bei 320-420 K) Zwischen 14 und $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist die Bildung von Gold Oxid bei 420 bis 570 K möglich. Ab $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ findet verstärkt Agglomeration und Partikelkoaleszenz statt (900-1300 K). Bei $160 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich größere, rund geschmolzene Partikel finden (1300-3500 K) und ab $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ findet starke Fragmentierung und Sieden der Partikel statt ($> 3500 \text{ K}$).

Theoretische Überlegungen zur maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Farbstoff-Zersetzung zeigen, dass die experimentell bestimmten Reaktionsraten weitaus niedriger sind als die maximal möglichen, was darauf hindeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für eine thermische Zersetzung

der Farbstoffmoleküle trotz der bei den kationischen Farbstoffen auftretenden attraktiven Wechselwirkung sehr gering ist. Ein zu kurzer Zeitraum, in dem eine hinreichend hohe Temperatur herrscht und Effekte wie eine thermisch induzierte konvektive Strömung können daher sehr wahrscheinlich zu einer drastischen Verringerung der Reaktionswahrscheinlichkeit beitragen. Es lässt sich experimentell beobachten, dass schon bei sehr geringen Energiedichten (ab $7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) eine anhand von XPS-Messungen nachgewiesene thermisch induzierte Zersetzung der Partikel-Liganden stattfindet und laut TEM- und DLS-Messungen die Destabilisierung und Aggregation der Partikel fördert, welche bei Anwesenheit der kationischen Farbstoffe noch um ein Vielfaches verstärkt auftritt. In diesem Bereich kann daher von für die Zersetzung der Ligandmoleküle typischen Temperaturen zwischen 320 K und 500 K ausgegangen werden. Bei Energiedichten ab $15\text{-}20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist mit UV-Vis Spektroskopie ein eindeutiger Umsatz bei der Farbstoffzersetzung beobachtbar, was Temperaturen zwischen 500 K und 900 K (Zersetzungstemperaturen der Farbstoffe) nachweist (siehe Abb. 5.61).

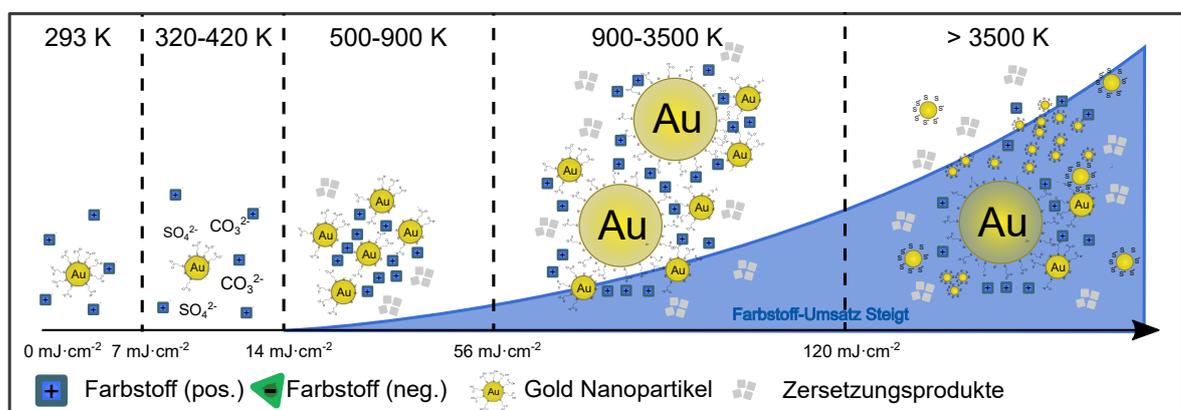


Abbildung 5.61: Übersicht über die morphologischen Veränderungen und die Zersetzungsprozesse bei Verwendung von kationischen Farbstoffen und Gold-Partikeln. Ab einer Energiedichte von $7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ setzt die Zersetzung der Liganden zu Carbonaten und Sulfaten bei 320 bis 420 K ein. Zwischen 14 und $56 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ beginnt eine messbare Farbstoffzersetzung bei 500 bis 900 K und die Agglomeration der Partikel nimmt deutlich zu. Ab $56 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich große, rund geschmolzene Partikel neben den kleinen auf den TEM Aufnahmen finden und die Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoffzersetzung nimmt mit der Energiedichte deutlich zu (900-3500 K). Ist die Energiedichte bei $120 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, treten neben den großen zusammenschmolzenen Partikeln auch kleinere Fragmente der Partikel als Folge von Siede- und Fragmentierungsprozessen bei Temperaturen um 3500 K auf.

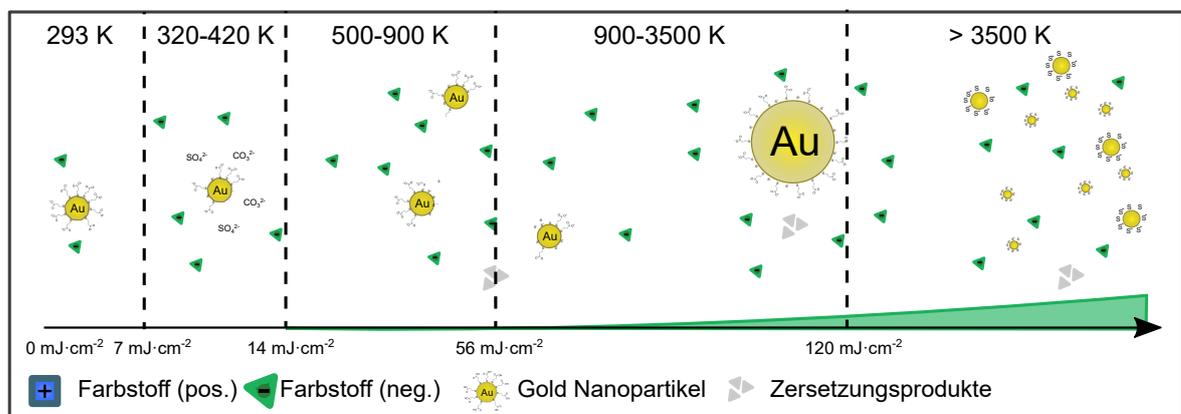


Abbildung 5.62: Übersicht über die morphologischen Veränderungen und die Zersetzungsprozesse bei Verwendung von anionischen Farbstoffen und Gold-Partikeln. Bei Zugabe von anionischen Farbstoffen treten die morphologischen Veränderungen in ähnlichen Energiedichte-Bereichen auf wie bei den reinen Partikeln, denen kein Farbstoff beigemischt wurde (vgl. Abb. 5.60). Die Farbstoff-Zersetzung findet erst bei sehr hohen Energiedichten in sehr geringem Maße statt.

Schmelzprozesse sind bei kleinen Partikeln ab $30\text{-}50\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ anhand der TEM-Aufnahmen nachweisbar und bei größeren Partikeln schon bei sehr viel geringeren Energiedichten (schon ab $7\text{-}14\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) zu beobachten und daher sind Temperaturen zwischen 900 K und 1300 K wahrscheinlich (Abb. 5.59). Bei Messungen mit größeren Partikeln kommt es zu höheren Reaktionsraten pro Partikeloberfläche. Einem Zusammenschmelzen der Partikel folgt bei noch höheren Energiedichten ein Zersplintern der Partikel im Bereich ab $120\text{ - }160\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und führt zum Auftreten sehr kleiner Partikel. Das Erreichen der Siedetemperatur des Goldes von 3500 Kelvin ist hier wahrscheinlich. Die an die *ARRHENIUS*-Gleichung angelehnte angewendete Analyse der Kinetik des Zersetzungsprozesses hat keinen vergleichbaren Anwendungsfall in der Literatur und basiert auf vielen Näherungen und groben Annahmen, was die Annahme eines durch das Laserheizen induzierten wie auch beim konventionellen, langsamen Heizen identischen Zersetzungsmechanismus einschließt. Dennoch liefert sie tendenziell schlüssige Temperaturabschätzungen, die sich mit den durch die anhand der Charakterisierungsmethoden an den bestrahlten Systemen gemachten Beobachtungen erhaltenen Anhaltspunkten für herrschende Temperaturen in Einklang bringen lassen. Als wichtige Näherung im Rahmen der Methode muss beispielsweise die anhand der thermogravimetrischen Messungen ermittelte Aktivierungsenergie als nicht exakt auf die bei der Laserbestrahlung herrschende Situation anwendbar angesehen werden. Eine experimentelle oder theoretische Aufklärung des Zersetzungsmechanismus und entsprechend genauere Bestimmung der Aktivierungsenergie könnte hier die Methodik handhabbarer machen. Auch sind die nicht effektiv kontrollierbaren Einflüsse der Agglomeration und Segregation der Partikel während der Bestrahlung auf den Farbstoffumsatz ein Problem bei der Temperaturbestimmung und verursachen eine große Streuung der Messwerte. Ähnlich verhält es sich mit der temperaturabhängigen Stabilität der Partikel, die sich zwar durch die Auswahl der Partikelgröße etwas variieren lässt, aber in jedem Fall auch einen Einfluss auf die ermittelten Reaktionsraten hat. Eventuell lassen sich mit besser stabilisierten, größeren Partikeln (eventuell Kern-Schale Partikel mit Schale aus thermisch stabilem Material) größere Reaktionsraten erzielen, sofern Heiz- und Zersetzungsprozess nicht durch die Modifikation der Partikel beeinflusst werden. Daneben stellt der in dem bei der Versuchsanordnung gewählten Reaktionsvolumen (3 mL) und dem gewählten Partikel-zu-Farbstoff-Verhältnis allgemein sehr geringe Stoffumsatz ein großes Problem für die genaue Messung der Reaktionsraten dar. Das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrometers in Bezug auf die Änderung der Extinktion vor und nach der Bestrahlung und die Methodik zur Auslöschung anderer auf die Extinktion Einfluss nehmender Effekte (Segregation der Partikel, Zersetzung der Farbstoffe durch Umgebungslicht) ist hier essentiell für die Genauigkeit der Messung und ist als zu verbessern anzusehen. Auch für die Anwendung weiterer Analytik ist der geringe Stoffumsatz ein Problem. Die meisten Methoden von Interesse (NMR, IR) benötigen mindestens 1 mg umgesetzten Farbstoff, was sehr lange Bestrahlungen erfordern (mehrere hunderttausend Pulse) würde, bei denen die zerstörten Partikel immer wieder nachgefüllt werden müssten. Die hier beschriebene und untersuchte Methode zur Bestimmung des Umsatzes der Zersetzungsreaktion und der Abschätzung der Temperaturen an der Partikeloberfläche nach laserinduziertem Heizen in kolloidaler Lösung anhand der *ARRHENIUS*-Gleichung ist daher als weiter zu erproben und deutlich zu verbessern anzusehen. Jedoch stehen die in den kommenden Abschnitten dieser Arbeit anhand einer weiteren Methode zu Temperaturbestimmung lasergeheizter Nanopartikel in einem Komposit-System aus Gold-Kernen mit ZIF-8 Hülle (Au@ZIF Partikel) erhaltenen Ergebnisse denen, die hier erhalten wurden, plausibel gegenüber. Dadurch stärken sie die Belastbarkeit der Ergebnisse beider Methoden. So stellt die Abschätzung der Temperatur anhand der Farbstoffzersetzung und der *ARRHENIUS*-Gleichung trotz der nötigen Näherungen eine interessante, innerhalb dieser Näherungen sinnvolle Ergebnisse liefernde, aber deutlich ausbaufähige Möglichkeit zur Korrelation der Temperatur an der Oberfläche und in der Umgebung der Partikel dar, die mit der angelegten Laser-Energiedichte plasmonisch angeregt werden.

5.2 Teil II: Einkapselung und Bestrahlung von Plasmonischen Partikeln in einer ZIF-8 Matrix

5.2.1 Überblick

Der folgende Abschnitt dient der Beschreibung einer weiteren Methode zur Untersuchung der Auswirkungen von durch hochenergetische Laserpulse geheizten Gold Nanopartikeln auf deren Umgebung anhand der Zersetzung einer die Partikel umgebenden für das Laserlicht durchlässigen Matrix. Dabei werden in 5.2.2 zunächst die Eigenschaften des verwendeten Partikelsystems und die Konzeption der Experimente zur laserinduzierten Zersetzung der die Partikel umgebenden Matrix erläutert und Referenzexperimente zur Überprüfung der Anforderungen an die Partikel in 5.2.3 dargestellt. Es werden erste Bestrahlungsexperimente und die Analyse des qualitativen Einflusses der Laserstrahlung auf die eingekapselten Partikel in 5.2.4 und 5.2.5 dargestellt und diskutiert. Anschließend wird in 5.2.6 und 5.2.7 der Einfluss der Variation der Energiedichte der Laserpulse auf die Zersetzung analysiert. Schließlich wird in 5.2.8 diskutiert, welche Rückschlüsse sich anhand des zersetzten Materials in Bezug auf die beim Zersetzungsprozess umgesetzte Wärmemenge pro Partikel machen lassen. Diese Wärmemenge dient im Weiteren als Grundlage für die Abschätzung der bei der Bestrahlung in diesem System in der Umgebung der Partikel herrschenden Temperaturen und deren örtliche und in der vergleichenden Diskussion (Teil III) zeitliche Profile. Anschließend wird die Verwendung von mehr-komponentigen (Gold-Zinkoxid) Kernpartikeln in dem Partikel-Matrix System in 5.2.9 beschrieben und es werden die bei der Bestrahlung dieser Systeme auftretenden Effekte in Bezug auf die Wärmeleitung zwischen den Komponenten des Systems erörtert. Letztendlich werden die Ergebnisse des Abschnittes in 5.2.10 zusammengefasst.

5.2.2 Grundlegende Konzeption der Experimente

Anstatt die Oberfläche der Partikel mit molekularen Thermometer-Molekülsystemen auszustatten, wurde in diesem Ansatz die Strategie verfolgt, die Partikel in eine temperatursensitive Matrix einzukapseln und die Auswirkungen der Laserstrahlung abhängig von der Laser-Energiedichte auf das Material nach der Bestrahlung zu untersuchen (siehe Abb. 5.63B). Wird die Energiedichte graduell erhöht, sollte sich auch das örtliche Temperaturprofil um die Laser-geheizten Gold-Kerne intensivieren und verbreitern, was zu einer erhöhten Zersetzung der Matrix führt.

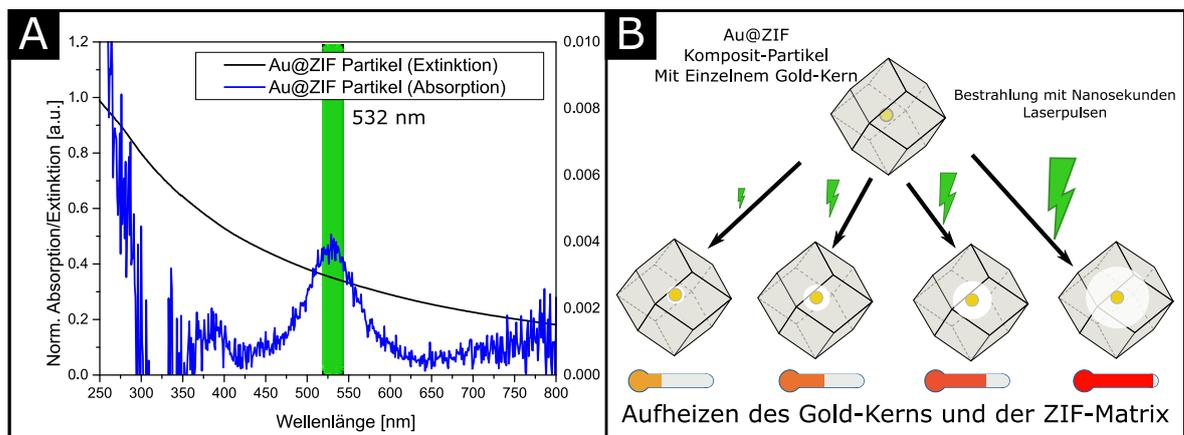


Abbildung 5.63: Durch die plasmonische Anregung mit gepulster Laserstrahlung werden die Gold-Partikel innerhalb der ZIF-Kristallite aufgeheizt und zersetzen thermisch eine von der Laser Energiedichte abhängige Menge an Material in ihrer Umgebung. **(A):** UV-Vis Extinktions- und Absorptions-Spektren von Au@ZIF Komposit-Partikeln. Die in Extinktion vermessenen Komposit-Partikel weisen lediglich eine starke Streuung auf. Erst im Absorptionsmodus bei Verwendung einer ULBRICHT-Kugel wird die Bande der plasmonischen Schwingungen im Spektrum der Partikel bei der Laserwellenlänge (532 nm) sichtbar. **(B):** Schematische Darstellung der Bestrahlungsexperimente. (Adaptiert aus [110])

Als Material zur Einkapselung der heizbaren Gold-Kerne wurde die Metall-Organische Gerüstverbindung (MOF, metal organic framework) ZIF-8 (zeolitic imidazole framework) ausgewählt. Die Einkapselung wurde in vorangehenden Arbeiten gezeigt und hat sich als gut und einfach reproduzierbar erwiesen.^[68,111] Die organische Linker-Komponente (2-Methylimidazol) sowie die verbrückenden Metallionen (Zn^{2+}) weisen keine Extinktion im sichtbaren Spektral-Bereich auf. Auch die aus den Komponenten resultierenden ZIF-8 Nano-Kristallite zeigen lediglich RAYLEIGH-Streuung und das plasmonische Feature der eingekapselten Gold-Kerne, wenn deren Konzentration hoch genug ist (siehe Abb. 5.64A-C), ist mit geringer Intensität neben der Streuung sichtbar, wenn im Extinktionsmodus gemessen wird. Ist die Konzentration der Gold-Kerne gering, gleicht das Spektrum dem von reinen ZIF-8 Partikeln (vgl. Abb. 5.67). Daher lassen sich die eingekapselten Gold-Kerne durch das Material hindurch aufheizen, wenn Laserstrahlung mit hoher Intensität im sichtbaren Bereich verwendet und die Plasmonenresonanz der Partikel angeregt wird. Werden die Extinktionsspektren der Partikel vor und nach einer solchen Laserbestrahlung mit Nanosekunden-Pulsen bei $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlt, lässt sich eine Verminderung des Plasmonenpeaks der Gold-Kerne bei 530 nm erkennen und eine leichte Ausbildung einer neuen Bande bei etwa 510 nm beobachten (siehe Abb. 5.64A) Dies lässt die Vermutung zu, dass die Gold Kerne sich in ihrer Morphologie verändert haben und nach der Bestrahlung sehr viel kleinere Gold-Partikel vorliegen. Generell nimmt die Extinktion bei diesen Proben nach der Bestrahlung im UV-Bereich stark zu, was nahelegt, dass sich organisches Material, welches aus den ZIF-Kristalliten entfernt wurde, nach der Bestrahlung in der Lösung befindet. Dies stellt ein Indiz für die thermisch induzierte Zersetzung der ZIF-8 Matrix um die geheizten Gold-Kerne dar.

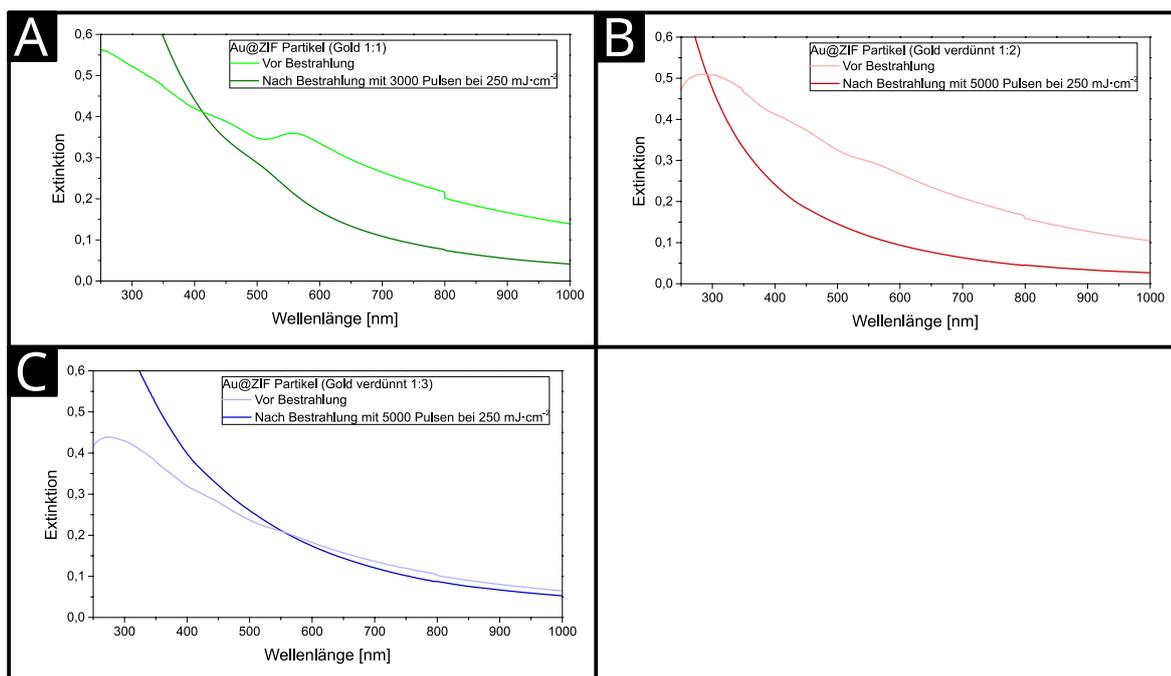


Abbildung 5.64: (A-C): Extinktions-Spektren von unbestrahlten und mit 3000 und 5000 Pulsen bei $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlten Au@ZIF Komposit-Partikeln mit vielen Gold-Kernen. Nach der Bestrahlung sind die schwach erkennbaren Plasmonenbanden der Gold-Kerne entweder verschoben oder nicht mehr erkennbar. Bei allen Spektren nimmt die Extinktion nach der Bestrahlung im UV-Bereich stark zu.

Wird das durch die ZIF-8 Matrix der Partikel gestreute Licht durch den Einsatz einer Ulbricht-Kugel mit gemessen, zeigt sich deutlich im reinen Absorptionsspektrum der Au@ZIF Komposit-Partikel, dass das plasmonische Feature der Gold-Partikel bei etwa 530 nm auch innerhalb der ZIF-8 Matrix vor der Bestrahlung noch vorhanden ist und die Partikel mit einem Laserpuls bei dieser Wellenlänge geheizt werden können. Nach der Bestrahlung bei unterschiedlich hohen Laser-Energiedichten bestätigt

sich die anhand der Extinktionsspektren gemachte Beobachtung, dass durch die Laserstrahlung das plasmonische Feature der Gold-Partikel von 530 nm zu 510 nm verschoben wird.

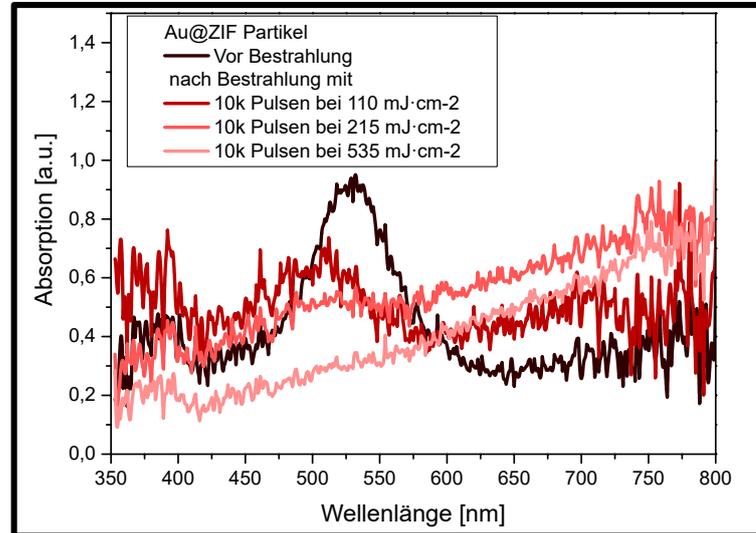


Abbildung 5.65: UV-Vis Absorptions-Spektren der Au@ZIF Komposit-Partikel vor und nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen bei unterschiedlichen Energiedichten zwischen 110 und 535 mJ·cm⁻². Im Absorptionsmodus ist trotz der starken Streuung der ZIF-8 Kristallite die Bande der Plasmonenresonanz der Gold-Kerne erkennbar. Diese verschiebt sich nach der Laserbestrahlung und nimmt in ihrer Intensität deutlich ab.

Die TEM-Aufnahmen der entsprechenden Partikelproben vor (Abb. 5.66A und B) und nach der Bestrahlung (C und D) bestätigen die Vermutung, dass die vormals etwa 20 nm großen Gold-Kerne durch die Laserstrahlung stark verändert und die ZIF-8 Kristallite ebenfalls beeinflusst werden. Die TEM-Bilder zeigen vor der Bestrahlung die für ZIF-8 Partikel typischen mehrere hundert Nanometer großen Kristallite mit Rhombendodekaedrischer Kristallmorphologie. Innerhalb der Kristallite sind Ansammlungen von Gold-Partikeln zu erkennen. Damit ähneln die Aufnahmen den in der Literatur der verwendeten Synthesemethode gezeigten Partikeln.^[66,68] Nach der Bestrahlung sind die Komposit-Partikel stark verändert. Die zuvor innerhalb der Kristallite erkennbaren Gold-Partikel sind unter Einfluss der Laserpulse in viele sehr viel kleinere Partikel zerfallen und liegen neben den Kristalliten oder an deren Oberfläche anhaftend vor. Die ZIF-8 Kristallite weisen anstatt der dunklen Punkte nun größere helle Bereiche auf. Diese Bereiche lassen sich als Kavitäten oder Tunnel innerhalb der Kristallite deuten, die durch die hohe Temperatur der Laser-geheizten Gold-Kerne in das Material gebrannt wurden. Hier zeigt sich ein für die weitere Untersuchung der um die Gold-Kerne entstehenden Temperaturprofile schwerwiegendes Problem. Da sich bei der aus der Literatur entnommenen Synthese immer Komposit-Partikel mit größeren Mengen an Gold-Kernen ergeben, kommt es bei der Bestrahlung solcher Partikel immer zu Überlagerungen der Temperaturprofile der Gold-Kerne und es ist nicht möglich, anhand der entstehenden Kavitäten Aussagen über das Temperaturprofil eines einzelnen Gold-Kerns zu machen. Daher ist eine Modifizierung der Synthese nötig, bei der möglichst viele Partikel mit nur einem Gold-Kern entstehen. Wird nur ein Gold-Kern innerhalb der ZIF-8 Matrix erhitzt, ergibt sich eine Kavität, die auch nur dem Temperaturprofil dieses einen Kerns entspricht.

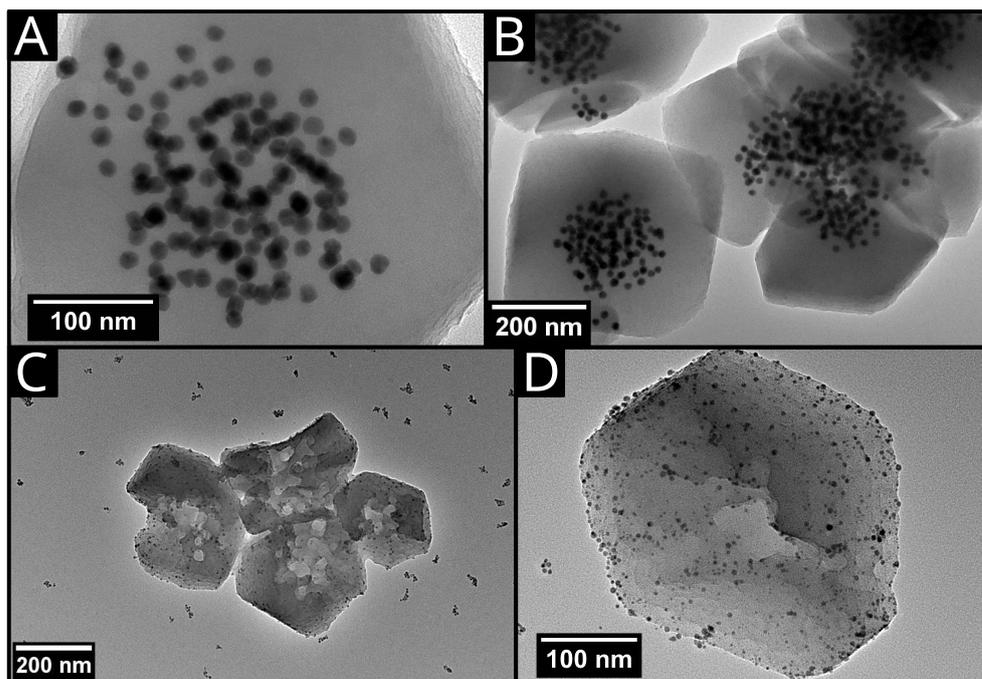


Abbildung 5.66: TEM-Aufnahmen von Au@ZIF Partikeln mit vielen Gold-Kernen vor (**A und B**) und nach (**C und D**) Bestrahlung mit 5000 Pulsen bei $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nach der Bestrahlung sind Kavitäten in den ZIF-8 Kristalliten und kleine Fragmente der ursprünglichen Gold-Partikel außerhalb der Kristallite erkennbar.

5.2.3 Referenzexperimente mit ZIF-8 Partikeln

Um sicher zu gehen, dass die in Abb. 5.66C und D dargestellten, nach der Bestrahlung der Au@ZIF Komposit-Partikel beobachteten Veränderungen durch die Interaktion der Gold-Kerne mit der Laserstrahlung verursacht werden, wurden Referenzexperimente mit reinen ZIF-8 Partikeln durchgeführt. Die in Abb. 5.67 dargestellten UV-Vis Spektren der ZIF-8 Partikel vor und nach der Laser-Bestrahlung mit 5000 Pulsen bei $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ zeigen nur geringfügige Veränderungen. Eine im Bereich für organische Moleküle leicht erhöhte Extinktion könnte darauf hinweisen, dass durch den Einfluss der Laserstrahlung molekulare Bestandteile der ZIF-8 Kristallite in die Lösung der Partikel überführt wurden. Der Vergleich der TEM-Aufnahmen der unbestrahlten und bestrahlten ZIF-8 Partikel (Abb. 5.68 A, B und C) bestätigt diese Vermutung jedoch nicht.

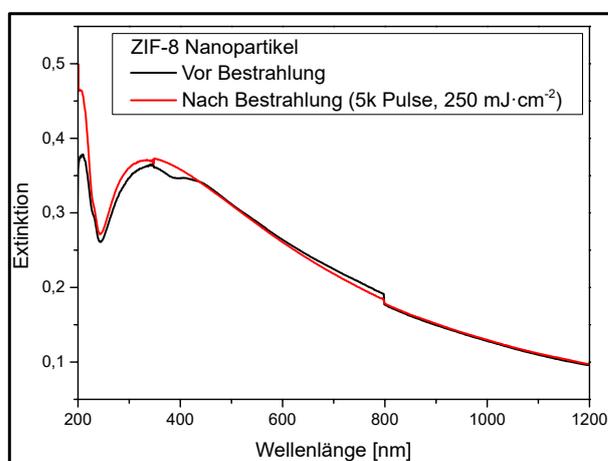


Abbildung 5.67: Die Extinktionsspektren der ZIF-8 Partikel vor und nach Laserbestrahlung mit 5000 Pulsen bei einer Energiedichte von $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ zeigen keine Anzeichen für eine drastische durch die Laserstrahlung verursachte Veränderung der Partikelmorphologie.

Auf allen TEM-Aufnahmen ist bei den ZIF-8 Kristalliten die typische Kristallmorphologie erkennbar und nach der Bestrahlung erhalten geblieben. Die in den TEM-Bildern der Partikel mit Gold-Kernen nach der Bestrahlung auftauchenden Kavitäten sind hier in keiner Aufnahme zu finden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Kavitäten mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Interaktion der Gold-Kerne mit der Laserstrahlung und nicht durch die direkte Absorption oder Streuung der Laserstrahlung durch die ZIF-8 Kristallite entstehen und somit das Material als temperatursensitive Matrix verwendet werden kann und sich zur Untersuchung der um die Gold-Kerne entstehenden Temperaturprofile eignet.

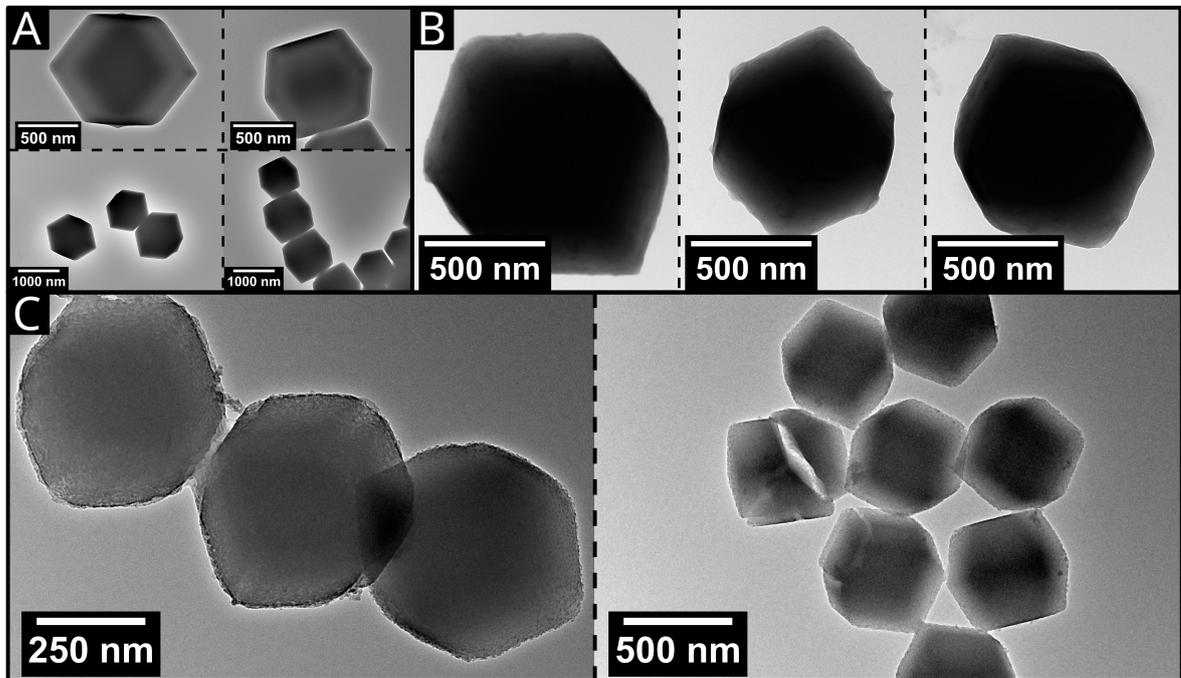


Abbildung 5.68: (A): Die ZIF-8 Partikel vor Bestrahlung zeigen die für die Partikel typische Morphologie. (B und C): Nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen bei $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind keine den in Abb. 5.66 beobachteten Kavitäten ähnlichen Veränderungen an den ZIF-8 Kristalliten erkennbar.

5.2.4 Einkapselung und Bestrahlung von Gold und Gold-Zinkoxid Partikeln

Beeinflussung der Syntheseparameter und Gold-Kern Anzahl Zur Synthese der Komposit-Partikel mit einem Kern wurden zunächst Gold-Partikel nach der in der Literatur zu findenden klassischen Citrat-Basierten Methode im wässrigen Medium synthetisiert und anschließend mit dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet (siehe 4.1.1, Synthese PVP-beschichteter Gold-Partikel). Die PVP-Beschichtung der Partikel bewirkt eine erhöhte Affinität der ZIF-8 Komponenten zur Gold-Oberfläche und erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass das Material auf die Partikel aufwächst. Die in Abb. 5.69A gezeigten Extinktionsspektren zeigen, dass Gold-Partikel mit der charakteristischen Plasmonenbande bei etwa 520 nm hergestellt wurden, was auf eine Größe der Partikel von etwa 20-30 nm schließen lässt. Nach der Beschichtung der Partikel mit PVP ist die Plasmonenbande um wenige Nanometer bathochrom verschoben. Dies zeigt, dass das PVP sich auf der Oberfläche der Partikel befindet. Die durch das PVP veränderte dielektrische Umgebung an der Partikeloberfläche beeinflusst auch die Polarisation der Partikel und damit die Resonanzlage der sich ergebenden Plasmonenschwingung. Im Absorptions-Modus (Absorptionsmessung in einer Ulbricht-Kugel) ergibt sich ein in Bezug auf die Lage des Plasmons identisches Spektrum der Partikel. Die TEM-Aufnahmen (Abb. 5.69C) der Partikel zeigen, dass hauptsächlich quasi-sphärische Partikel bei der Synthese entstanden sind und diese eine relativ schmale Größenverteilung haben, was sich bei der Auswertung der Aufnahmen bestätigt (Abb. 5.69B), bei der sich eine Größenverteilung mit Maximum bei 24 nm und einer Stan-

dardabweichung von 3 nm ergibt. Die in Abb. 5.69D dargestellte anhand von DLS-Messungen an den Partikeln erhaltene Größenverteilung bestätigt die Partikelgröße mit einem durch die Messung des hydrodynamischen Durchmessers der Partikel leicht größeren Wert.

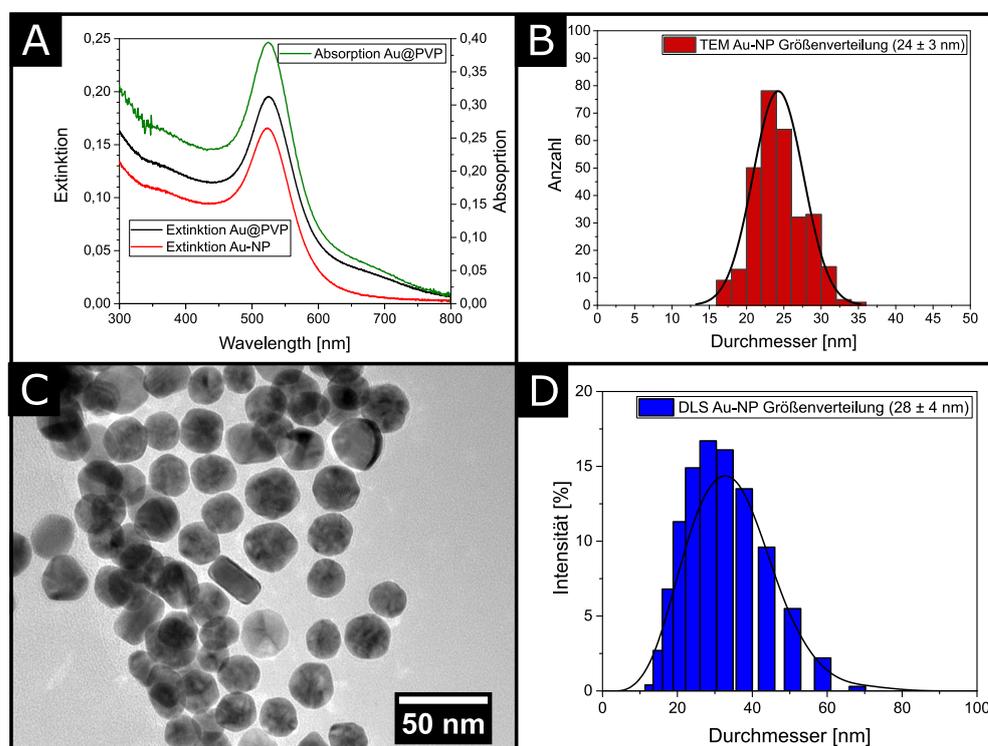


Abbildung 5.69: (A): UV-Vis Spektren der zur Synthese der Au@ZIF Komposit Partikel verwendeten Gold-Partikel mit und ohne PVP auf der Oberfläche. Eine leichte bathochrome Verschiebung des Plasmonenpeaks nach der Beschichtung bestätigt die Anwesenheit von PVP. TEM-Aufnahmen der Partikel (C) bestätigen im Durchschnitt quasi-sphärische Morphologie der Partikel und es lässt sich eine Größenverteilung (B) mit einem Maximum bei 24 nm ermitteln. Diese entspricht der anhand von DLS-Messungen erhaltenen Größenverteilung (D). (Adaptiert aus [110])

Die Variation unterschiedlicher Parameter der Literatursynthese für die Au@ZIF Komposit-Partikel (siehe 4.1.3, Synthese von Gold@ZIF-8 Komposit-Partikeln mit einem Gold-Kern) haben gezeigt, dass sich die Anzahl der Kern-Partikel am ehesten durch die Veränderung der Menge an eingesetzten Gold-Partikeln in der Synthese beeinflussen lässt. Bei der in der Literatursynthese angegebenen Menge an Gold-Partikeln werden Partikel mit im Mittel etwa 50 Gold Kernen erhalten. Wird diese Menge drastisch auf etwa 20 μL einer auf 4 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ verdünnten Lösung der Gold-Partikel reduziert, resultieren Partikel mit wenigen (bis zu 10), keinen, oder nur einem Gold-Kern in der Mitte der Partikel (siehe Abb. 5.70). Um eine statistische Aussage über die Verteilung der Anzahl der Gold-Kerne der Proben machen zu können, wurden TEM-Aufnahmen mehrerer Proben angefertigt und über 300 der entstandenen Partikel auf die Anzahl der Kerne überprüft. Die resultierende Verteilung ist in Abb. 5.70A dargestellt und zeigt, dass fast 40% der untersuchten Partikel einen Kern haben. Daneben haben sich allerdings auch im etwa gleichen Maße (34%) Partikel ohne Kern und im reduzierten Maße (1-12%) Partikel mit zwei oder mehr Kernen auf den TEM-Aufnahmen gezeigt. Der Anteil an Partikeln ohne Kern kann jedoch bei den Bestrahlungsexperimenten ohne Weiteres vernachlässigt werden, da die ZIF-8 Matrix ohne Kern nicht geheizt wird. Es erschwert lediglich das Auffinden der Komposit-Partikel mit Kern bei der TEM-Messung nach der Bestrahlung. Daher wäre ein noch größerer Anteil an Partikeln mit einem Kern wünschenswert, ist jedoch für die Durchführung der Experimente nicht zwingend notwendig. Im Anhang finden sich im Abschnitt 8.5 Beschreibungen weiterer Versuche, die Größe der Kristallite sowie die Anzahl der Gold-Kerne pro Kristallit zu beeinflussen.

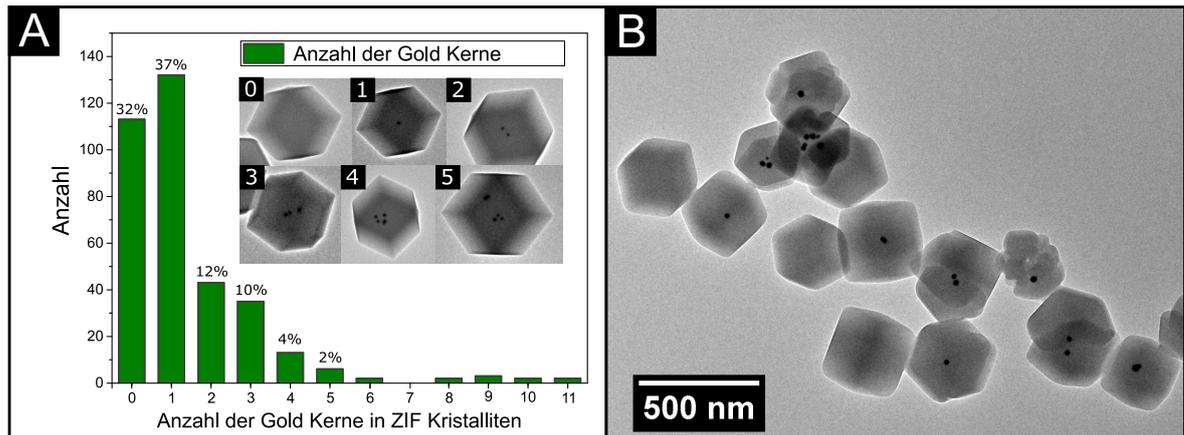


Abbildung 5.70: (A): Statistik über die Anzahl an Gold-Kernen in den mit wenig Gold-Partikeln synthetisierten Au@ZIF-Partikeln. Neben den Partikeln mit einem Kern treten am häufigsten Partikel ohne Kern auf. (Adaptiert aus [110])

Einkapselung von Gold-Zinkoxid Partikeln Neben reinen Gold-Partikeln wurden auch Versuche unternommen, komplexere Partikelsysteme mit mehreren Komponenten (Hetero-Partikel) in ZIF-8 Kristallite einzukapseln, um auch bei diesen Partikeln die Auswirkungen der Laser-Bestrahlung auf die Partikel selbst und die ZIF-8 Matrix zu untersuchen. Dazu wurden Gold-Zinkoxid Partikel als Modellsystem ausgewählt.

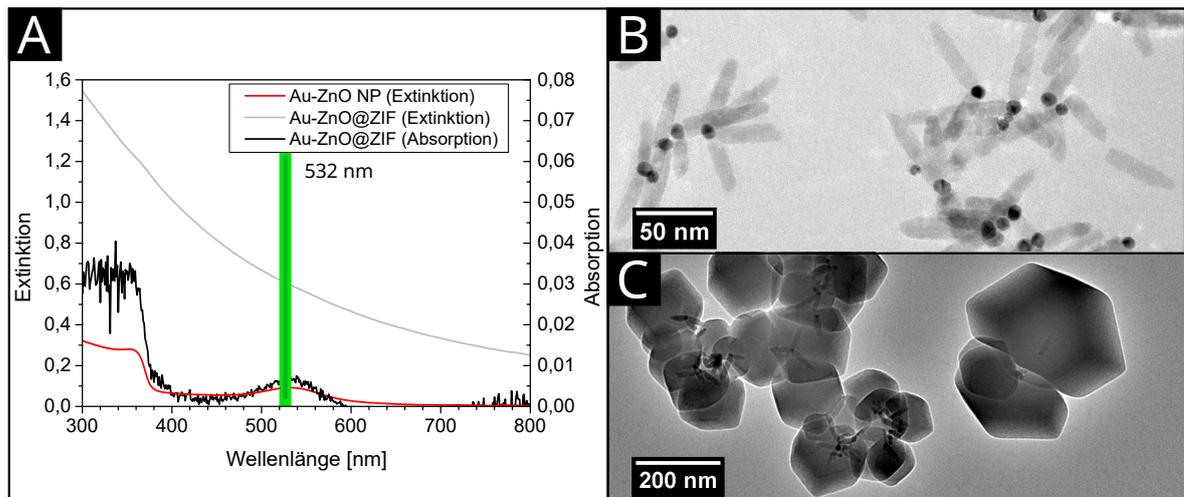


Abbildung 5.71: (A): Das Extinktionsspektrum der Au-ZnO Hetero-Partikel (rot) zeigt im Bereich von 350-400 nm die Bandkantenabsorption der Zinkoxid-Komponente, bei etwa 520 nm ist die Bande der Plasmonenresonanz der Gold-Komponente erkennbar. Die TEM-Aufnahmen der entsprechenden Partikelprobe (B) zeigt, dass die Zinkoxid Komponente in Form von Stäbchen, welche an der als quasi-sphärische Partikel erkennbaren Gold-Komponente anhaften, vorliegt. Nach Synthese der Komposit-Partikel mit den in (B) dargestellten Au-ZnO-Partikeln als Kerne ergeben sich die in (C) dargestellten Partikel. Die Hetero-Partikel sind teilweise bis vollständig in den ZIF-Kristalliten mit der typischen rhombendodekaedrischen Morphologie eingekapselt. Diese Partikel zeigen im Extinktionsspektrum lediglich Streuung und im Absorptionsspektrum wieder beide Eigenschaften der eingekapselten Au-ZnO Partikel. (Adaptiert aus [110])

Diese Partikel sind für die Untersuchungen aus zwei Gründen interessant: Einerseits lässt sich die Gold-Komponente der Partikel analog zu den reinen eingekapselten Gold-Partikel durch die ZIF-8 Matrix anregen und aufheizen. Des Weiteren wird die direkt an die Gold-Partikel angebundene Zinkoxid-Komponente nicht direkt durch die verwendete Laserstrahlung beeinflusst (Die Bandkantenabsorption findet nur im Bereich zwischen 350 und 400 nm statt.) und es kann die Wechselwirkung der aufgeheizten Gold-Komponente sowohl mit der ZIF-8-Komponente, als auch mit der Zinkoxid-Komponente

untersucht werden. Zur Synthese der dazu benötigten Au-ZnO@ZIF Partikel wurden die Au-ZnO mit einer in der Literatur beschriebenen Synthese hergestellt und mit PVP beschichtet (siehe 4.1.2, Synthese PVP-Beschichteter Gold-Zinkoxid Stäbchen).^[1] Daraufhin wurde die gleiche Synthesevorschrift wie für die Au@ZIF Partikel zur Erzeugung der ZIF-8 Kristallite um die Au-ZnO Partikel verwendet (siehe 4.1.2 Synthese von Gold-Zinkoxid@ZIF-8 Komposit-Partikeln). Die Charakterisierung der Kern-Partikel sowie der Komposit-Partikel ist in Abb. 5.71 gezeigt. Die hergestellten Hetero-Partikel zeigen im Extinktionsspektrum (A, rot) die Bandkantenabsorption des Zinkoxids zwischen 350 und 400 nm und die Bande der Plasmonenresonanz des Goldes bei etwa 520 nm, passend zur verwendeten Wellenlänge der Laserstrahlung (532 nm). Werden TEM-Aufnahmen der Hetero-Partikel (B) angefertigt, zeigen diese Partikel, welche den in der Literatursynthese von TAHIR *et al.* beschriebenen Partikeln stark ähneln.^[1] Die Gold Komponente der Partikel liegt in quasi-sphärischer Form vor und die Zink-Oxid Komponente ist in Form von Stäbchen an der Oberfläche der Gold-Komponente aufgewachsen. Dabei entspricht die Breite der Stäbchen in etwa dem Durchmesser der Gold-Komponente und es befinden sich häufig mehrere Stäbchen auf der Oberfläche eines quasi-sphärischen Gold-Partikels. Um diese Hetero-Partikel in die ZIF-8 Kristallite einzukapseln, wurde nach dem gleichen Prinzip vorgegangen, welches bei den Au@ZIF Partikeln Anwendung fand. Die Partikel wurden, wie im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben, mit PVP beschichtet und in der Synthese der ZIF-8 Kristallite verwendet (siehe 4.1.3, Synthese von Gold-Zinkoxid@ZIF-8 Komposit-Partikeln). Die TEM-Aufnahmen der erhaltenen Au-ZnO@ZIF Partikel (C) weisen nach, dass nach der Durchführung der Synthese die Au-ZnO Partikel teilweise bis vollständig in den ZIF-8 Kristalliten eingekapselt sind und ihre Morphologie dabei erhalten geblieben ist. Auch in Bezug auf die ZIF-8 Kristallite ist weiterhin die für die Struktur typische Morphologie beobachtbar, wobei viele Kristallite auch zusammengewachsen zu sein scheinen. Werden die Komposit-Partikel in Lösung spektrometrisch untersucht, ergibt sich in den Extinktionsspektren lediglich ein Verlauf, welcher denen der reinen ZIF-8 Partikel gleicht und fast ausschließlich durch die Streuung der mindestens 100-500 nm großen ZIF-8 Kristallite zustande kommt. Da bei diesen Synthesen von vornherein geringe Mengen an Kern-Partikeln eingesetzt wurden, sind die Banden der Plasmonenschwingungen dieser Partikel auch nicht intensiv genug messbar, um neben der Streuung erkennbar zu sein. Werden die Partikel jedoch analog zu den Au@ZIF Partikeln im Absorptionsmodus (Absorptionsmessung in der Ulbricht-Kugel) vermessen, lassen sich die in den Extinktionsspektren der Kern-Partikel vor der Einkapselung zu sehenden Banden im UV-Vis Spektrum auch bei den Komposit-Partikeln wiedererkennen (Abb. 5.71A). Mit wesentlich abgeschwächter Intensität lassen sich die Bandkantenabsorption des Zinkoxids und die Absorption der Plasmonenresonanz des Goldes messen. Dabei sind auch diese Banden abgesehen von ihrer Intensität nicht wesentlich durch das Aufwachsen der ZIF-8 Struktur beeinflusst worden. Die Plasmonenresonanz des Goldes liegt weiterhin in einem gut zu der verwendeten Laserwellenlänge passenden Bereich und die Bandkantenabsorption wird ebenfalls auch nach der Einkapselung nicht durch die Laserpulse getroffen.

5.2.5 Weitergehende Analyse der Komposit-Partikel vor und nach Bestrahlung

Um festzustellen und nachzuweisen, dass bei der Synthese der Au@ZIF und Au-ZnO@ZIF Partikel die entsprechenden Materialien vorhanden beziehungsweise erhalten geblieben sind, wurden die Partikel mit mehreren unterschiedlichen element- und strukturanalytischen Methoden untersucht. Die Analysen bilden im Weiteren die Grundlage für einen Vergleich der Partikelsysteme vor und nach der Laserbestrahlung und bieten die Möglichkeit zur Untersuchung der durch die Laserstrahlung beziehungsweise die aufgeheizten Kern-Partikel induzierten Zersetzungsprozesse und der Identifikation von etwaigen Nebenprodukten. Neben TEM-Aufnahmen wurden die unbestrahlten und bestrahlten Proben mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

EDX-Mappings Eine TEM-Aufnahme einer Probe der Au@ZIF Komposit-Partikel mit wenigen Kernen ist in Abb. 5.72A dargestellt und lässt die Gold-Kerne innerhalb der ZIF-8 Kristallite erkennen. Weiterhin zeigt die Abbildung die Mappings der Partikel in Bezug auf deren elementaren Bestandteile. Das korrespondierende EDX-Spektrum ist in Abb. 5.73 dargestellt. Die typischen Bestandteile des Linker-Moleküls (2-Methylimidazol), Kohlenstoff (B) und Stickstoff (E) sind innerhalb der ZIF-8 Kristallite vorhanden, wobei Kohlenstoff der Struktur der Moleküle entsprechend einen größeren Anteil ausmacht. Auch die verbrückenden Zink-Atome der ZIF-Struktur lassen sich anhand der Mappings innerhalb der Kristallite nachweisen (D) und es sind schwache Signale der Gold-Kerne erkennbar (F). Die geringe Intensität der Gold-Signale lässt sich einerseits auf die im Vergleich zum ZIF sehr geringe Menge an Gold innerhalb der Kristallite zurückführen.

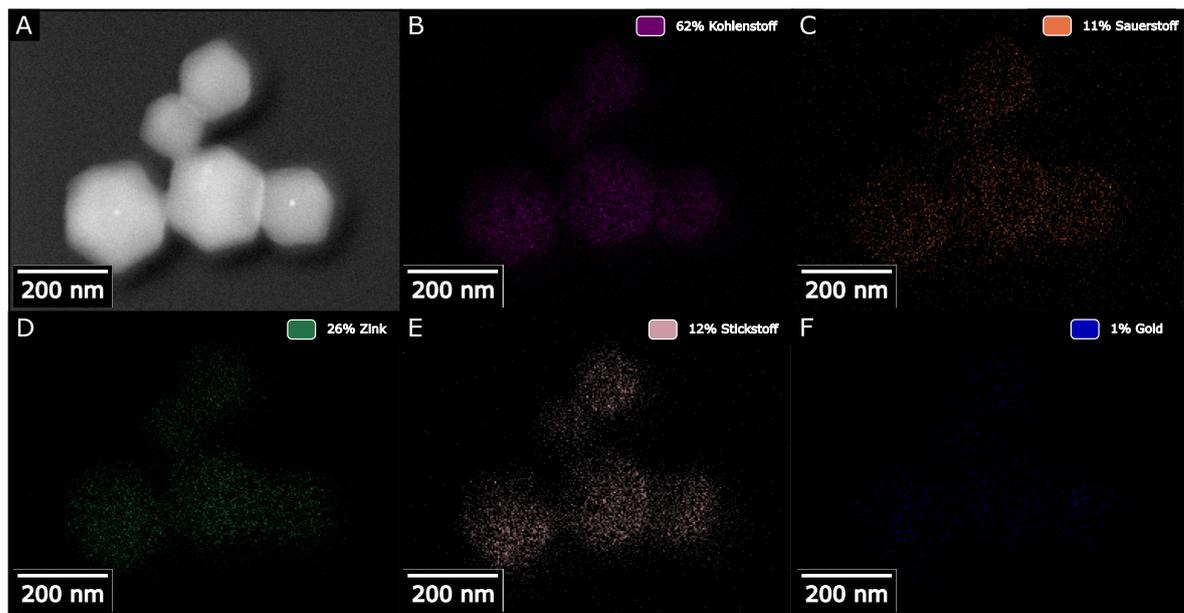


Abbildung 5.72: (A): STEM-Aufnahme der Au@ZIF Partikel vor Bestrahlung. (B-F): EDX-Mappings der Aufnahme aus (A) für die erwarteten Komponenten des Systems (Kohlenstoff, Sauerstoff, Zink, Stickstoff und Gold). Die Komponenten des ZIF-8 Gerüsts sind alle nachweisbar. Gold wird von dem ZIF-8 Material abgeschirmt und zeigt nur ein sehr schwaches Signal. Luft-Sauerstoff oder restliches Methanol in den Poren des ZIF-8 Materials erzeugen ein Sauerstoff Signal.

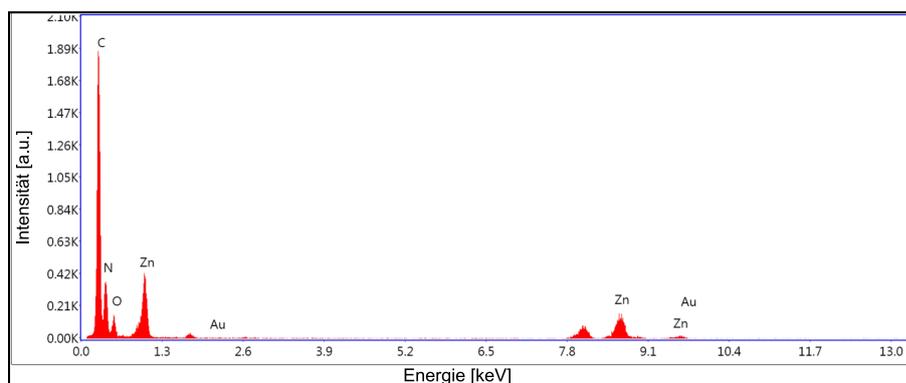


Abbildung 5.73: EDX-Spektrum der Mappings aus Abb. 5.72. Die in den Mappings vorkommenden Elemente sind auch in dem Spektrum zu erkennen. (Adaptiert aus [110])

Andererseits wird das Signal der Gold-Atome zusätzlich von den Signalen der Elemente der ZIF-Struktur abgeschirmt und deren Intensität aufgrund der begrenzten Eindringtiefe des Elektronenstrahls vermindert. Diese beträgt meistens etwa $0.1\text{-}2\ \mu\text{m}$, was bei der Größe der ZIF-Kristallite von

200-500 nm Tragen kommen kann.^[112] Neben den erwarteten Komponenten der Komposit-Partikel findet sich zusätzlich Sauerstoff in den Kristalliten wieder. Dieser Sauerstoff ist wahrscheinlich kein Teil der Struktur der Kristallite und rührt entweder von in den Proben der Struktur adsorbiertem Luft-Sauerstoff her oder gehört zu nicht verflüchtigtem Lösemittel (Methanol), in dem die Partikel vor der Probenpräparation gelagert wurden. Werden mit 10.000 Pulsen bei $320 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlte Au@ZIF Komposit-Partikel mit EDX-Spektroskopie untersucht, ergeben sich die in Abb. 5.74B - D dargestellten Mappings.

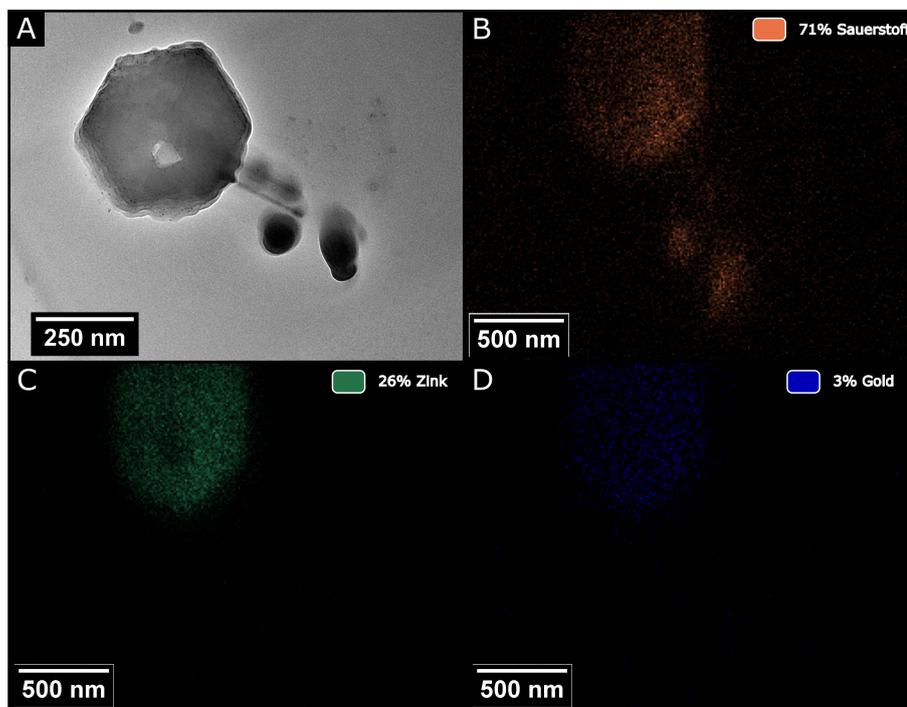


Abbildung 5.74: (A): TEM-Aufnahme der Au@ZIF Partikel nach Bestrahlung ($320 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, 10.000 Pulse) und EDX-Mappings der Aufnahme (B-D) für Sauerstoff, Zink und Gold. Obwohl kein Kern-Partikel innerhalb des ZIF-Kristalliten mehr vorhanden ist, ist weiterhin Gold nachweisbar, welches in sehr kleinen Fragmenten über den Kristalliten verteilt ist.

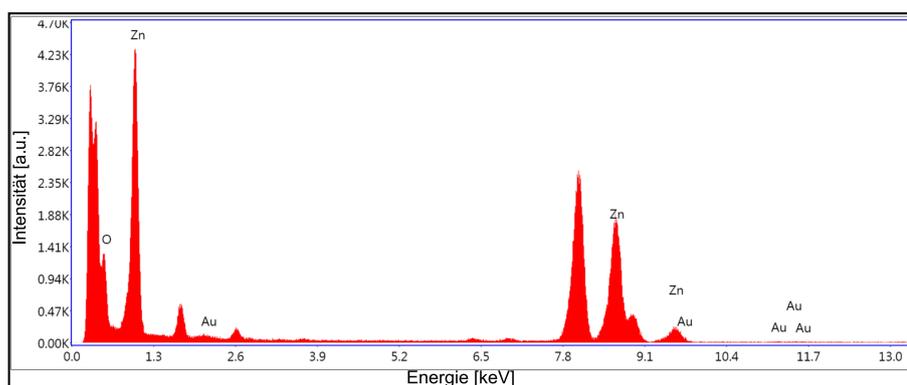


Abbildung 5.75: EDX-Spektrum der in Abb. 5.74 gezeigten Mappings. Zusätzlich zu den dort gezeigten Elementen finden sich hier auch nach Bestrahlung sämtliche elementare Komponenten des ZIF-8 Gerüsts. Kohlenstoff und Stickstoff sind in hohen Anteilen vorhanden und es findet sich auch wieder in den Poren adsorbierter Sauerstoff. (Adaptiert aus [110]) (Adaptiert aus [110])

Es sind auch nach der Bestrahlung weiterhin das Zink der ZIF-8 Struktur und das Gold der Kernpartikel messbar. Das Mapping des Goldes (D) zeigt wie vor der Bestrahlung ein durch die ZIF-8 Struktur abgeschwächtes und gestreutes Signal, welches sich über die gesamten vermessenen Kristallite er-

streckt. Allerdings könnte es nach der Bestrahlung auch der Fall sein, dass das Gold in Form von sehr kleinen Gold-Fragmenten, die bei der Fragmentation der Gold-Kerne bei sehr hohen Temperaturen entstanden sind, über die Kristallite verteilt vorliegt. Die anhand der Extinktions- und Absorptions-Spektren beobachteten Verschiebungen der Gold-Plasmonenbande und die TEM-Aufnahmen der bestrahlten Partikel stützen diese Vermutung. Das in Abb. 5.75 dargestellte zu den Mappings gehörende EDX-Spektrum belegt zusätzlich die Anwesenheit des Kohlenstoffs und des Stickstoffs der zu der ZIF-8 Struktur gehörenden Linker-Moleküle. Ebenfalls ist wieder Sauerstoff innerhalb der ZIF-8 Strukturen erkennbar. Dieser Sauerstoff könnte nach der Bestrahlung und der in der TEM-Aufnahme (A) erkennbaren Veränderung der Kristallite (durch aufgeheizte Gold-Kerne eingebrannte Kavitäten) nicht nur zu adsorbiertem Lösemittel oder Luft-Sauerstoff gehören. Durch die hohen Temperaturen könnten Oxide (Zinkoxid oder Goldoxid) aus den Ausgangsmaterialien entstanden sein. Um dies genauer zu untersuchen, wurden XRD und XPS-Messungen an den bestrahlten Partikelsystemen durchgeführt (siehe Abb. 5.76-Abb. 5.77 und Abb. 5.16-Abb. 5.80).

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) Da sich anhand der TEM-Aufnahmen, der UV-Vis Spektren und EDX-Mappings nicht genauer feststellen ließ, ob durch den Einfluss der Laserstrahlung auf die Gold-Partikel und die durch das Aufheizen der Gold-Kerne erzeugte Wärme aus den Komponenten der Komposit-Partikel neue Materialien entstanden sind, wurden XRD-Messungen an unbestrahlten und bei unterschiedlichen Laser-Energiedichten mit 10.000 Pulsen bestrahlten Komposit-Partikeln durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abb. 5.76 dargestellt. Die ebenfalls dargestellten Vergleichsreflexe wurden anhand von kristallographischen Daten aus der Crystallography Open Database (COD) mit Hilfe der Software VESTA berechnet.^[72,73] Das in (A) dargestellte Diffraktogramm der unbestrahlten Au@ZIF Komposit-Partikel mit einem Gold-Kern lässt die für Gold typischen Reflexe bei $2\Theta = 35 - 40^\circ$ und $2\Theta = 60 - 65^\circ$ mit schwacher Intensität erkennen. Die geringe Intensität der Gold-Reflexe ist einerseits der kleinen Materialmenge im Vergleich zur ZIF-8 Struktur geschuldet. Andererseits lässt sich auf den TEM-Aufnahmen der Partikel erkennen, dass die Gold-Kerne zum Großteil vom ZIF-8 Material vollständig eingekapselt sind. Daher ist es zusätzlich möglich, dass die Intensität der Reflexe des Goldes durch die ZIF-8 Struktur abgeschwächt werden. Dass die ZIF-8 Struktur tatsächlich in den Probe vorliegt und die Gold-Kerne umhüllt, zeigt sich anhand der neben den Gold-Reflexen in dem Diffraktogramm auftretenden Reflexe im Bereich von $2\Theta = 10 - 35^\circ$. Diese Reflexe können den Positionen der in (E) dargestellten, anhand von kristallographischen Daten berechneten Vergleichsreflexe (COD-ID: 4118891) für die ZIF-8 Struktur zugeordnet werden.^[111,113,114] Daher lässt sich davon ausgehen, dass beide erwarteten Komponenten in den Partikelproben vor der Bestrahlung enthalten sind. Werden die Diffraktogramme der bei unterschiedlichen Energiedichten mit 10.000 Pulsen bestrahlten Au@ZIF Komposit-Partikel (Abb. 5.76B-D) mit dem der unbestrahlten Partikel verglichen, lassen sich nach der Bestrahlung mit $710 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (B) und mit $530 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (C) beide Komponenten der Komposit-Partikel noch identifizieren. Leichte Veränderungen in Schärfe und Intensität der Reflexe der ZIF-8 Struktur und des Goldes lassen auf mögliche, durch die aufgeheizten Gold-Kerne ausgelösten Struktur- und Morphologievariationen des Goldes und der ZIF-8 Struktur schließen. Die bei $230 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit 10.000 Pulsen bestrahlte Probe zeigt ein von denen der anderen bestrahlten Proben abweichendes Diffraktogramm. Neben den Reflexen der ZIF-8 Struktur zeigen sich dort anstatt der Gold Reflexe, Reflexe, die mit den berechneten Positionen von Vergleichsreflexen für eine aus Gold und Zink bestehende Legierung sprechen (AuZn, COD-ID: 1510323). Das Auftreten dieser Reflexe bestätigt die Vermutung, dass durch die aufgeheizten Gold-Partikel die ZIF-8 Struktur thermisch zersetzt werden kann und sich aus den Komponenten (hier Gold Ionen aus den Gold-Kernen und Zink-Ionen der ZIF-8 Struktur) neue Verbindungen bilden können. Die Bildung der AuZn Legierung bestätigt zusätzlich, dass bei der Bestrahlung und Erhitzung der Gold-Kerne Temperaturen im Bereich von 1024 Kelvin geherrscht haben müssen, da diese der Bildungstemperatur der

beta-Phase des Gold-Zink Systems entspricht, die hier höchstwahrscheinlich laut der Vergleichs-reflexe vorliegt.^[115]

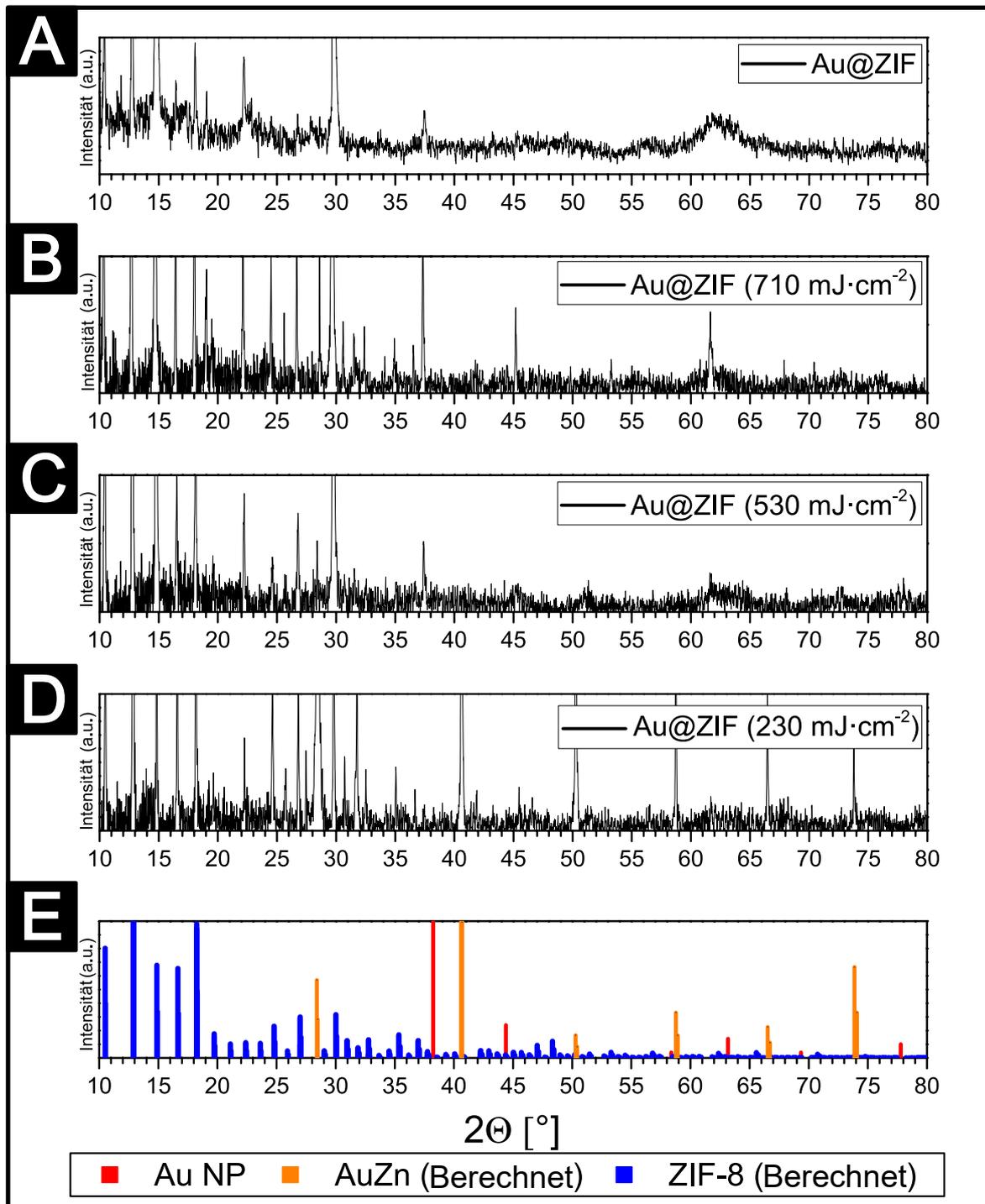


Abbildung 5.76: (A): Röntgendiffraktogramm der Au@ZIF Komposit-Partikel vor Bestrahlung. Reflexe von ZIF-8 und Gold finden sich an den Positionen der Vergleichsreflexe (E). Nach Bestrahlung mit 10.000 Pulsen der Proben bei unterschiedlichen Laser Energiedichten (B-D) sind die Reflexe des ZIF-8 Gerüsts weiterhin vorhanden. Bei einer Energiedichte von 230 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind anstatt der Gold-Reflexe Reflexe einer AuZn-Legierung nachweisbar. (Adaptiert aus [110])

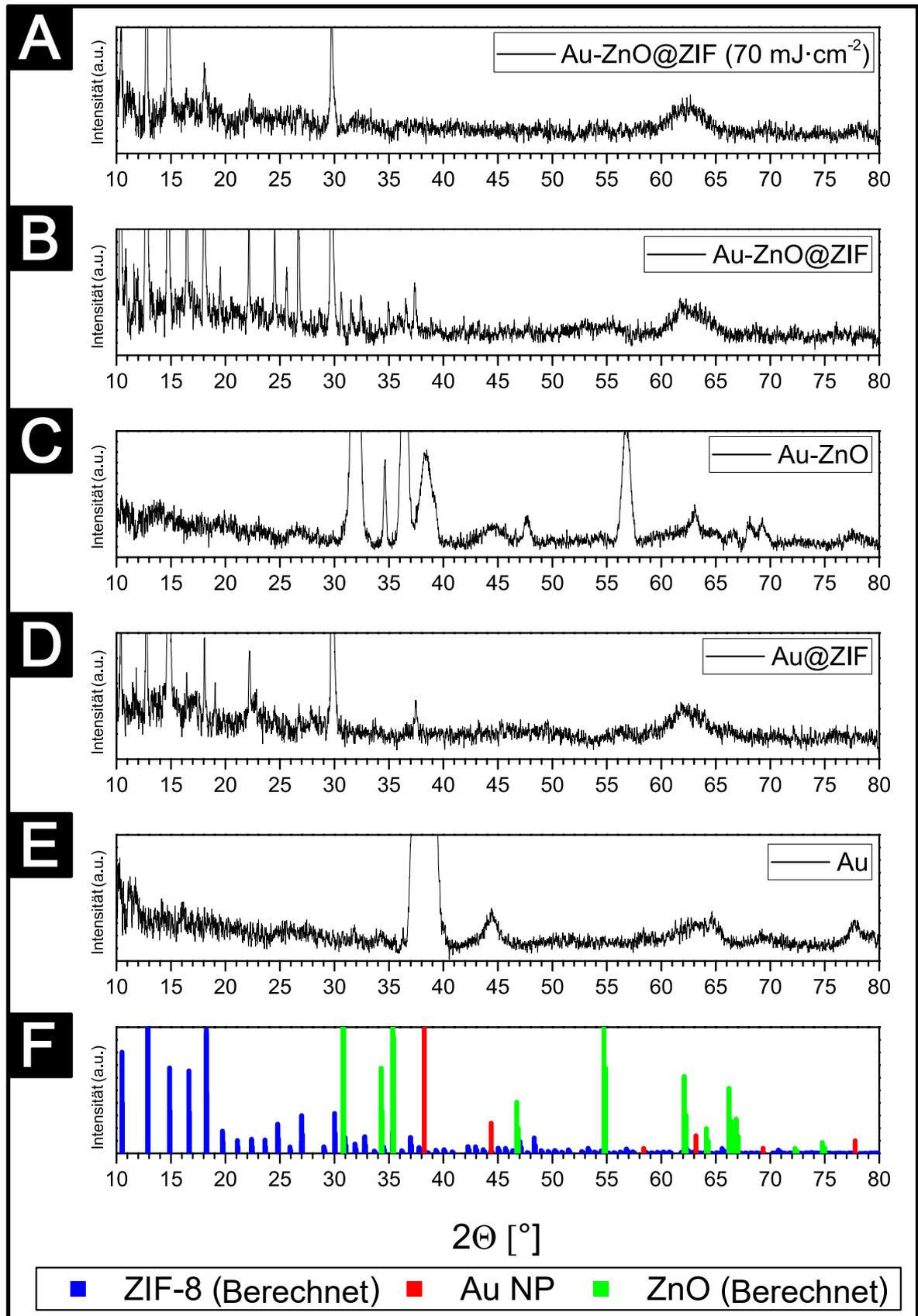


Abbildung 5.77: Röntgendiffraktogramme der reinen Gold-Zinkoxid Partikel **C** und der Gold-Partikel **E**, die für die Synthese der Komposit-Partikel verwendet wurden. Die Positionen der Reflexe stimmen mit denen der Literatur (siehe **F**) überein. Im Diffraktogramm der Au-ZnO@ZIF Partikel (**B**) sind neben schwachen Reflexen von Gold und Zinkoxid intensivere Reflexe des ZIF-8 Gerüsts vorhanden. Nach Bestrahlung dieser Partikel findet sich im Diffraktogramm (**A**) kein Reflex der Zinkoxid-Struktur mehr. Gold und ZIF-8 sind weiterhin (wenn auch verändert) vorhanden. (Adaptiert aus [110])

In weiteren XRD-Messungen wurden zusätzlich die reinen, als Kerne verwendeten Gold und Gold-Zinkoxid Partikel untersucht. Das Diffraktogramm der Gold-Partikel (Abb. 5.77E) zeigt Reflexe, die mit den Positionen der Reflexe von Referenzdiffraktogrammen aus der Literatur und denen in der Messung der Au@ZIF Partikel beobachteten Reflexe (Abb. 5.77D), in Einklang gebracht werden können.^[111,114] Auch im Diffraktogramm der Au-ZnO Hetero-Partikel (Abb. 5.77C) finden sich die dem Gold entsprechenden Reflexe wieder. Zusätzlich ist auch die Zinkoxid-Komponente der Partikel anhand der im Diffraktogramm auftretenden, zu den berechneten Positionen von kristallographischen Daten für Zinkoxid (COD-ID: 1011259) und Referenzdiffraktogrammen passenden Reflexe im Bereich zwischen $2\Theta = 30^\circ - 70^\circ$ nachweisbar.^[1,116] Werden die Au-ZnO Partikel in ZIF-8 Kristallite eingekapselt und röntgendiffraktometrisch untersucht, ergeben sich die im Diffraktogramm in (Abb. 5.77B) gezeigten Reflexe. Diese weisen anhand der Signale im Bereich $2\Theta = 10^\circ - 30^\circ$ die Anwesenheit der ZIF-8 Struktur nach und bestätigen anhand von abgeschwächten Signalen, die mit denen des Referenzdiffraktogramms der reinen Kern-Partikel im Einklang stehen, dass die Materialien der Hetero-Partikel auch nach der Einkapselung vorhanden und noch intakt sind. Um auch bei diesen Komposit-Partikeln die Auswirkungen der Laserstrahlung auf die Zusammensetzung der Komponenten zu untersuchen und etwaige Nebenprodukte zu identifizieren, wurden auch bestrahlte Proben der Partikel analysiert. Das Diffraktogramm der bei $70 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit 10.000 Pulsen bestrahlten Partikel ist in (Abb. 5.77A) dargestellt. Die zuvor bei den unbestrahlten Komposit-Partikeln schwach erkennbaren Reflexe des Zinkoxids sind nach der Bestrahlung verschwunden, während die Reflexe der beiden anderen Materialien (Gold und ZIF-8) weiterhin bestehen geblieben sind. Hier weisen aber auch sichtbare Intensitätsunterschiede der Reflexe auf Morphologieänderungen der Gold-Partikel (Schmelzen, Fragmentierung und anschließendes Erstarren) und Variationen der ZIF-8 Struktur hin. Es ist wahrscheinlich, dass die Temperatur, welche an den Goldpartikeln durch die Laserstrahlung induziert wurde, bei dieser Energiedichte ausgereicht hat, um das direkt mit den Goldpartikeln verbundene Zinkoxid thermisch zu zersetzen. Das vollständige Verschwinden der Reflexe des Zinkoxids nach der Bestrahlung weist auch darauf hin, dass sich nach dem Abkühlen der Partikel das Zinkoxid nicht wieder aus den Elementen zurück gebildet hat. Ebenfalls lassen sich auch keine Hinweise auf eventuelle Zersetzungsprodukte des Zinkoxids finden. Die vollständige Zersetzung des Zinkoxids und die Erhaltung der ZIF-8 Struktur lässt eine starke Lokalisierung der entstehenden Wärme bei der Bestrahlung vermuten und wurde auch anhand von TEM-Aufnahmen eingehender untersucht.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Um weitere Anhaltspunkte für mögliche Zersetzungs- und Nebenprodukte der durch die Laserstrahlung und die Erhitzung der Gold-Komponente induzierten Zersetzung zu finden, wurden die bestrahlten Komposit-Partikel und deren Kern-Partikel zusätzlich mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Bei den Messungen wurden die Proben im gesamten möglichen Energiebereich des Messgerätes mit geringer Auflösung untersucht und ausgesuchte Energiebereiche der elementaren Bestandteile der Partikel-Komponenten (Gold, Zink, Stickstoff) genauer vermessen. Die für den Bereich der Gold 4f-Orbitale erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.78 gezeigt. Bei Betrachtung des Spektrums der unbestrahlten Au@ZIF Systems (D) ist zu erkennen, dass in dem vermessenen Bereich ebenfalls die Bindungsenergien der Zink-Komponente liegen. Das Signal der Gold Komponente bei etwa 83 eV entspricht einem für Gold Nanopartikel typischen Referenzwert für metallisches Gold.^[79] Aufgrund der geringen Menge und der der Umhüllung mit der ZIF-8 Struktur geschuldeten Abschirmung hat es jedoch nur eine sehr geringe Intensität. Des Weiteren sind weitere mögliche Signale, die der eingekapselten Gold-Komponente zugeschrieben werden könnten, von Signalen höherer Intensität überdeckt. Diese lassen sich den 3p-Orbitalen der in den Proben vorhandenen Zink-Ionen zuordnen. Das Vorhandensein der Signale bestätigt die Präsenz der Zink-Komponente der ZIF-8 Struktur und deren Intensität im Vergleich zu denen der Gold-Komponente unterstützt die Vermutung, dass die ZIF-8 Struktur das Signal der Gold-Kerne abschirmt. Werden

die in der gleichen Abbildung dargestellten Spektren des Au 4f Bereiches von bei unterschiedlichen Energiedichten bestrahlten Proben der Au@ZIF Partikel (A-C) mit denen der unbestrahlten Partikel verglichen, zeigen sich leichte Verschiebungen der Signale der einzelnen Proben. Dies kann durch mögliche Aufladungseffekte der Proben beim Beschuss mit der Röntgenstrahlung zustande kommen, sollte aber durch die anhand der Position des Kohlenstoff 1s Signals durchgeführte Korrektur der Spektren weitestgehend reduziert worden sein. Somit können die Verschiebungen auf Anteile von weiteren Gold-Spezies und entsprechenden Nebenprodukten hinweisen. Die Verschiebung des Gold-Signals in der Probe, in der bei den XRD-Messungen Hinweise auf eine Gold-Zink Legierung gefunden wurde, auf etwa 85 eV, kann ebenfalls einem Referenzwert für eine Gold-Zink Legierung (84,6 eV) zugeordnet werden. Es zeigt sich eine weitere starke Verschiebung des Gold Peaks auf bis zu 86 eV in der bei $710 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlten Probe. Dieser Wert lässt anhand von Literaturdaten die Entstehung von Gold(II)-Oxid aus dem Material der geheizten Gold-Kerne vermuten.^[117] Die Peaks der Zink-Ionen sind in den meisten Proben weitestgehend auf einer ähnlichen Position zu erkennen. Die nicht genau gleiche Position des Peaks weist darauf hin, dass sich mehrere Zink Spezies in den einzelnen Proben befinden und dass sich deren Anteile durch den Beschuss mit den Laserpulsen verändert haben. Da sich die Referenzpositionen der Bindungsenergien für metallisches Zink (88,7 eV)^[118] und Zinkoxid (88,3 eV)^[118] nahe nebeneinander befinden und die Peaks in allen Spektren sehr breit ausfallen, ist es wahrscheinlich, dass Zinkoxid bei den hohen Temperaturen um die Gold-Kerne herum aus kleinen Anteilen der ZIF-Matrix entstanden ist. Insbesondere bei dem Spektrum der bei $530 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlten Probe ist dies zu vermuten, da sich hier das Maximum des Haupt-Peaks der Zink-Ionen sehr nahe am Referenzwert des Zinkoxids befindet. Allerdings ließ sich die Entstehung von Zinkoxid nicht anhand der XRD-Messungen der entsprechenden Proben nachweisen, was entweder für andere Nebenprodukte spricht oder nur sehr kleine Mengen an Zinkoxid vermuten lässt, die nicht mitgemessen werden konnten.

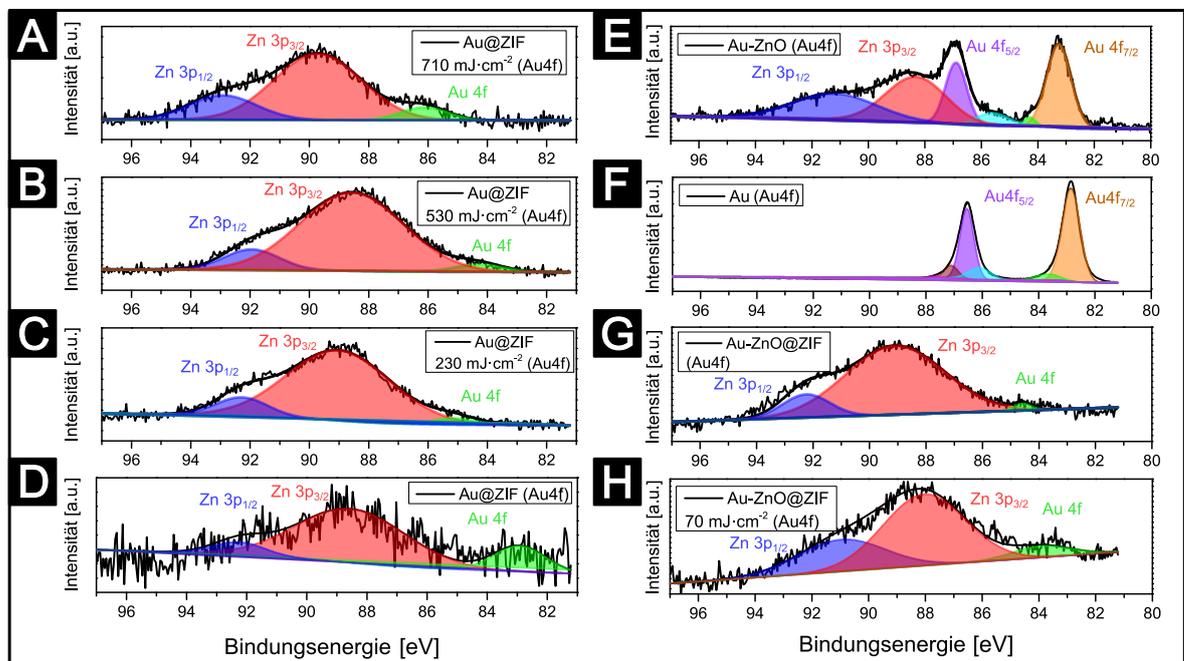


Abbildung 5.78: XPS-Spektren des Au 4f Bereiches. Die Messung der Au@ZIF Partikel (D) zeigt Peaks für Gold und Zink, das Gold Signal ist teilweise von dem Zink-Signal der ZIF-Struktur überlagert und wird durch diese abgeschirmt. Die bestrahlten Au@ZIF Partikel zeigen ähnliche Spektren (A-C) und keine mit der Laser-Energiedichte zusammenhängende Veränderungen. Das Spektrum der reinen Gold-Partikel (F) zeigt die charakteristischen Gold-Peaks, welche sich auch bei den Gold-Zinkoxid Partikeln (E) neben den Peaks des zum Zinkoxid gehörenden Zinks wiederfinden. Das Spektrum der zugehörigen Au-ZnO@ZIF Komposit-Partikel (G) ähnelt dem der Au@ZIF Komposit-Partikel und zeigt nach Bestrahlung des Systems ((H) keine nennenswerten Veränderungen. (Adaptiert aus [110])

Werden die für das Au@ZIF Komposit-System verwendeten Gold-Partikel ohne die ZIF-8 Struktur mit XPS-Messungen analysiert (Abb. 5.78), zeigen sich die in den bisher besprochenen Spektren auftauchenden Peaks der Zink-Ionen nicht. Die Gold Signale sind mit hoher Intensität sichtbar und lassen sich den für Gold-Partikel typischen Referenzdaten (Au 4f_{5/2}: 87,1 eV^[119], Au 4f_{7/2}: 83,7 eV^[120]) zuordnen und mit dem im Spektrum der unbestrahlten Au@ZIF Partikel in Einklang bringen. Auch das XPS-Spektrum der Au-ZnO Hetero-Partikel (E) lässt eindeutig die Peaks der Gold 4f-Orbitale erkennen. Diese sind im Vergleich zu den Peaks der reinen Gold-Partikel leicht verschoben, aber nicht in ihrer Intensität beeinträchtigt, was mit der direkten Anbindung des Zinkoxids an die Oberfläche der Gold-Komponente erklärt werden kann. Der Hetero-Struktur der Partikel entsprechend zeigen sich auch hier wieder Peaks, die den Zn 3p Orbitalen zugeordnet werden können. Die Position des Zn 3p_{3/2} Peaks weist hier auf das Vorhandensein von hauptsächlich Zinkoxid anstatt von metallischem Zink wie bei den ZIF-8 enthaltenen Proben hin. Werden die Au-ZnO Partikel in die ZIF-8 Matrix eingekapselt, ergibt sich bei der XPS-Analyse dieses Komposit-Systems ein dem für das Au@ZIF System sehr ähnliches Spektrum (G). Die Intensität der Gold-Peaks ist auch hier durch die Einkapselung und geringe Menge an verwendeten Kern-Partikeln stark vermindert und von den Peaks der Zink-Ionen der ZIF-8 Struktur überdeckt. Der unterschiedlichen Umgebung der Zink-Ionen in der ZIF-8 Struktur im Gegensatz zum Zinkoxid der Hetero-Partikel ist es geschuldet, dass der Zn 3p_{3/2} Peak hier wieder verschoben ist und sein Maximum bei etwa 89 eV hat. Nach Bestrahlung der Au-ZnO@ZIF Komposit-Partikel mit 10.000 Pulsen bei 70 mJ·cm⁻² zeigen sich nur geringfügige Veränderungen des XPS-Spektrums in diesem Bereich. Der Zn 3p_{3/2} Peak ist hier wieder leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, was die Bildung von Zinkoxid oder anderen Zink enthaltenen Nebenprodukten vermuten lässt, sich jedoch nicht anhand der entsprechenden XRD-Messungen bestätigen lässt. Auch die leicht erhöhte Intensität des Gold Peaks nach der Bestrahlung lässt darauf schließen, dass möglicherweise durch die Fragmentation der Partikel ausgelöst mehr Gold außerhalb der Komposit-Partikel vorliegt und nicht mehr abgeschirmt wird.

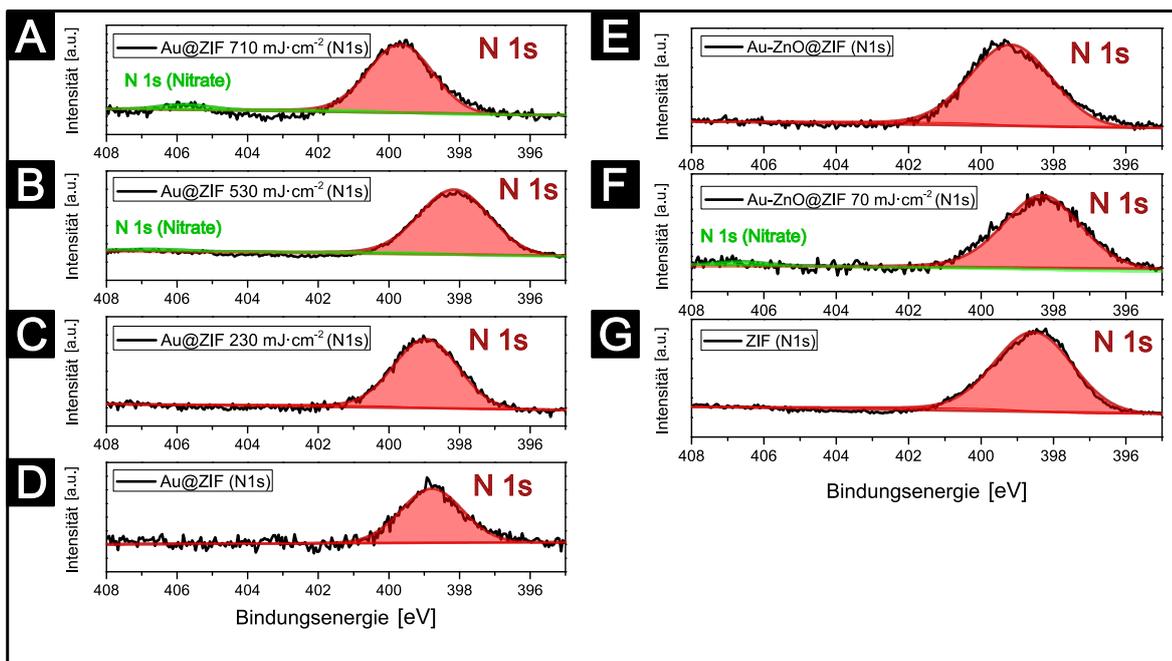


Abbildung 5.79: XPS-Spektren des N 1s Bereiches für die Au@ZIF Partikel (A-D). Neben Verschiebungen des Stickstoff-Peaks des im ZIF enthaltenen Stickstoffs der unterschiedlichen Proben, zeigen sich nach Bestrahlung des Systems Peaks, die auf Nitrate hinweisen (A und B). Ähnliches lässt sich auch bei den Au-ZnO@ZIF Partikeln beobachten. (Adaptiert aus [110])

Neben den Bereichen für Gold und in diesem Fall auch Zink wurde der Energiebereich der Bindungsenergien des Stickstoff 1s Orbitals bei den Messungen genauer untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 5.79 dargestellt. In allen aufgenommenen Spektren der die ZIF-8 Struktur enthaltenen Systeme ist der N 1s Peak im Bereich zwischen 398 eV und 400 eV deutlich sichtbar. Anhand von Literaturdaten für andere Zink und Stickstoff enthaltenen organischen Verbindungen wie Zink-Benzotriazol (399,5 eV)^[121] und Azobenzol (399,6 eV)^[122] kann der Peak grob dem Stickstoff der Linker Moleküle (2-Methylimidazol) oder dem Komplex aus dem Methylimidazol und den Zink-Ionen zugeordnet werden. Wird die Lage des N 1s Peak-Maximums über alle Spektren hinweg verglichen, fällt bei manchen bestrahlten Proben eine Verschiebung zu 398 eV hin auf, während sich die Peaks aller unbestrahlten Proben eher bei 399-400 eV befinden. Dies lässt auch darauf schließen, dass nach der Bestrahlung mehr unterschiedliche organische Stickstoff Spezies vorliegen als vor der Bestrahlung. Allerdings lässt sich anhand der Spektren nicht interpretieren, welche Moleküle genau vorliegen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass durch die thermische Zersetzung der ZIF-8 Komponenten und des Goldes oder Zinkoxids eine Vielzahl von unterschiedlichen organischen und auch organo-metallischen Fragmenten vorliegen kann und daher die genaue Peak Position des Stickstoffs stark variieren kann, ohne dass eine eindeutige Korrelation zwischen Energiedichte der Bestrahlung und Zusammensetzung hergestellt werden kann. Jedoch lässt sich ein weiterer Unterschied zwischen den Spektren mit der Bestrahlung direkt in Zusammenhang bringen. Es ist bei allen Spektren der bestrahlten Proben beobachtbar, dass sich ein schwacher Peak im Bereich von 406-408 eV entwickelt hat, welcher mit der Bildung von Nitraten (NaNO_3 , 407,4 eV)^[123] durch die thermisch induzierte Oxidation von Teilen der ZIF-8 Struktur zu Zink-Nitrat in Verbindung gebracht werden kann. Dies gilt sowohl für das bestrahlte Au@ZIF als auch für das bestrahlte Au-ZnO@ZIF System.

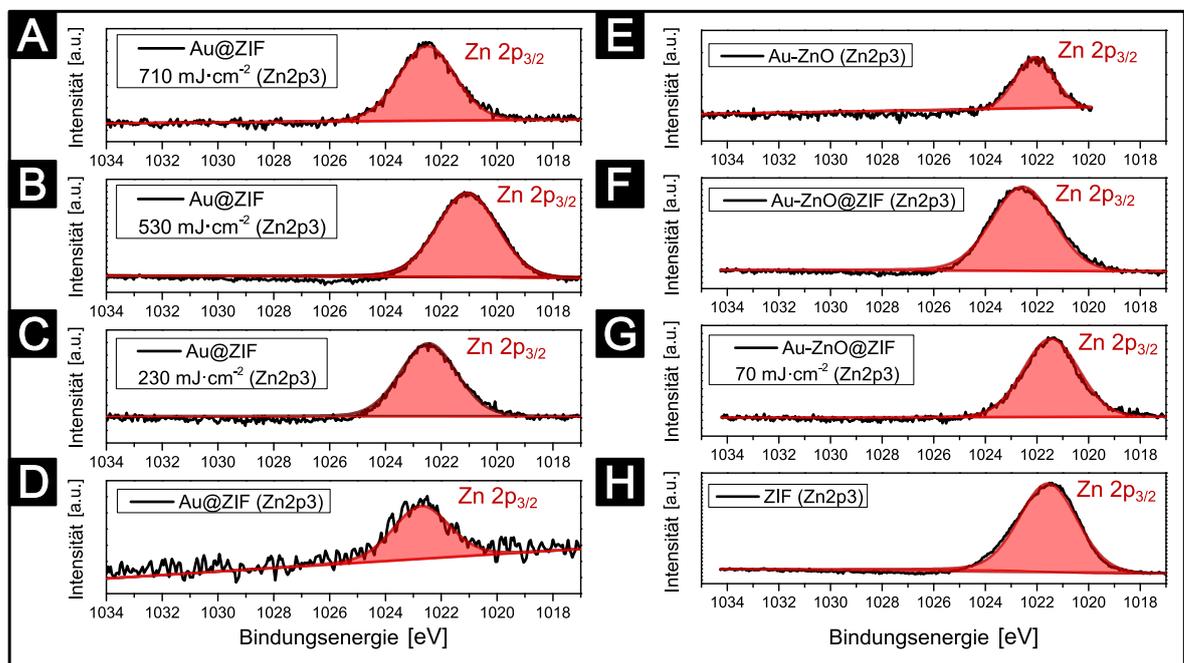


Abbildung 5.80: XPS-Spektren für den Zink 2p3 Bereich. Das Zink der ZIF-8 Struktur der Proben der Komposit-Partikel lässt sich anhand des Zn $2p_{3/2}$ Peaks nachweisen. Ebenso ist das Zink des Zinkoxids der Au-ZnO Hetero-Partikel (**E**) sichtbar. (Adaptiert aus [110])

Bei dem in Bezug auf das Zink der ZIF-8 Struktur und des Zinkoxids untersuchten Bereich verhält es sich ähnlich wie beim Stickstoff. Die Spektren der bestrahlten und unbestrahlten Komposit- und Kern-Partikel weisen allesamt einen gut sichtbaren Peak bei 1023-1021 eV des Zn 2p Orbitals auf. Die Position des Peak-Maximums variiert auch hier von Probe zu Probe und lässt mehrere unterschiedliche Zink-Spezies wie metallisches (1022,1 eV) oder metall-organisches (1021,5 eV) Zink, Zinkoxid

(1021,9 eV), Zink-Chlorid (1023,1 eV) oder Zink-Hydroxid (1022,7) in unterschiedlichen Anteilen vermuten.^[124–128] Dabei tendieren die Proben der ZIF-8 enthaltenden Partikel zu einem Maximum im Bereich für metallisches und metall-organisches Zink und Zink-Chlorid und die Bestrahlten eher zu Zinkoxid und Zink-Hydroxid. Bei dem Spektrum der reinen Au-ZnO Kern-Partikel ist eindeutig die Position des Zinkoxids vertreten.

5.2.6 Einfluss der Energiedichte bei Laser Bestrahlung auf die Wärmeentwicklung und die Zersetzung der ZIF-Matrix in der Umgebung der Kern-Partikel der Komposit Partikel

Im Weiteren sollte es das Ziel sein, den Einfluss der Variation der Laser-Energiedichte auf die durch das plasmonische Heizen der Gold-Kerne innerhalb der ZIF-8 Matrix entstehenden Kavitäten quantitativ zu untersuchen. Dazu wurden mit den dafür geeigneten Partikelproben der Au@ZIF Partikel, auf deren TEM-Aufnahmen hauptsächlich Partikel mit einem Kern gefunden wurden, Reihen von Bestrahlungsexperimenten bei vielen unterschiedlichen Laser-Energiedichten unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt und deren TEM-Aufnahmen analysiert. Eine Abschätzung der Abschwächung der Energie der Laserpulse bei solchen Bestrahlungsexperimenten durch eine Probe Partikel hindurch befindet sich im Anhang im Abschnitt 8.6. Beispielhafte TEM-Aufnahmen dieser Bestrahlungsreihen sind in Abb. 5.81 dargestellt. Hier zeigt sich, dass die eingestellte Laser-Energiedichte erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der Bestrahlung haben kann. Während die Komposit-Partikel bei einer Energiedichte von $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nach 10.000 Pulsen noch keine Veränderungen erkennen lassen, sind ab $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ kleine helle Bereiche um die schwarzen Punkte, welche die Gold Kerne darstellen, sichtbar. Die hellen Bereiche lassen sich als die bereits bei den Experimenten mit Komposit-Partikeln mit vielen Kernen beobachteten Kavitäten interpretieren. Es scheint also möglich, dass bei einer Energiedichte zwischen 20 und $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ die Temperatur an der Oberfläche die Zersetzungstemperatur der ZIF-8 Matrix erreicht und übersteigt. Wird die Energiedichte in weiteren Bestrahlungsexperimenten schrittweise erhöht, lässt sich auf den TEM-Aufnahmen beobachten, wie die Kavitäten langsam an Größe zunehmen. Ab einer Energiedichte zwischen 105 und $140 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ kommt ein weiterer durch die Bestrahlung und Erhitzung der Gold-Kerne induzierter Effekt zum Tragen. Bei weiter zunehmenden Energiedichten (beziehungsweise Kavitätendurchmessern) sind die Gold-Kerne auf den TEM-Aufnahmen nicht mehr innerhalb der ZIF-8 Kristallite auffindbar. Stattdessen sind bei genauere Betrachtung der Aufnahmen viele kleine Gold-Partikel oder Cluster vorhanden. Daher müssen die ursprünglichen Gold-Kerne der bestrahlten Komposit-Partikel so stark aufgeheizt worden sein, dass ihre strukturelle Integrität nicht mehr gegeben sein konnte und es zur COULOMB-Explosion der Partikel gekommen ist. Die COULOMB-Explosion bezeichnet im Allgemeinen eine explosionsartige Zersetzung von mit hochenergetischer Laserstrahlung angeregten Festkörpern. Die Strahlung regt die Valenzelektronen des Materials so stark an, dass diese entfernt werden und geladene Ionen zurück bleiben. Aufgrund der gleichnamigen Ladung und der damit verbundenen COULOMB-Kräfte stoßen sich die Ionen voneinander ab und es kommt zur Explosion.^[129,130] Dabei verteilen sich die stark aufgeheizten Fragmente der Partikel und können an der Oberfläche der Reste der ZIF-8 Kristallite anhaften, nachdem sie sich durch das Material der Kristallite gebrannt haben. Dieser Prozess lässt sich auch bei allen weiteren, mit noch höheren Energiedichten mit bis zu $530 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ durchgeführten Bestrahlungen aufgenommenen TEM-Bildern vermuten. Einen ähnlichen Mechanismus, welcher sich eher bei geringeren Energiedichten, bei denen noch keine COULOMB-Explosion stattfindet, vermuten lässt, kann anhand von Abb. 5.82B interpretiert werden. Hier ist ein in die ZIF-8 Matrix gebrannter Tunnel ausgehend von der Mitte des Kristalliten zu erkennen.

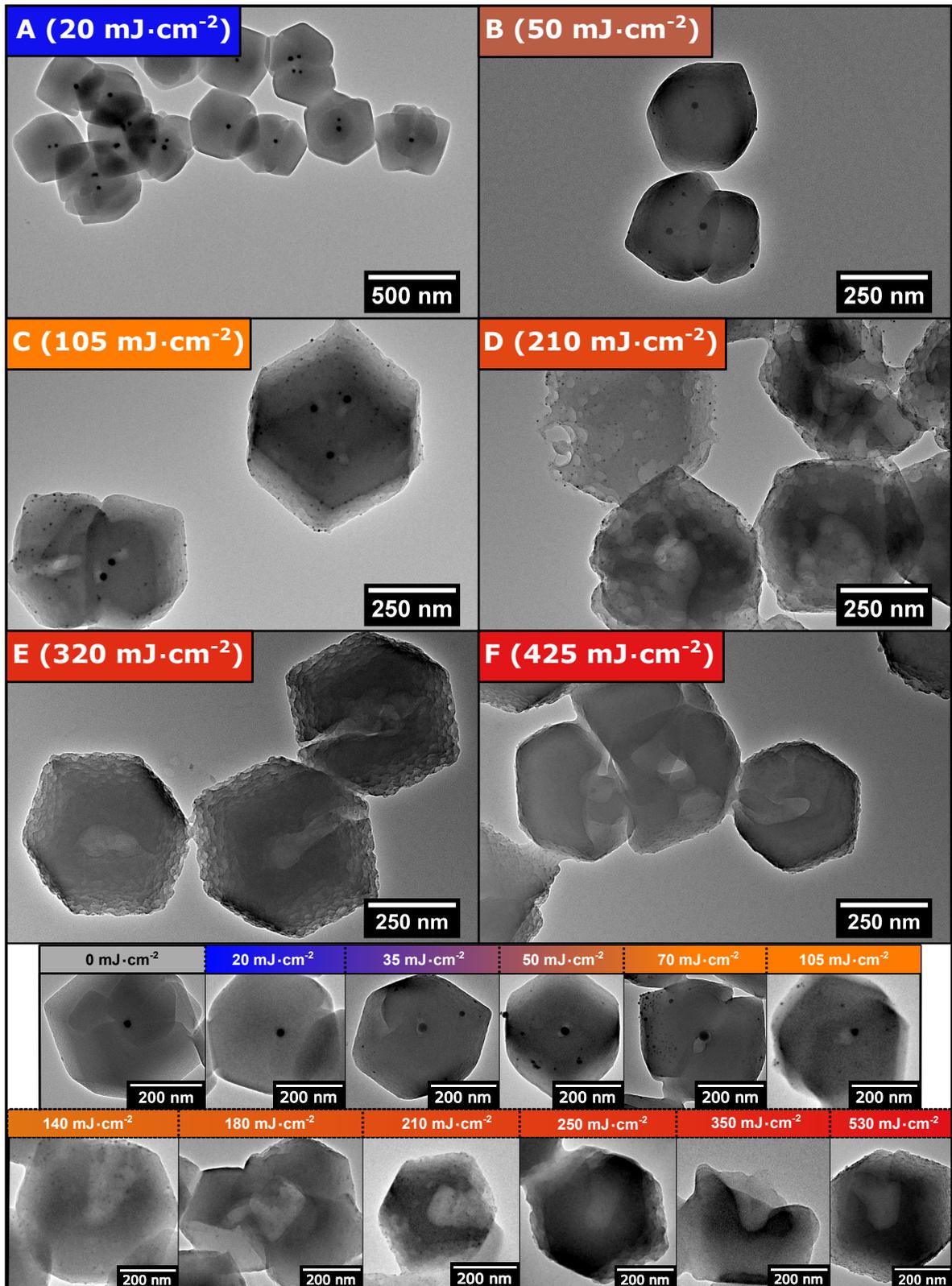


Abbildung 5.81: TEM-Aufnahmen von Au@ZIF Partikeln, welche bei unterschiedlichen Laser-Energiedichten bestrahlt wurden. Abhängig von der Energiedichte lassen sich immer größer werdende Kavitäten in den ZIF-8 Kristalliten erkennen. Ab Energiedichten zwischen 105 und $140 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich auf den TEM-Aufnahmen keine der ursprünglichen etwa 20 nm großen Gold-Kerne mehr finden. (Adaptiert aus [110])

Der Radius des Tunnels nimmt hier auffällig konstant ab, je größer der Abstand von der Mitte des Kristalliten wird. Diese auffällige Form kann dadurch zustande gekommen sein, dass sich um den

zunächst in der Mitte des Kristalliten befindenden Gold-Kern ein breiteres Temperaturfeld aufgebaut hat, nachdem der Kern von einem Laserpuls getroffen wurde. Anschließend konnte sich der aufgeheizte Gold-Kern innerhalb des Kristalliten bewegen und weiteres Material des Kristalliten verbrennen. Während dieses Prozesses wird die Temperatur des Gold Kerns immer weiter abgenommen haben und das Temperaturfeld dementsprechend schmaler geworden sein und es wurde weniger Material verbrannt, wodurch der Tunnel immer schmaler werden konnte, bis das fast abgekühlte Partikel das Ende des Kristalliten erreichen konnte. Die Entstehung von Tunnel-artigen Gebilden um Laser-geheizte Gold-Nanopartikel wurde in ähnlichen Untersuchungen von OSKAKA *et al.* beobachtet. Die Gruppe konnte nach der Bestrahlung mit einem cw-Laser von Partikeln auf Glas-Substraten feststellen, dass sich die geheizten Partikel in die Substratoberfläche hinein gebrannt hatten und so Tunnel entstanden sind.^[131] Dabei konnten auch Rückschlüsse auf ein örtlich sehr begrenztes Temperaturfeld gemacht werden. Durch die Verwendung von dreieckigen Gold-Partikeln konnten Tunnel mit ebenfalls dreieckiger Geometrie erzeugt werden. Wäre das Temperaturfeld nicht sehr nahe an der Oberfläche der dreieckigen Partikel lokalisiert, wäre dies nicht möglich gewesen und die Gruppe hätte runde Tunnel erzeugt. Um die Fragmentierung der Gold-Kerne genauer zu untersuchen, wurden die TEM-Bilder der Komposit-Partikel nach Bestrahlung auf die Größe der vorliegenden Gold-Partikel hin ausgewertet und in Abhängigkeit der verwendeten Energiedichte aufgetragen (siehe Abb. 5.82).

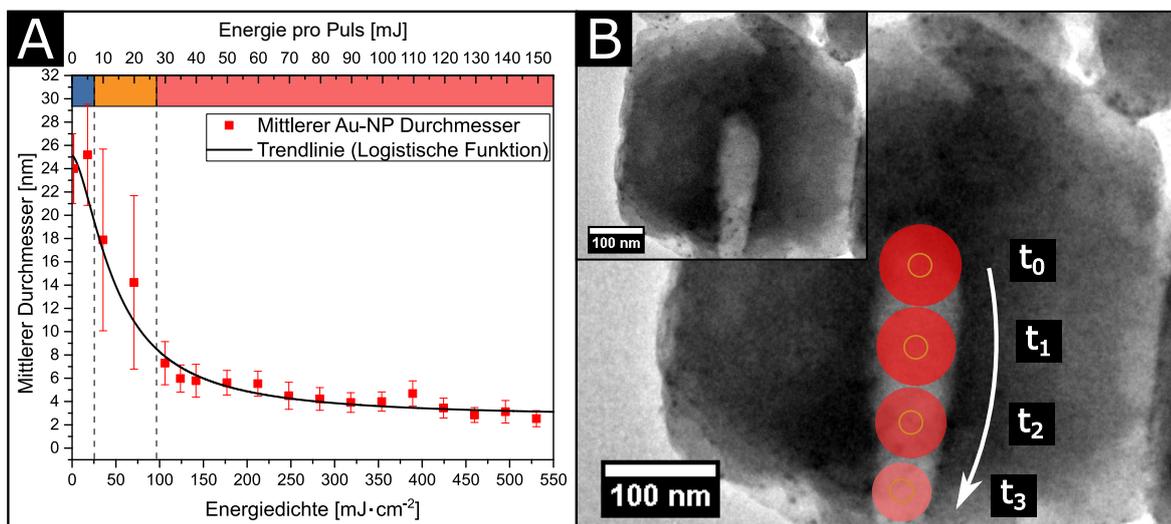


Abbildung 5.82: (A): Auftragung der anhand von TEM-Aufnahmen ermittelten Partikelgröße der Gold-Kerne. Mit zunehmender Energiedichte nimmt die Partikelgröße sigmoidal ab und bleibt ab $150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ konstant bei etwa 5 nm. (B): TEM-Aufnahme eines bestrahlten Au@ZIF Partikels mit tunnelförmiger Kavität. Der vor der Bestrahlung in der Mitte des Kristalliten sitzende Gold-Kern wurde durch den Laserpuls aufgeheizt (t_0) und hat mit abnehmender Intensität ZIF-Material in seiner Umgebung verbrannt und sich aus dem Kristalliten herausbewegt ($t_1 - t_3$). (Adaptiert aus [110])

Die mittlere Partikelgröße beginnt in dieser Auftragung von einem Startwert von etwa 25 nm rapide auf 5 nm abzufallen, sobald eine Energiedichte von etwa $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht ist. Bei $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind schon die meisten Partikel mit einer Größe von 5-10 nm zu finden und bei $200 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegen ausschließlich 5-6 nm große Fragmente vor. Dies ändert sich auch bei einer Erhöhung der Energiedichte auf bis zu $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nicht.

5.2.7 Bestimmung des Kavitätendurchmessers

Um die Entstehung der Kavitäten um die aufgeheizten Gold-Kerne der Au@ZIF Partikel nach der Laserbestrahlung auch quantitativ zu erfassen, wurden die Partikel bei vielen unterschiedlichen Energiedichten mit 10.000 Pulsen bestrahlt und mehrere TEM-Aufnahmen pro bestrahlter Probe angefertigt. Anhand dieser TEM-Aufnahmen wurde durch das Ausmessen von mindestens 30-40 Beispielen der in den ZIF-8 Kristalliten nach der Bestrahlung vorhandenen helleren Bereiche eine Größenverteilung für den Durchmesser der Kavitäten bei jeder verwendeten Energiedichte bestimmt. Die Auftragungen dieser Größenverteilungen sind in Abb. 5.83 und Abb. 5.84 dargestellt.

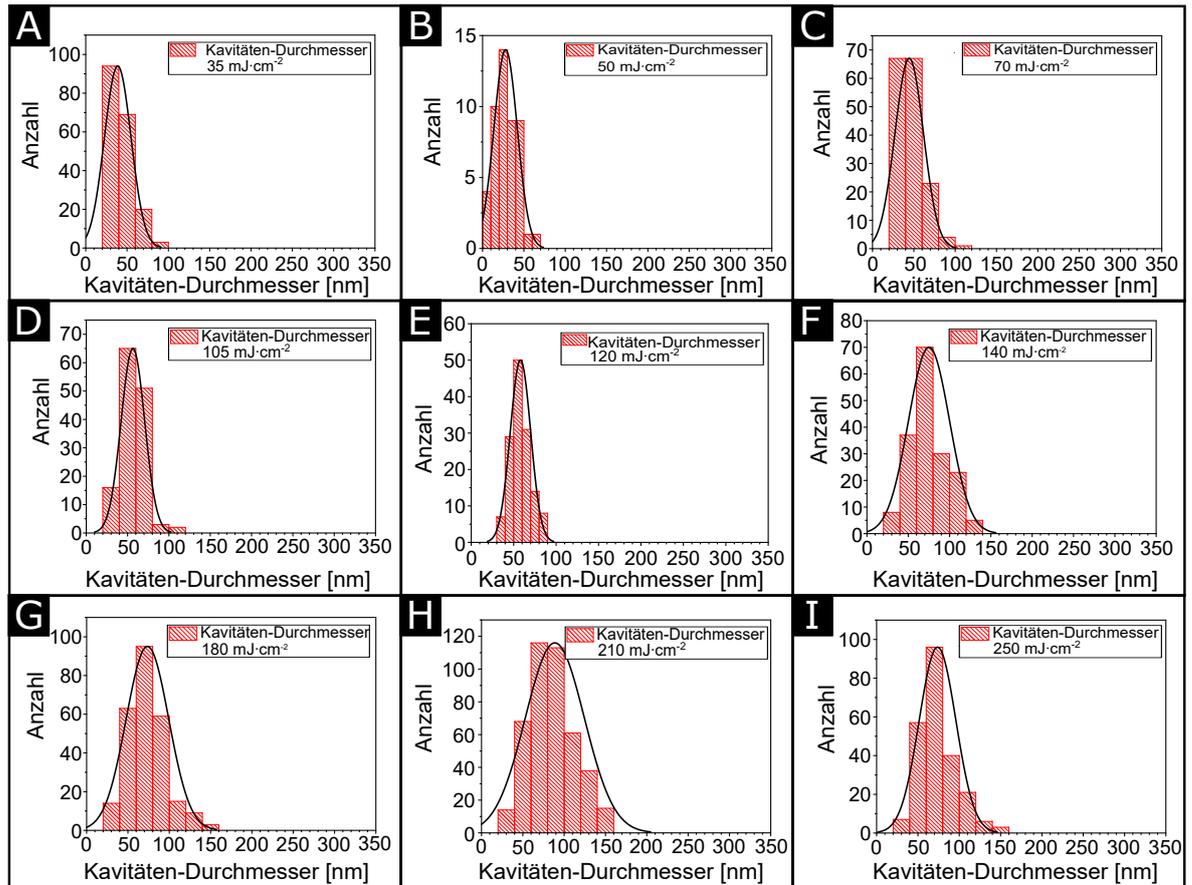


Abbildung 5.83: Darstellungen der anhand von TEM-Aufnahmen ermittelten Größenverteilungen der Kavitäten in den Au@ZIF Partikeln nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Energiedichten zwischen 35 und 250 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Der durchschnittliche Kavitätendurchmesser nimmt zunächst stark zu und wird ab etwa 70 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nur noch langsam größer. (Adaptiert aus [110])

Die Histogramme der ausgemessenen Durchmesser (d_{cav}) lassen sich anhand einer Normalverteilung (Gl. 5.2.1) angleichen.^[132] Dabei haben die meisten Verteilungen eine ungefähre Halbwertsbreite von 50-100 nm. Der sich anhand des Maximums der jeweiligen Verteilung ergebende Wert wird im Weiteren als mittlerer Kavitätendurchmesser verwendet, wobei sich der Fehler dieses Wertes aus der Standardabweichung der Verteilung ergibt.

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right) \quad (5.2.1)$$

x_c = Zentrum der Verteilung, w = Breite der Verteilung $\sigma = w/2$ = Standardabweichung, A = Fläche unter Verteilung

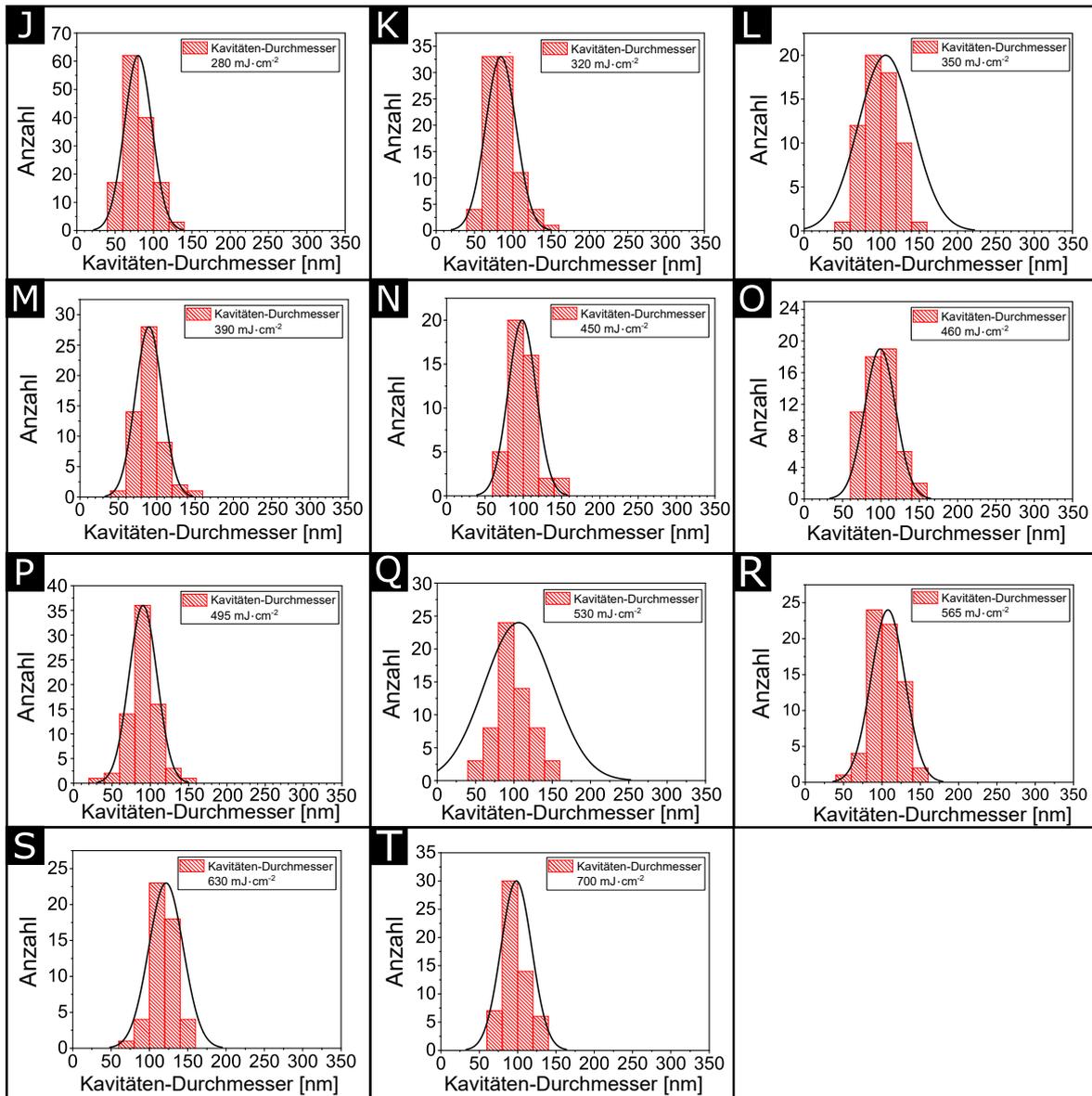


Abbildung 5.84: Darstellungen der anhand von TEM-Aufnahmen ermittelten Größenverteilungen der Kavitäten in den Au@ZIF Partikeln nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Energiedichten zwischen 280 und 700 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Der durchschnittliche Durchmesser der Kavitäten nimmt hier durchgängig nur geringfügig zu. (Adaptiert aus [110])

Werden die erhaltenen Werte für den durchschnittlichen Kavitäten-Durchmesser gegen die Energiedichte aufgetragen, ergibt sich der in Abb. 5.85A dargestellte Verlauf. Mit steigender Energiedichte steigen auch die mittleren Durchmesser der Kavitäten ab einem Wert von $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ zunächst stark an und werden anschließend bei weiterer Erhöhung der Energiedichte nur langsam größer und scheinen sich einem Grenzwert anzunähern, der jedoch im Verlauf der untersuchten Werte noch nicht auszumachen ist. Der zumeist sphärischen Form der Kavitäten und der Temperaturverteilung um die quasi-sphärischen Gold-Kerne entsprechend lässt sich der Verlauf des Durchmessers beziehungsweise auch des Radius durch eine kubische Wurzel als Trendlinie angleichen. An dieser Stelle ist anzumerken, dass es, selbst nachdem die Energiedichte erreicht wurde, bei der die Gold-Kerne anfangen zu Fragmentieren immer noch zu einer weiteren Vergrößerung der Kavitäten kommt. Auch wenn die Partikel komplett Fragmentieren, wird immer noch eine größer werdende Menge an Energie an das umgebende Material abgegeben. Dabei bleibt die zu beobachtende Auswirkung auf die ZIF-8 Matrix aber stets sehr stark um den Gold-Kern lokalisiert und breitet sich nicht über die kompletten Kristallite aus.

5.2.8 Abschätzung der Wärmemenge und Temperatur

Zur Abschätzung der durch die Laserbestrahlung an den Gold-Kernen erzeugten Wärme und den bei unterschiedlichen Energiedichten herrschenden Temperaturen wurde anhand der Kavitätendurchmesser aus Abb. 5.85A das sphärische Volumen der Kavitäten berechnet. Bei der Durchführung des Experimentes zur Erzeugung der Kavitäten durch die Laserstrahlung muss davon ausgegangen werden, dass sich durch die leicht unterschiedliche Energieverteilung innerhalb des bestrahlten Volumens und der getroffenen Partikel eine Verteilung unterschiedlich großer Kavitäten ergibt. Daher lässt sich das durchschnittliche Volumen der Kavitäten bei einer festen Laser-Energiedichte nicht anhand des durchschnittlichen Kavitätendurchmessers direkt bestimmen. Vielmehr ist es hier sinnvoll, weitere Verteilungen an Volumina anhand der Verteilungen der Durchmesser zu bestimmen und den diesbezüglichen Durchschnittswert anhand des Maximums der Verteilung zu ermitteln. Bei der Auftragung der durchschnittlichen Volumina bei unterschiedlichen Laser-Energiedichten ergibt sich ein mit der Energiedichte der Laserpulse tendenziell linear ansteigender Verlauf ohne größere Unstetigkeiten, was bestätigt, dass sich die Kavitäten dem Kugelvolumen entsprechend stetig mit der Energiedichte vergrößern. Zusätzlich lässt sich anhand des tendenziell linearen Verlaufes zunächst vermuten, dass sich die Fragmentierung der Gold-Kerne oder die Bildung anderer Phasen oder Morphologieveränderungen nur im geringen Maße auf die Bildung der Kavitäten auswirken. Allerdings ist eine Vielzahl an weiteren Effekten, die bei der Bestrahlung der Gold-Kerne auf deren Umgebung destruktiven Einfluss nehmen können, möglich. Dies erschwert die Abschätzung der Temperatur und Wärme im Weiteren und hat teilweise gravierende Einflüsse auf die daraus ermittelten Größen. Dies zeigt sich im Folgenden deutlich bei der Ermittlung der örtlichen Temperaturprofile.

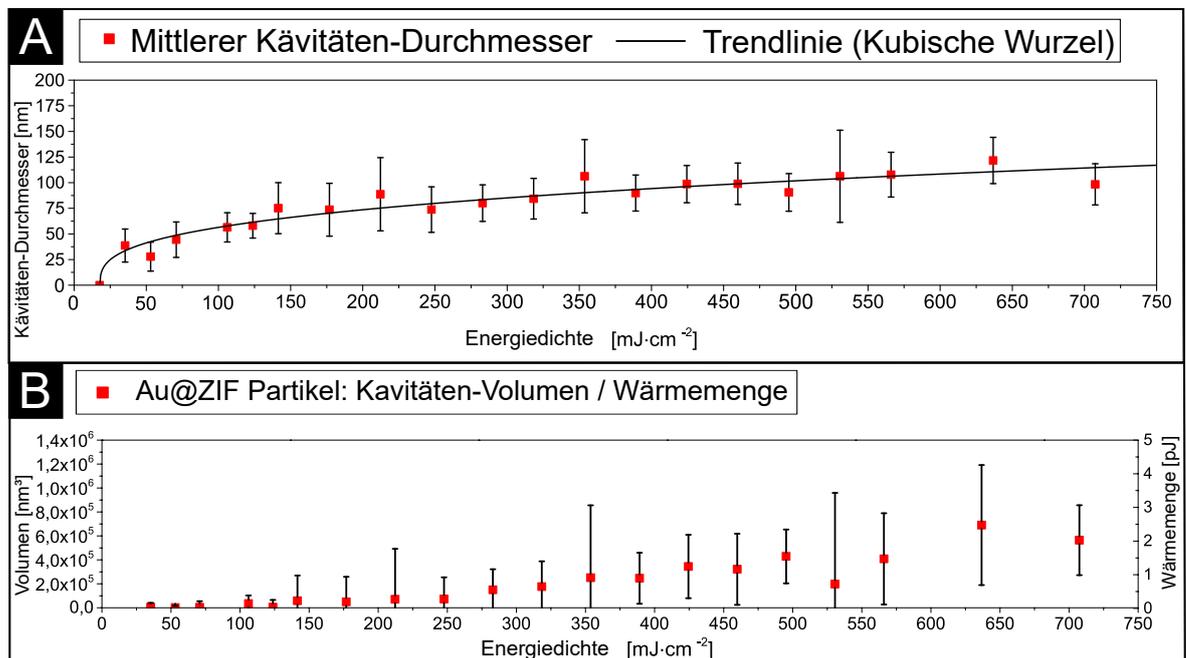


Abbildung 5.85: (A): Auftragung der durchschnittlichen Kavitätendurchmesser (vgl. Abb. 5.83 und Abb. 5.84) abhängig von der Energiedichte. Die Durchmesser nehmen zunächst stark zu und steigen anschließend einer kubischen Wurzel entsprechend langsamer an. (B): Das anhand der Durchmesser aus (A) ermittelte Volumen der Kavitäten nimmt linear mit der verwendeten Laser-Energiedichte zu, was auch auf die anhand des Volumens und der molaren Zersetzungsenthalpie von ZIF-8 ermittelte, bei der Bestrahlung durch die aufgeheizten Partikel erzeugte Wärmemenge zutrifft. (Adaptiert aus [110])

Die Fragmentierung sowie die Ausdehnungseffekte des Goldes, die ab einer Energiedichte von 100 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ einsetzende Entstehung von Schockwellen innerhalb der Komposit-Partikel durch die rapide Ausdehnung der Goldkerne bei deren extrem schnellem Aufheizen und die Entstehung und sehr schnell-

le Expansion von Gas innerhalb der ZIF-8 Struktur durch das Verdampfen von Lösemittel^[133] haben mit hoher Wahrscheinlichkeit beim Aufheizen der Gold-Kerne durch die Nanosekunden andauernden Laserpulse einen Einfluss auf die Zersetzung der ZIF-8 Matrix und sind nicht nur thermischer Natur. Die Komplexität des Prozesses und die Vielzahl an zusammenkommenden unterschiedlichen Effekten auf das System werden also bei den hier angestellten Abschätzungen nicht in Gänze berücksichtigt. Des Weiteren musste zur Bestimmung der an den Gold-Kernen entstehenden Wärme die thermische Zersetzungsenthalpie der ZIF-8 Struktur mithilfe von konventionellen Heizmethoden mit Thermogravimetrie ermittelt werden. Da sich der dort stattfindende Heizprozess wesentlich von dem bei der Laserbestrahlung stattfindende Heizprozess unterscheidet (die Zeitskala und Intensität der Heizrate weichen höchstwahrscheinlich enorm voneinander ab), muss auch aufgrund der Verwendung dieser Methode von Abweichungen der bestimmten Werte von den tatsächlichen Werten ausgegangen werden. Da bei so unterschiedlichen Heizprozessen nicht davon auszugehen ist, dass die ZIF-8 Struktur nach dem gleichen Mechanismus zerfällt und die Zersetzungsprodukte identisch sind, lässt sich die ermittelte Zersetzungsenthalpie nur bedingt auf die Berechnungen für die Laser-geheizten Partikel anwenden. All diese Annahmen führen zu einem Modell, welches die Komplexität und das Zusammenspiel der ablaufenden Prozesse nur annäherungsweise beschreibt. Dennoch ergeben sich, wie sich im Weiteren zeigen wird, interpretierbare und miteinander vergleichbare Ergebnisse und es gibt viel Spielraum zur Erweiterung dieser Modelle und der damit wahrscheinlich einhergehenden genaueren Abbildung der ablaufenden Prozesse bei der Bestrahlung, dem Aufheizen der Partikel und der Zersetzung der Farbstoffmoleküle (siehe Ausblick). Wie im Experimenterteil beschrieben, wurden reine ZIF-8 Partikel synthetisiert und mit Thermogravimetrie (TG) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) untersucht. Die dabei erhaltenen Kurven des temperaturabhängigen Masseverlustes und dem die Probe durchlaufenden Wärmestroms sind in Abb. 5.86 dargestellt. Anhand der Masseverlust-Kurve, die eine eindeutige Stufe beginnend bei 700 K und endend bei 900 K zeigt, lässt sich die Zersetzungstemperatur auf etwa 750 K schätzen. Ebenfalls lässt sich anhand der vor und nach der Zersetzungsstufe vorliegenden Menge an Material vermuten, dass die größte Menge an organischen Material verbrannt wurde und Zinkoxid als Verbrennungsrest vorliegt. Die Wärmestrom-Kurve zeigt im Bereich zwischen 700 K und 900 K einen eindeutigen Peak mit zwei lokalen Maxima, was auf eine zweistufige Zersetzung des Materials schließen lässt. Da es sich hierbei um den einzigen nennenswerten Peak im Wärmestrom handelt und dieser deckungsgleich mit der Zersetzungsstufe in der Masseverlust-Kurve auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass der Zersetzungsprozess durch diesen Peak eindeutig beschrieben wird. Um nun die entsprechende molare Zersetzungsenthalpie der ZIF-8 Partikel zu erhalten, kann die Fläche unter dem Wärmestrom integriert und auf die in der Probe vorliegende Stoffmenge bezogen werden und es ergibt sich ein Wert von $\Delta H = 1703,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Anhand dieser molaren Zersetzungsenthalpie für die ZIF-8 Matrix und dem Volumen der Kavitäten in den bestrahlten Au@ZIF Partikeln lässt sich die bei der Erhitzung der Gold-Kerne durch die Laserpulse entstandene Wärmemenge für jede verwendete Energiedichte, wie im folgenden beschrieben, bestimmen.

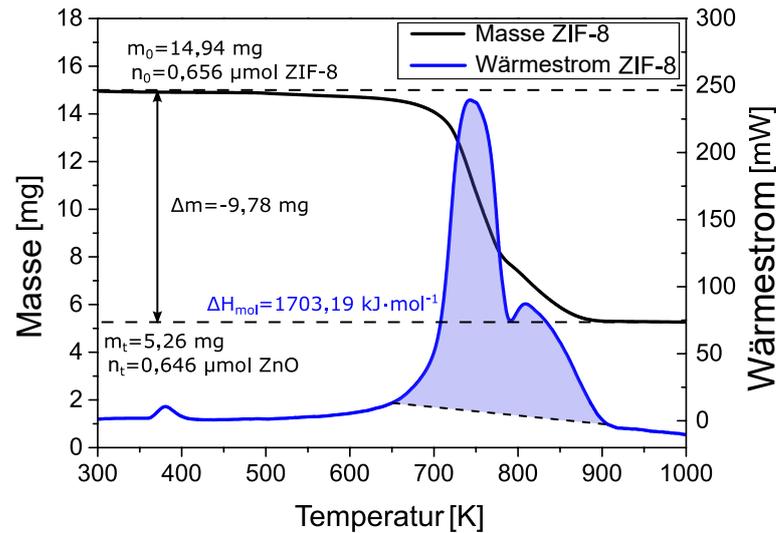


Abbildung 5.86: Auftragung der Masseverlust-Kurve und des Wärmestroms der Thermogravimetrie-Messung an den ZIF-8 Partikeln. Anhand des Masseverlustes bei der herkömmlichen Verbrennung lässt sich eine Umwandlung zu Zinkoxid feststellen. Die Integration des Haupt-Zersetzungspeaks liefert die Zersetzungsenthalpie. (Adaptiert aus [110])

Die Grundannahme bei der Bestimmung der Wärme aus der Größe der Kavitäten liegt darin, dass die an den Gold-Kernen entstandene Wärmemenge direkt dazu aufgewendet wurde, um das Material der ZIF-8 Matrix, welches sich zuvor im Volumen der Kavitäten befunden hat, thermisch zu zersetzen. Ist also das Volumen und insbesondere die Stoffmenge an zersetztem ZIF-8 Material bekannt, kann auch die Wärmemenge abgeschätzt werden. Bei der Berechnung muss zusätzlich noch das Volumen der Gold-Kerne berücksichtigt werden, um die genaue Menge an ZIF-8 zu erhalten. Dazu muss für das Volumen an ZIF-8 (V_{ZIF}) das Volumen einer Hohlkugel, bei der das Volumen des Gold Kerns fehlt, angenommen werden und anhand der vorliegenden Radien für die Kavität (r_{cav}) und den Gold-Kern (r_{Au}) bestimmt werden. Anschließend lässt sich mit dem Volumen und der Dichte des ZIF-8 Materials ($\rho_{ZIF}=0,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[134] die Masse und anhand der molaren Masse ($M_{ZIF}=227,58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) die Stoffmenge (n_{ZIF}) des zersetzten Materials berechnen (siehe Gl. 5.2.2).

$$n_{ZIF} = \frac{m_{ZIF}}{M_{ZIF}} = \frac{V_{ZIF} \cdot \rho_{ZIF}}{M_{ZIF}} = \frac{4}{3}\pi \left(\left(\frac{d_{cav.}}{2} \right)^3 - \left(\frac{d_A}{2} \right)^3 \right) \cdot \rho_{ZIF} \cdot \frac{1}{M_{ZIF}} \quad (5.2.2)$$

Ist die Stoffmenge des zersetzten Matrix-Materials bekannt, kann die Wärmemenge, die zur Zersetzung benötigt wurde (Q), mithilfe der molaren Zersetzungsenthalpie ($\Delta H_{mol,ZIF}$) abgeschätzt werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich die gesamte Wärmemenge (Q) aus der Wärmemenge, die zur Aufheizung des Materials bis zur Zersetzungstemperatur benötigt wird (Q_H) und der Wärmemenge der Zersetzungsreaktion selbst (Q_D) zusammensetzt (Gl. 5.2.3). Für die Berechnung von Q_H ist die spezifische Wärmekapazität des ZIF-8 Materials ($C_{p,n,ZIF}$)^[135], n_{ZIF} und die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Zersetzungstemperatur des ZIF-8 ($\Delta T = 350 \text{ K}$) nötig.

$$Q = Q_H + Q_D = C_{p,n,ZIF} \cdot n_{ZIF} \cdot 350 \text{ K} + n \cdot \Delta H_{mol,ZIF} \quad (5.2.3)$$

Da die Wärme nur durch die Anregung der Gold-Kerne durch die Laserpulse erzeugt werden kann, spiegelt diese die Energie wider, die von den Gold-Kernen von Lichtenergie in thermische Energie umgewandelt wurde. Diese steigt trotz der erwähnten zusätzlichen Einflüsse durch weitere destruktive Effekte auf die ZIF-8 Matrix (Schockwellen, Gasblasen, Ausdehnung und Fragmentation des Goldes) ohne größere Unstetigkeiten linear an (siehe Abb. 5.85B). Dabei liegt der Betrag der Wärmemenge

abhängig von der verwendeten Energiedichte etwa zwischen 0,1 und 3 Picojoule pro Partikel. Wird diese Wärmemenge anhand der durchschnittlichen Partikelvolumina ($r_{NP} = 23 \text{ nm}$) und dem Volumen einer Gold-Einheitszelle ($(0,408 \text{ nm})^3 = 0,0679 \text{ nm}^3$) hochgerechnet auf ein Mol Gold (Gl. 5.2.4 - 5.2.6), ergibt sich ein Wert von über $3,2 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$V_{NP} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 6370 \text{ nm}^3 \quad (5.2.4)$$

$$\text{Anzahl Atome in NP} = 4 \cdot \frac{6370 \text{ nm}^3}{0,0679 \text{ nm}^3} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ Atome} \quad (5.2.5)$$

$$\text{Mit } 2 \text{ pJ} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ J} \text{ ergeben sich } 5,4 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{Atom}^{-1} = 3,2 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.2.6)$$

Diese Wärmemenge liegt deutlich über der molaren Bindungsenergie von Gold, die $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt. Somit bleiben noch etwa $2,98 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, nachdem die Bindungsenergie der Gold Bindungen abgezogen wurde, übrig, die theoretisch für weitere Temperatur-induzierte Prozesse an der Oberfläche der Laser-geheizten Gold-Partikel verwendet werden könnten. Im Weiteren lässt sich anhand der Größe der Kavitäten und der Größe der Gold-Kerne die Distanz von der Oberfläche der Gold-Kerne ermitteln, in der abhängig von der Energiedichte die Zersetzungstemperatur der ZIF-Matrix erreicht wurde (siehe Abb. 5.87A). Diese Distanz entspricht dann gleichzeitig dem äußeren Rand der Kavitäten, wenn angenommen wird, dass die Zersetzung hauptsächlich thermisch induziert stattfindet. Dazu lässt sich von dem mittleren Durchmesser der Kavitäten der mittlere Durchmesser der Gold-Kerne ($12,6 \text{ nm}$) abziehen und durch zwei teilen. Die so erhaltenen Werte für den Abstand zwischen Gold-Partikeloberfläche und äußerem Rand der Kavitäten (R_T) sind für mehrere Energiedichten in Abb. 5.87B aufgetragen. Die Fehler der R_T -Abstände ergeben sich hier über die Fehlerfortpflanzung der Fehler für die Kavitäten- und Partikeldurchmesser.

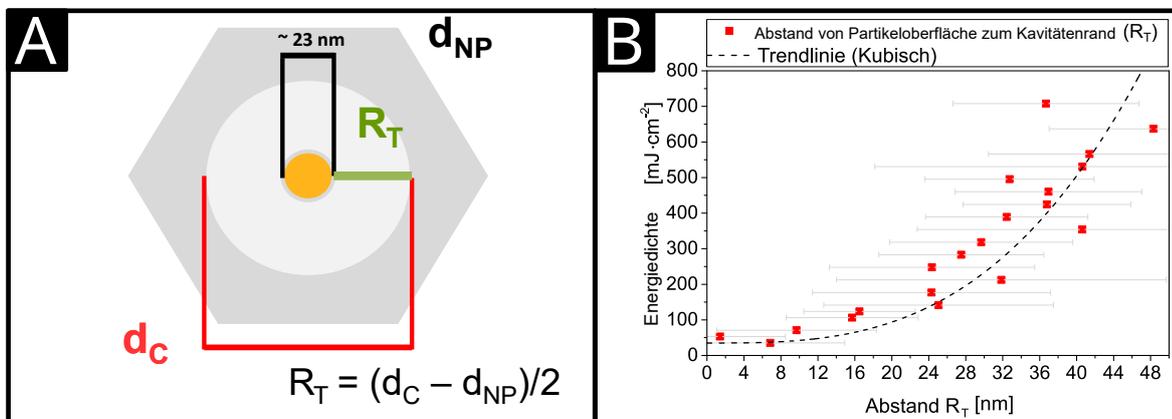


Abbildung 5.87: (A): Schematische Darstellung zur Bestimmung des Abstandes von der Partikeloberfläche, an der die Zersetzungstemperatur des ZIF-8 erreicht wurde (Abstand Partikeloberfläche zum Kavitätenrand). (B): Die R_T -Abstände nehmen mit steigender Energiedichte des Lasers der kugelsymmetrischen Ausbreitung des Temperaturprofils kubisch zu und bleiben dabei kleiner als 50 nm.

Mit steigender Energiedichte steigen die R_T -Abstände der kugelsymmetrischen Ausdehnung des Temperaturprofils entsprechend kubisch (r^3) an. Dabei bleiben die Werte der Abstände aber dennoch sehr gering und übersteigen auch bei einer Energiedichte von $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ die 50 nm Grenze nicht und bewegen sich zwischen 2 nm bei etwa $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und 45 nm bei $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine extreme Lokalisierung des Temperaturprofils um die Laser-geheizten Partikel. Selbst bei Temperaturen, die den Schmelz- oder Siedepunkt des Goldes deutlich übersteigen ($1300 - 3500 \text{ K}$)^[106], sinkt die Temperatur innerhalb von 50 nm auf die Zersetzungstemperatur der ZIF-8 Matrix (750 K) wieder ab.

Zur Abschätzung der Temperatur an der Partikeloberfläche (T_i) und der Temperaturabnahme mit zu-

nehmendem Abstand von der Oberfläche lässt sich als stark vereinfachtes Modell die auf eine Hohlkugel angewendete FOURIER-Gleichung verwenden und umstellen (Gl. 5.2.7). Dabei muss eine Annahme über das System gemacht werden, welche eine bekannte Temperatur an einer physikalisch sinnvollen Stelle liefert, damit auf die Temperatur an der Partikeloberfläche zurückgeschlossen werden kann. Hier bieten sich generell zwei Möglichkeiten an: Einerseits kann die Annahme getroffen werden, dass die Temperatur am äußersten Rand der Kavität im ZIF-Kristallit der Zersetzungstemperatur des ZIF-8 entsprechen muss, da in größerer Entfernung kein Material mehr zersetzt wurde und die Temperatur erwartungsgemäß mit zunehmendem Abstand vom Partikel abnehmen muss. Allerdings ist diese Annahme nicht eindeutig vertretbar, da sich die Zersetzungstemperatur beim Laserheizen auch drastisch von der durch konventionelles Heizen ermittelten unterscheiden kann. Auch ist es wahrscheinlich, dass die Kavitäten nicht ausschließlich bei allen Energiedichten nur durch die thermische Zersetzung der ZIF-Matrix gebildet werden. Dennoch lassen sich Temperaturen an der Partikeloberfläche und entsprechende Profile bestimmen, wenn die Temperatur an der Stelle ($T(R_T) = 750\text{K}$), ($r_{Au} = 12,6\text{ nm}$) und ($r_{cav} = d_{cav}/2$), der Wärmestrom durch die betrachtete Fläche (\dot{Q}) und der Wärmeleitkoeffizient von ZIF-8 ($\lambda = 0,165\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[136] bekannt sind.

$$T_i = T(R_T) + \frac{\dot{Q}}{\lambda 4\pi} \cdot \left(\left(\frac{1}{r_{Au}} \right) - \left(\frac{1}{r_{Cav}} \right) \right) \quad (5.2.7)$$

Diese finden sich im Anhang im Abschnitt 8.7 wieder. Die zweite wesentlich fundiertere Annahme kann in Bezug auf die Temperatur in sehr weiter Entfernung ($r \rightarrow \infty$) von dem geheizten Partikel gemacht werden. Diese sollte unter kontrollierten experimentellen Bedingungen in jedem Fall auf die Umgebungstemperatur des Systems ($T(R_{inf}) = 293\text{ K}$) abgefallen sein. So lässt sich die Oberflächentemperatur der Partikel auch anhand von Gl. 5.2.8 ermitteln und es lassen sich auf dieser Grundlage weitere Temperaturprofile erhalten, die im Weiteren dargestellt und diskutiert werden sollen.

$$T_i = T(R_{inf}) + \frac{\dot{Q}}{\lambda 4\pi} \cdot \left(\left(\frac{1}{r_{Au}} \right) - 0 \right) \quad (5.2.8)$$

Die zur Bestimmung der Temperaturprofile und Oberflächentemperaturen der Partikel nötigen, während des Einflusses eines Laserpulses herrschenden Wärmeströme in der FOURIER-Gleichung ($\dot{Q} = Q/\tau_p$) lassen sich anhand der bei einer bestimmten Energiedichte zersetzten Stoffmenge an ZIF-8 ermittelten Wärmemenge abschätzen. Dazu wird die Wärmemenge durch die Zeitspanne eines Laserpulses ($\tau_p = 5\text{ ns}$) geteilt. Dies basiert auf der Annahme, dass die am Partikel entstehende Wärme auch in der ungefähren Dauer des Laserpulses wieder abgestrahlt wird. Diese Annahme lässt sich durch die in späteren Abschnitten gemachten Abschätzungen der Abkühlungsdauer nach dem Heizen der Partikel rechtfertigen. Die dort erhaltenen Zeitspannen liegen im Picosekundenbereich und damit unter der Größenordnung der Dauer eines Laserpulses.

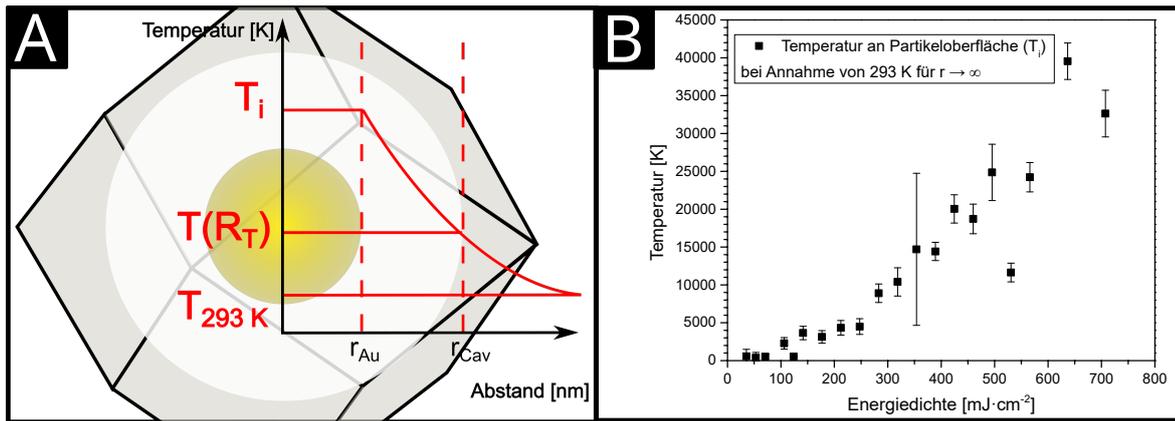


Abbildung 5.88: (A): Schematische Darstellung zur Anwendung der Fourier-Gleichung auf das bestrahlte Au@ZIF-8 System. Die Temperatur nimmt von der Partikeloberfläche aus gesehen (T_i) hyperbolisch mit zunehmendem Abstand (r) ab, bis am Rand der Kavität die Zersetzungstemperatur des ZIF-8 $T(R_T)$ erreicht ist und sinkt dann auf die Umgebungstemperatur (293 K) ab. (B): Die anhand des Modells auf Grundlage der FOURIER-Gleichung ermittelten Temperaturen nehmen schnell mit ansteigender Energiedichte zu und erreichen sehr hohe Werte, die weit über die Schmelz- und Siedetemperatur des Goldes und sogar über die Plasma-Bildungstemperatur von 10.000 Kelvin gehen.

Wird die Abschätzung des Wärmestroms auf die weiteren untersuchten Energiedichten angewendet und die Temperatur anhand der Gl. 5.2.8 berechnet, werden die in Abb. 5.88B aufgetragenen Temperaturen erhalten. Diese fallen abhängig von der Laser-Energiedichte sehr hoch aus und sprechen für eine hohe Ungenauigkeit des angewendeten Modells, was den Unterschied der Heiz- und Abkühlungsprozesse zum klassischen Heizen im makroskopischen Maßstab, auf welche das Modell ursprünglich angewendet wurde, unterstreicht. Werden die erhaltenen Start-Temperaturen (T_i) wiederum in die FOURIER-Gleichung für die Temperaturen in Abhängigkeit des Radius (Gl. 5.2.9) eingesetzt und für etliche Werte berechnet, ergeben sich die in Abb. 5.89 dargestellten Temperaturprofile für unterschiedliche Energiedichten.

$$T(r) = T_i - \frac{\dot{Q}}{\lambda 4\pi} \cdot \left(\left(\frac{1}{r_{Au}} \right) - \left(\frac{1}{r_{Cav}} \right) \right) \quad (5.2.9)$$

Es ergibt sich, dass bei der Berechnung der Temperaturprofile anhand der klassischen FOURIER-Gleichung hier deutlich sichtbar wird, dass die statistisch ermittelten Werte der Volumina der Kavitäten, welche die Grundlage zur Berechnung der Wärmeströme bilden, nicht kontinuierlich zunehmen und vereinzelt Werte aufweisen, die von der Tendenz abweichen und deutlich höhere Temperaturen liefern als die meisten anderen Werte. Dies zeigt, dass größtenteils eine gute Tendenz und Korrelation mit der Laser-Energiedichte auf Grundlage der statistischen Auswertung geschaffen werden kann, es jedoch sinnvoll sein kann, eine Auswertung mit hoher Stichprobenanzahl bei weiteren Untersuchungen zu erwägen, um die hier auftretenden abweichenden Werte genauer zu erfassen. Generell lassen sich aber die anhand der in Abb. 5.89 erkennbaren Tendenzen folgendermaßen diskutieren: Bei kleineren Energiedichten zwischen 35 und 120 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ (A) sind die Temperaturprofile äußerst flach und sinken in fast allen Fällen innerhalb von 50-60 nm auf die Umgebungstemperatur von 293 K wieder ab. Die Start-Temperaturen an der Partikeloberfläche entsprechen bis auf zwei Abweichungen etwa dem erwarteten Wert von 750 Kelvin. Dies steht mit den anhand der TEM-Aufnahmen angestellten Untersuchung in Einklang, da sich im Bereich dieser Energiedichten erstmals kleinere Kavitäten beobachten lassen und es entspricht auch der anhand der Thermogravimetrie ermittelten Zersetzungstemperatur der ZIF-8 Matrix. Die beiden Abweichungen stellt einerseits eine Temperaturkurve, die mit etwa 400 Kelvin eine für eine Zersetzung zu niedrige Start-Temperatur aufweist, dar. Andererseits ist auch eine Temperaturkurve vorhanden, die mit 2250 Kelvin eine deutlich höhere Start-Temperatur aufweist als die anderen Kurven in diesem Energiedichte-Bereich. Diese Kurve ist zusätzlich auch nicht nach etwa

50-60 nm auf 293 K abgesunken, sondern verweilt bei dieser Entfernung zur Partikeloberfläche noch bei etwa der Zersetzungstemperatur der ZIF-8 Matrix. Hier zeigen sich erste Abweichungen von der anhand der TEM-Aufnahmen gemachten Untersuchung zur Bestimmung der Kavitätendurchmesser.

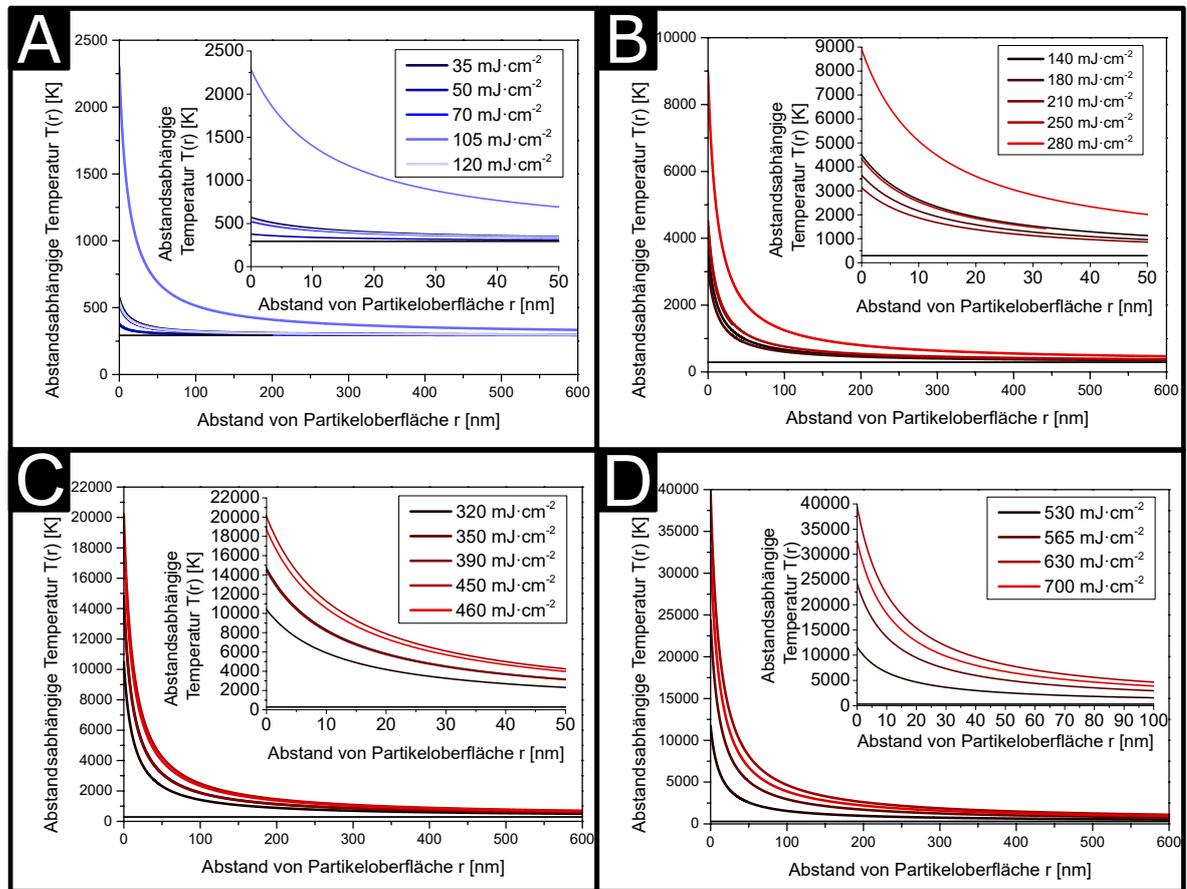


Abbildung 5.89: (A-D): Anhand der umgestellten FOURIER-Gleichung ermittelte Temperaturprofile. Die Temperaturen fallen innerhalb von 50-100 nm schnell von mehreren zehntausend Kelvin auf etwa 1000-2000 K annähernd hyperbolisch ab. Es zeigt sich keine kontinuierliche Zunahme der Temperaturen der Temperaturprofile mit steigender Energiedichte. Diskontinuierliche Sprünge zu deutlich höheren oder niedrigeren Temperaturen als erwartet werden durch bereits vorhandene, kleinere statistische Abweichungen in den Volumina der Kavitäten, welche die Grundlage zu deren Berechnung bilden, deutlich sichtbar.

Bei einer entsprechenden Laser-Energiedichte von etwa $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lässt sich dort ein Wert von 20-30 nm für den Abstand von der Partikeloberfläche zum Kavitätenrand wiederfinden. Die hier theoretisch abgeschätzten Profile erreichen auch weiterhin bei allen höheren Energiedichten in (C-D) erst bei wesentlich größeren Abständen die Zersetzungstemperatur der ZIF-Matrix, als es anhand der TEM-Daten zu erwarten ist. Weiterhin ergeben sich für diese höheren Energiedichten unwahrscheinlich hohe Temperaturen, die sich im Bereich von Temperaturen befinden (10.000 bis 40.000 Kelvin), die für Plasma-Bildung typisch sind und daher nicht eindeutig gerechtfertigt werden können. Dies sind Hinweise darauf, dass das angewendete Modell auf Grundlage der FOURIER-Gleichung noch nicht alle Prozesse, die an der Abkühlung beteiligt sind, in genügender Form berücksichtigt (Konvektive Kühlprozesse sowie der Energieaufwand für Phasenübergänge der Partikel und des umgebenden Materials werden hier beispielsweise nicht mit berücksichtigt) und es ein wesentlich komplexeres Modell benötigt, welches zusätzlich auch die beobachteten Veränderungen der Morphologie der Partikel beim Heizen und anschließenden Schmelzen oder sogar Sieden in Folge der Laserbestrahlung mit einschließt, um bei allen Energiedichten wirklich akkurate Temperaturverteilungen voraussagen zu können. Formänderungen und Schmelzeffekte können bei nicht-sphärischen Partikeln bereits bei Energiedichten zwischen $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $80 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ beobachtet werden.^[137,138] Daneben wurde bei größeren

Partikeln (38 nm) bei konventionellem Heizen ein Schmelzpunkt von etwa 1000 K, welcher deutlich unter dem Schmelzpunkt für makroskopisches Gold liegt, bestimmt. Daher können Formänderungen von nicht sphärischen, anisotropen Partikeln wie Gold-Stäbchen mit hoher Wahrscheinlichkeit bei noch geringeren Temperaturen (673 K) stattfinden.^[95,138] Diese Erkenntnisse lassen die Beobachtung, dass bei diesen Laser-Energiedichten die Zersetzungstemperatur der ZIF-8 Matrix (750 K, siehe Abb. 5.86) an der Oberfläche der Laser-geheizten Gold-Kerne erreicht wurde und dass sich die anhand der XRD-Messungen nachgewiesene AuZn-Legierung bei (1024 K) bilden konnte (siehe Abb. 5.76), als plausibel betrachten. Dementsprechend bewegen sich die anhand des Modells ermittelten Temperaturen für diesen Energiedichte-Bereich ebenfalls grob in einem sinnvollen Bereich (200 - 900 K). Bei höheren Energiedichten (bei $60 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ beginnend) wurden anhand von Berechnungen und Experimenten mit transientser Absorptions-Spektroskopie Temperaturen zwischen 2000 K und 3000 K nachgewiesen.^[105] In diesem Temperaturbereich ist der Siedepunkt von makroskopischem Gold (3500 K)^[106] fast erreicht und Effekte wie die COULOMB-Explosion der Partikel und die Entstehung von Gasblasen kommen ab einer Energiedichte von etwa $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ zum Tragen.^[139] Dazu passt die Beobachtung, dass die Partikelgröße der geheizten Gold-Kerne in einem ähnlichen Bereich der Energiedichte drastisch abfällt und auf den TEM-Aufnahmen der Partikel nach der Bestrahlung nur noch sehr kleine Fragmente der Gold-Kerne (Abb. 5.82) zu finden sind. Entsprechend können die anhand der Abschätzung über die Fourier-Gleichung erhaltenen Temperaturen für diesen Bereich bis etwa $300 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ebenfalls als annähernd passend erachtet werden, da sie sich im Bereich zwischen 2000 K und 7000 K bewegen. Ab diesem Energiedichtebereich ist nicht mehr sicher, ob die sich ergebenden Temperaturen als sinnvoll erachtet werden können, da sie schnell weiter ansteigen und Temperaturen, die bei Ablationsexperimenten an Gold Substraten unter Plasma-Bildung (10.000 Kelvin) bei weit höheren Energiedichten im $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ -Bereich erreicht wurden, weit übersteigen. Hier werden im Bereich von $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis zu 35.000 Kelvin vorausgesagt. Damit fallen die Werte für die Temperatur bei hohen Laser-Energiedichten generell zu hoch aus, was mit dem Einfluss der zusätzlich ab $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ eintretenden destruktiven Effekte (mechanische Kräfte und Schockwellen durch die rapide Expansion oder Explosion der Partikel, Plasmabildung oder Bildung von Gas aus verdampfendem Lösemittel) auf die ZIF-Matrix begründet werden kann, da diese die Grundlage zur Abschätzung der Temperatur (die zersetzte Stoffmenge an ZIF-8 und die Größe der Kavitäten) maßgeblich zu höheren Werten verschieben können. Es lässt sich jedoch generell unterstreichen, dass trotz der Einfachheit des hier angewendeten Modells die Ausdehnung der Temperaturprofile bei geringen Energiedichten noch sehr gut beschrieben wird und auch bei hohen Energiedichten noch im Nanometerbereich liegt und damit als eine plausible Abschätzung angesehen werden kann.

5.2.9 Bestrahlung der Gold-Zinkoxid@ZIF-8 Partikel

Neben den einfachen sphärischen in ZIF-8 eingekapselten Gold-Partikeln wurden auch die beschriebenen Gold-Zinkoxid Hetero-Partikel (Abb. 5.71) bei unterschiedlichen Energiedichten bestrahlt und mit TEM untersucht. Dabei konnten abhängig von der verwendeten Energiedichte unterschiedliche Ergebnisse nach der Bestrahlung erhalten werden. Bei einer geringen Energiedichte von etwa $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ findet die Zersetzung der ZIF-8 Matrix im Au@ZIF System um die Gold-Kerne in geringen Maße statt. In diesem System ist das ebenfalls der Fall, wobei sich die Zersetzung zusätzlich nur auf die Umgebung der Gold-Komponente der Hetero-Partikel beschränkt (siehe Abb. 5.90E.1 und E.3). Wird die Energiedichte deutlich auf etwa $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ erhöht, ergibt sich ein leicht anderes Bild nach der Bestrahlung der Partikel. Anstatt von sphärischen Kavitäten um die Gold-Komponente sind elongierte asymmetrische Kavitäten in der Mitte der ZIF-8 Kristallite zu finden, die in ihrer Form zu den eingekapselten Gold-Zinkoxid Stäbchen passen. Die ursprünglich dort eingekapselten Partikel sind nach der Bestrahlung nicht mehr auffindbar (siehe Abb. 5.90B.2 und B.4). Während bei der gerin-

geren Energiedichte die Wärme von der Gold-Komponente direkt auf die ZIF-8 Komponente mit der geringsten thermischen Leitfähigkeit des Systems ($0,165 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[136] übergeht, wird bei hohen Energiedichten die entstehende Wärme zunächst von der Gold Komponente mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit ($314 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[140] auf die Zinkoxid-Stäbchen mit einer mittleren Wärmeleitfähigkeit von $34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[141] übertragen, bevor die ZIF-8 Matrix durch die Wärme zersetzt wird und sich die der Form der Hetero-Partikel entsprechenden Kavitäten bilden. Bei der untersuchten Energiedichte von $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ scheint die durch die Gold-Komponente von den Laserpulsen aufgenommene Energie auszureichen, um neben dem Material der ZIF-8 Matrix auch beide Komponenten der eingekapselten Partikel so zu zersetzen, dass die Reste nicht mehr auf den TEM-Aufnahmen erkennbar sind und abgesehen vom Gold und dem nicht zersetzten ZIF-8 auch nicht durch die XRD- und XPS-Messungen nachgewiesen werden können.

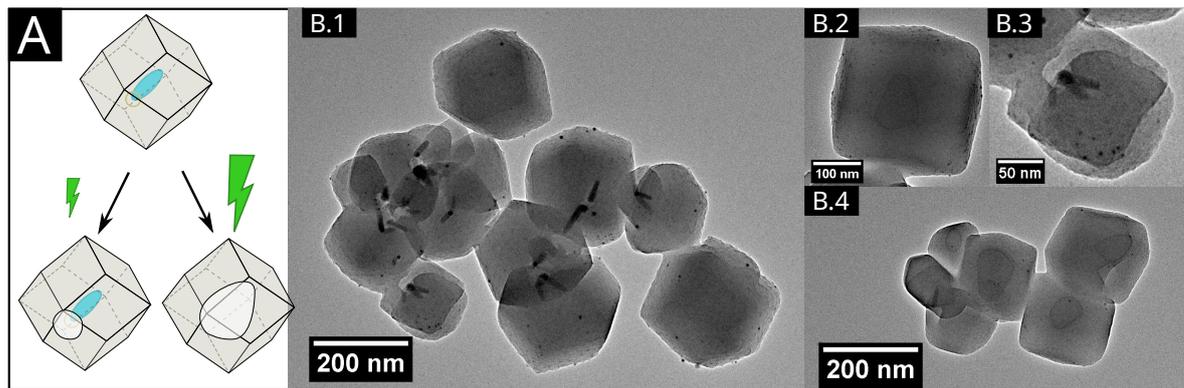


Abbildung 5.90: (A): Schematische Darstellung der Einflüsse der Laser-Bestrahlung auf die Au-ZnO@ZIF Partikel und TEM-Aufnahmen der Komposit-Partikel nach der Bestrahlung (B.1-B.4). Bei geringeren Energiedichten wird ZIF-8 um die Gold-Komponente zersetzt (B.1 und B.3). Bei höheren Energiedichten bilden sich Kavitäten aus, die der Form der Hetero-Partikel ähneln (B.2 und B.4). (adaptiert aus [110])

Abhängig von der Energiedichte der anregenden Laser-Pulse scheint es also möglich zu sein, zunächst die Gold Komponente selektiv oder zumindest hauptsächlich stark aufzuheizen, ohne dass die angebundene Komponente so stark geheizt wird, dass sie sich zersetzt. Ebenso lässt sich durch die Wahl der Energiedichte steuern, dass auch die angebundene Komponente bis zur Zersetzungstemperatur aufgeheizt werden kann. Diese Erkenntnisse machen diese Methode zur indirekten Beobachtung der Effekte der geheizten Partikel anhand der die Partikel umhüllenden ZIF-8 Struktur mit einer sehr geringen Wärmeleitfähigkeit ideal, um Wärmeströme in anderen mehr-komponentigen, plasmonischen (z.B. Gold-Kupfersulfid Systeme) oder teilweise plasmonischen Partikelsystemen (z.B. Gold-Cadmiumselenid) mit einer Vielzahl an möglichen Materialkombinationen zu untersuchen. Durch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit des ZIF-8, welche unter der der meisten für Partikel eingesetzten Materialien liegt, ist gewährleistet, dass die ZIF-8 Matrix in den meisten Fällen als letztes geheizt wird und die Vorgänge innerhalb der Mehrkomponentensysteme verfolgt werden können. Im Anhang (Abschnitt 8.8) befinden sich Abbildungen und eine Beschreibung erster Synthesen weiterer Komposit Systeme eingekapselter Nanopartikel mit ZIF-8 als Matrix-Material. Dort wurde versucht, insbesondere einzelne, aus plasmonischen Materialien bestehende Partikel, die im NIR-Bereich des Spektrums aktiv sind, (Kupfersulfid, Kupferselenid und Gold-Kupfersulfid Partikel) in ZIF-8 Kristallite einzukapseln.

5.2.10 Zusammenfassung (Teil II)

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der Auswirkungen von Nanosekunden-Laserpulsen auf plasmonisch heizbare Partikel und deren Umgebung anhand einer temperatursensitiven Matrix, in welche die Partikel eingekapselt sind, beschrieben. Bei der Synthese von den für diese Untersuchung verwendeten Komposit-Partikelsystemen aus plasmonisch aktiven Partikeln und Hetero-Partikeln, eingekapselt

in Kristallite aus einer metall-organischen Gerüstverbindung (ZIF-8), wird zunächst der Fokus auf die Einkapselung von idealerweise einem plasmonisch aktiven Partikel pro ZIF-8 Kristallit gelegt, um eine Überlagerung der an den plasmonischen Partikeln entstehenden Temperaturprofile zu verhindern und die Komposit-Partikel für Bestrahlungsexperimente mit Nanosekunden-Laserpulsen brauchbar zu machen. In Bezug auf quasi-sphärische Gold-Partikel in ZIF-8 Kristalliten konnten dementsprechend durch die drastische Verminderung der Gold-Partikel Konzentration in der Synthese der Komposite verwendbare Proben mit 37% an Partikeln mit einem Kern erhalten werden. Mit diesen Partikeln wurden Experiment-Reihen zur Untersuchung der Auswirkungen der Laserpulse auf die Gold-Partikel selbst und deren Umgebung durchgeführt (siehe zusammenfassende Abb. 5.91). Da die ZIF-8 Struktur für die verwendete Laserstrahlung bei 532 nm durchlässig ist, konnten bei der Bestrahlung der Komposit-Partikel die Gold-Kerne durch deren ZIF-8 Matrix hindurch angeregt und aufgeheizt werden. Ab einer Energiedichte von $35 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lässt sich anhand von TEM-Aufnahmen feststellen, dass die Energie der Laserpulse ausreicht, um die Umgebung der Gold-Kerne auf die Zersetzungstemperatur der ZIF-8 Struktur (750 K) aufzuheizen. Dies äußert sich darin, dass auf den TEM-Aufnahmen der bestrahlten Komposit-Partikel Bereiche um die Gold-Kerne herum (Kavitäten) sichtbar werden, in denen Material der ZIF-Matrix in einem Abstand von bis zu 2 nm von der Goldoberfläche entfernt zersetzt wurde. Diese Kavitäten lassen sich durch die weitere Erhöhung der Laser-Energiedichte kontinuierlich vergrößern. Dabei wird bei einer Energiedichte von etwa $140 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine Temperatur an den Gold-Kernen erreicht, bei der deren strukturelle Integrität nicht mehr gegeben ist. Bei Verwendung von Energiedichten in diesem Bereich sind die ursprünglichen Gold-Partikel nicht mehr auf den TEM-Aufnahmen der bestrahlten Komposit-Partikel zu finden. Stattdessen lassen sich viele kleine Gold-Fragmente dort erkennen, was vermuten lässt, dass die Gold-Kerne eine Temperatur von mindestens 2000-3000 Kelvin erreicht haben und in einer COULOMB-Explosion zersprungen sind. Die Kavitäten werden bei noch höheren Energiedichten weiterhin leicht größer. Auch nach dem Punkt, bei dem sich die Gold-Kerne zersplittern, steigt deren Volumen leicht an. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass trotz deren anschließender Zerstörung die Gold-Kerne weiterhin verhältnismäßig große Energiemengen von den Laserpulsen absorbieren und in Wärme umwandeln können. Diese Wärme kann theoretisch für thermisch induzierte Prozesse (Zersetzung oder Umwandlung von schädlichen Molekülen, Mikroorganismen oder Gewebe, Phasenumwandlungen und Hochtemperatur-Reaktionen) genutzt werden. Um diese bei den Bestrahlungen entstandene Wärmemenge abzuschätzen, lässt sich anhand der TEM-Aufnahmen der bestrahlten Komposit Partikel die Größe der Kavitäten und damit die Stoffmenge an zersetztem Material bestimmen. Mit der molaren Zersetzungsenthalpie kommt man so zu einem Wert für die Wärmemenge, die zur Entstehung der bei der entsprechenden Laser-Energiedichte beobachteten Kavitäten nötig ist. Diese beträgt etwa 1-3 Picojoule pro Partikel (bzw. $3,2 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Gold) und ist damit deutlich größer als die Bindungsenergie der Au-Au Bindung, was bestätigt, dass durch die Bestrahlung genügend Energie zur Nutzung für die Zersetzung der ZIF-8 Matrix oder generell für thermisch induzierte Prozesse an der Oberfläche der plasmonischen Partikel durch diese absorbiert und umgewandelt wird. Weiterhin lässt sich beobachten, dass trotz der hohen absorbierten Energiemengen die Auswirkungen auf die Umgebung der Partikel in einem sehr kleinen Bereich bleiben und die Temperaturentwicklung stark lokalisiert bleibt. Die anhand der Größe der Kavitäten bestimmten Abstände zwischen der Partikeloberfläche der geheizten Partikel bis zum Rand der Kavitäten (Abstand, bei dem die Zersetzungstemperatur der ZIF-8 Struktur erreicht ist), übersteigen auch bei einer Energiedichte von $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ nicht die 50 nm Grenze. Dies lässt einen überaus intensiven Einfluss von Kühleffekten auf die Systeme vermuten, wenn berücksichtigt wird, dass die Temperaturen innerhalb dieser Abstände von 3000-6000 Kelvin auf 750 Kelvin abgesunken sein müssen. Ansatzweise Berechnungen der Temperaturen an der Oberfläche der geheizten Kern-Partikel über die auf eine Hohlkugel angewendete FOURIER-Gleichung zur Berechnung von Wärmeströmen lassen sich über den über die Pulslänge der Laserpulse und die Wärmemengen herrschenden Wärmestrom

nach Eintreffen eines Laserpulses beim Kern-Partikel anstellen. Die so erhaltenen Temperaturwerte lassen sich bei geringeren Energiedichten noch gut mit den anhand der TEM-Aufnahmen gemachten Beobachtungen und Experimenten anderer Arbeitsgruppen korrelieren, werden jedoch bei höheren Energiedichten mit mehreren zehntausend Kelvin so groß, dass sie nicht mehr ganz plausibel erscheinen und das verwendete Modell wahrscheinlich nicht bei diesen Energiedichten gültig ist, da einige Kühleffekte wie beispielsweise konvektive Kühlung der Partikel nicht berücksichtigt werden. Hier liegen die erhaltenen Temperaturen bei den Abständen, bei denen sich die ZIF-8 Matrix nicht mehr zersetzen sollte, deutlich zu hoch. Weiterhin legt die Diskrepanz zwischen Modell und Experimenten nahe, dass sich die Heiz- und Abkühlungsprozesse bei der Nanosekunden-Laserbestrahlung von denen in makroskopischen Systemen bei konventionellem Heizen unterscheiden. Hierbei muss beachtet werden, dass die gemachten Berechnungen auf einigen Annahmen und Ungenauigkeiten beruhen und das entsprechende Modell einfach gehalten ist und daher lediglich als Abschätzungen betrachtet werden sollten.

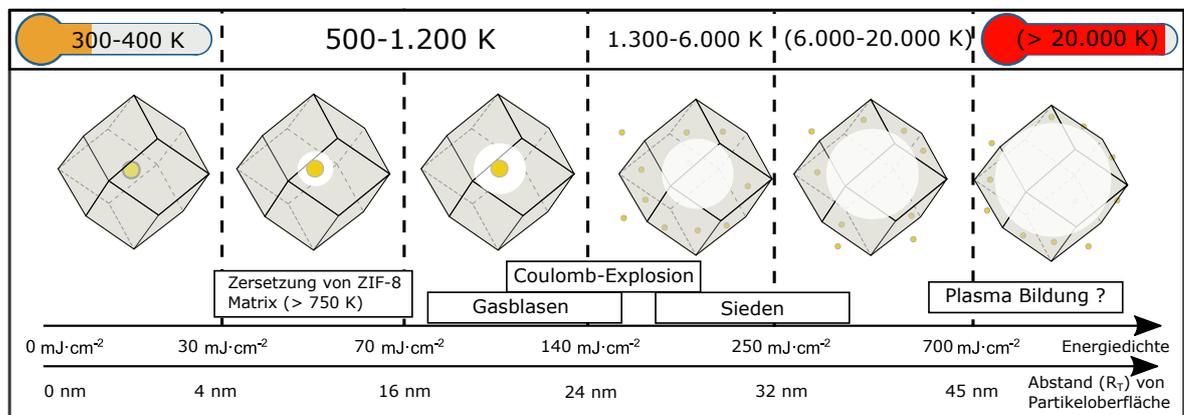


Abbildung 5.91: Schematische Zusammenfassung der bei den Bestrahlungsexperimenten an den Au@ZIF Komposit-Partikeln beobachteten Morphologieänderungen und damit zusammenhängenden Temperaturen und anhand der FOURIER-Gleichung abgeschätzten Temperaturen an der Partikeloberfläche der Gold-Kerne. Neben der thermischen Zersetzung der ZIF-8 Struktur ist die Bildung von Gasblasen um die Kernpartikel wahrscheinlich und die Partikel fragmentieren, ausgelöst entweder durch Coulomb-Explosionen oder durch das Sieden des Goldes bei entsprechend hohen Temperaturen. Theoretisch können Temperaturen von mehreren zehntausend Kelvin (Plasma-Bildung) abgeschätzt werden, welche aber sehr wahrscheinlich nicht wirklich erreicht werden.

Neben den Untersuchungen an reinen in ZIF-8 eingekapselten Gold-Partikeln wurden zusätzlich Versuche unternommen, weitere Partikel in die ZIF-8 Kristallite einzukapseln (siehe Abb. 5.92A und C). Dazu wurden einerseits Partikel aus Kupferselenid und Kupfersulfid mit einer Plasmonenbande im NIR-Bereich und andererseits Hetero-Partikel aus Gold und Kupfersulfid und Partikel aus Gold und Zinkoxid untersucht. Bei den sulfidischen Partikeln hat sich gezeigt, dass die Beschichtung mit PVP nicht in jedem Fall zu einer vollständigen Umhüllung der Partikel mit der ZIF-8 Matrix bei der Synthese führt und dass eine Bestrahlung solcher Partikel, bei denen die geheizten Kerne sich nur an der ZIF-8 Oberfläche befinden, wesentlich weniger starke Einflüsse auf die ZIF-8 Struktur zeigen. Die beim Au@ZIF System beobachtete Bildung der Kavitäten in den Kristalliten bleibt bei der Bestrahlung der Komposit Partikel aus ZIF-8 Kristalliten mit $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikeln auf deren Oberfläche aus. Weitere Systeme mit kleinen $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikeln, welche sich ebenfalls wie die $\text{Cu}_{1,1}\text{Se}$ -Partikel lediglich an der Oberfläche der ZIF-8 Kristallite befinden und mit größeren $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ Partikeln und Au- $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ Hetero-Partikeln, die zwar vollständig eingekapselt sind, jedoch dabei stark agglomeriert innerhalb der Kristallite vorliegen, wurden synthetisiert, jedoch nicht weiter bestrahlt, da aufgrund der Agglomeration keine sinnvolle Interpretation der entstehenden Temperaturprofile möglich gewesen wäre.

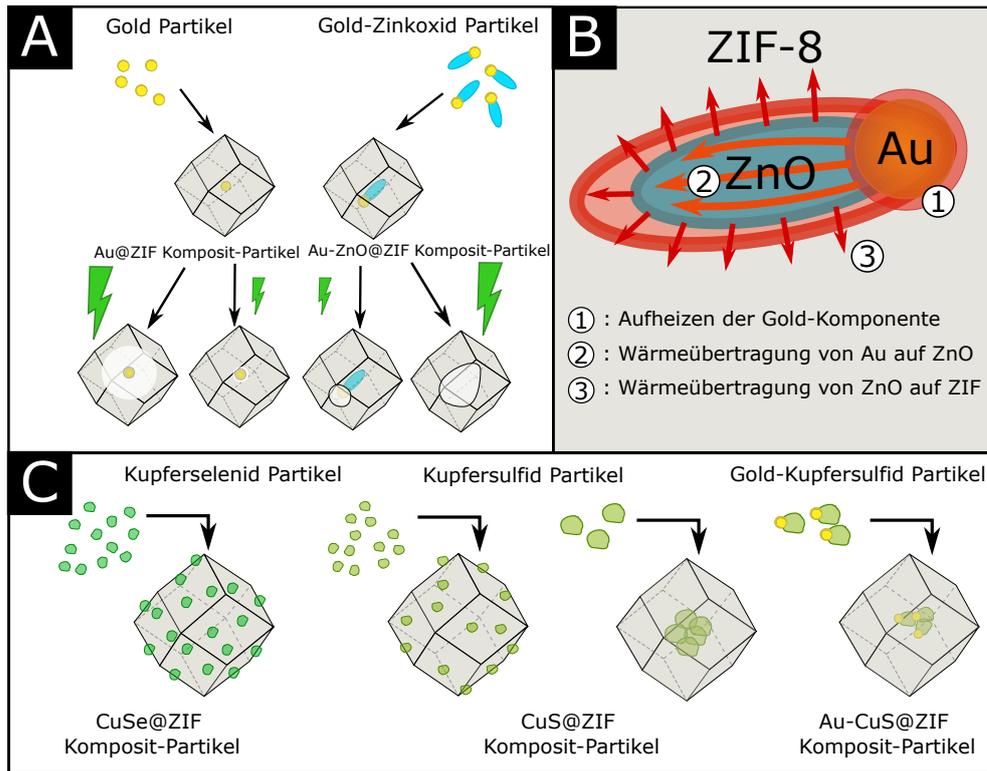


Abbildung 5.92: (A): Synthese und Morphologieänderungen durch Bestrahlung und Aufheizen der Kern-Partikel der Au@ZIF und Au-ZnO@ZIF Systeme. Bei beiden Systemen bilden sich abhängig von der Laser-Energiedichte Kavitäten um die geheizten Kern-Partikel. (B): Werden die Au-ZnO@ZIF Partikel mit hohen Energiedichten bestrahlt, lässt sich ein Aufheizen der Gold-Komponente (1), die anschließende Übertragung der Wärme auf die Zinkoxid-Komponente (2) und die letztendliche Zersetzung der ZIF-8 Struktur um beide Komponenten herum (3) indirekt beobachten. (C): Schematische Darstellungen der bei den Synthesversuchen mit Kupferselenid, Kupfersulfid und ZIF-8 erhaltenen Komposit-Partikel. Bei Verwendung von kleinen Kern-Partikeln bilden sich Komposit-Partikel mit Kern-Partikeln an der Oberfläche. Werden größere Kern-Partikel verwendet, liegen diese eingekapselt vor, sind jedoch agglomeriert.

Allerdings konnten bei der Einkapselung der Au-ZnO Hetero-Partikel Proben mit einem größeren Anteil an nicht agglomerierten Partikeln innerhalb der ZIF-8 Kristallite erhalten werden, mit denen Bestrahlungsexperimente gemacht wurden. Dabei haben sich bei der Variation der Energiedichte unterschiedliche Auswirkungen auf die Partikel ergeben: Da die Zinkoxid-Komponente der Partikel nur eine Bandkante bei etwa 350 nm aufweist, ist gewährleistet, dass diese nicht direkt durch die Laserstrahlung der Pulse mit 532 nm beeinflusst werden kann. Es sollte lediglich möglich sein, dass Wärme, welche innerhalb der Gold-Komponente erzeugt wird, an die direkt angebundene Zinkoxid-Komponente weiter gegeben werden kann und sich dementsprechend dort auch Zersetzungseffekte beobachten lassen. Dies bestätigt sich anhand der Bestrahlungsexperimente an den Komposit-Partikeln, wenn hohe Energiedichten verwendet werden. Die TEM-Bilder der Partikel nach der Bestrahlung zeigen, dass anstelle der eingekapselten Au-ZnO Partikel (Kerne der Au-ZnO@ZIF Partikel) Kavitäten in länglicher, zu den Gold-Kernen der Au@ZIF Partikel passender Form in den Kristalliten vorliegen. Dies lässt den Schluss zu, dass die durch die Gold-Komponente der Au-ZnO Partikel der Au-ZnO@ZIF Komposit Partikel absorbierte Energie dazu ausgereicht hat, nicht nur die Gold-Komponente, sondern auch die angebundene Zinkoxid Komponente und Teile der ZIF-8 Matrix ohne auf den TEM-Aufnahmen sichtbare Rückstände zu zersetzen. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der im Vergleich sehr geringen Wärmeleitfähigkeit der ZIF-8 Struktur die dort erzeugte Wärme von der Gold-Komponente zunächst direkt auf das Zinkoxid mit einer geringeren Wärmeleitfähigkeit als Gold übergegangen ist und erst danach Teile der ZIF-8 Struktur erreicht hat (siehe Abb. 5.92B). Diese direkte Beobachtung der Übertragung der Wärme auf nanoskopischer Ebene ist völlig neu und macht die ZIF-8 Matrix

generell zu einem interessanten Werkzeug für die Beobachtung der Wärmeströme innerhalb ähnlicher Systeme mit einer Vielzahl an weiteren Materialien, welche höhere Wärmeleitkoeffizienten haben als das ZIF-8 Gerüst.

5.3 Teil III: Vergleichende Diskussion der bestrahlten Systeme

In den beiden vorangehenden Kapiteln dieser Arbeit wurden die Auswirkungen der Bestrahlung von plasmonisch heizbaren Gold-Partikeln mit 5 Nanosekunden andauernden Laserpulsen bei 532 nm in unterschiedlichen Ansätzen untersucht. Im Folgenden sollen die anhand der beiden Ansätze gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf die beobachtbaren Auswirkungen der Bestrahlung mit den Laserpulsen und der damit einhergehenden Erhitzung der Partikel selbst und deren Umgebung vergleichend diskutiert werden. Anhand beider Ansätze wurden die Partikel abhängig von der verwendeten Energiedichte der Laserpulse untersucht. Dabei wurde die Morphologie der Gold-Partikel jeweils vor und nach der Bestrahlung anhand von TEM-Aufnahmen untersucht und verglichen. Exemplarische TEM-Aufnahmen aus beiden Ansätzen nach Bestrahlung mit ähnlichen Energiedichten sind in Abb. 5.93 dargestellt.

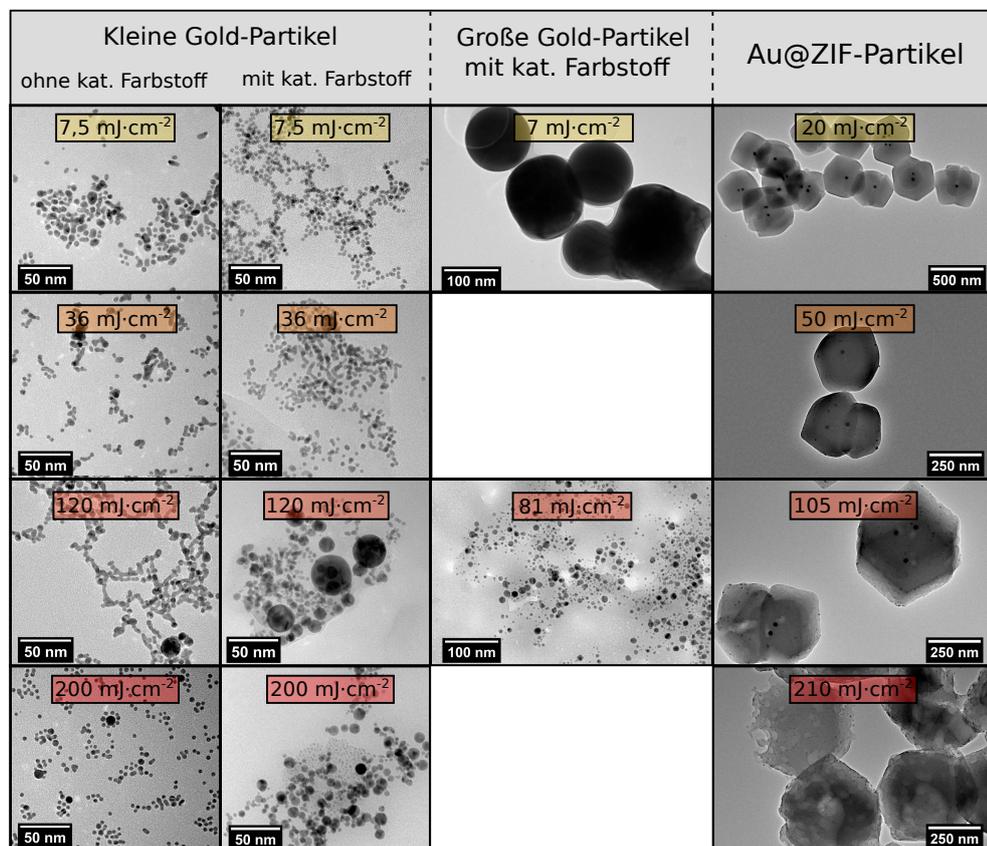


Abbildung 5.93: Vergleich von TEM-Aufnahmen der bestrahlten Gold-Partikel unterschiedlicher Größe und der Au@ZIF Komposit-Partikel. Die großen Gold-Partikel zeigen bereits bei geringeren Energiedichten Fragmentierung als die kleinen und die Gold-Kerne der Komposite.

Hier zeigt sich, dass die unterschiedlichen Gold-Partikel alle ähnliche Morphologieänderungen (Schmelzen und insbesondere Fragmentierung in kleinere Gold-Partikel) durchlaufen und dass diese abhängig von den Eigenschaften der Partikelsysteme bei unterschiedlichen Laser-Energiedichten eintreten. Sehr große Gold-Partikel (100 nm) zeigen schon bei sehr geringen Energiedichten Veränderungen, die auf Schmelzprozesse und Fragmentierung durch Aufheizen der Partikel auf sehr hohe Temperaturen schließen lassen. Kleinere Gold-Partikel (6 nm) dagegen lassen eindeutige Hinweise auf diese Fragmentierungs- und Schmelzprozesse erst bei höheren Energiedichten erkennen. Hierbei zeigt sich,

dass der Fragmentierung der kleinen Gold-Partikel eine Verschmelzung vieler Gold-Partikel zu größeren vorausgeht und die kleinen Partikel nicht dazu neigen zu fragmentieren. Dadurch ändert sich das Verhalten der Partikel drastisch, wenn die Verschmelzung dieser durch die Zugabe der kationischen Farbstoffe anhand der damit einhergehenden Agglomeration begünstigt wird und die Fragmentierung ist entsprechend bei geringeren Energiedichten im großen Umfang erkennbar. Werden die TEM-Aufnahmen der bestrahlten Au@ZIF Komposit-Partikel daneben betrachtet, zeigt sich, dass die Gold-Kerne der Au@ZIF Partikel auch ohne vorausgehende Verschmelzung zu größeren Gold-Partikeln bei mäßig hohen Energiedichten in viele kleine Gold-Fragmente zerfallen. Dieses von dem der 6 nm großen Gold-Partikel abweichende Verhalten lässt sich nicht eindeutig durch die größeren Partikeldurchmesser begründen. Mit steigendem Partikeldurchmesser (Partikelvolumen) nimmt zwar der Absorptionsquerschnitt der Partikel (siehe Gl. 2.1.23) rapide zu, wodurch beim Heizprozess insgesamt mehr Energie durch jeweils ein Partikel aufgenommen wird. Allerdings wird diese Energie auch dazu verwendet, um insgesamt mehr Partikelvolumen aufzuheizen. Daher muss hier der spezifische Absorptionskoeffizient der Partikel (Absorptionsquerschnitt durch Partikelvolumen) betrachtet werden. Dieser hat keine weitere Abhängigkeit vom Partikelradius oder Durchmesser. Alternativ hat das Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis der größeren Partikel den Einfluss, dass die durch die Partikel aufgenommene Wärmemenge über die in Relation kleinere Oberfläche langsamer in die Umgebung abgestrahlt wird. Mit einer solchen geringeren Kühlrate werden die Partikel, die schon beim Einsetzen des Laserpulses auch wieder Kühlprozessen unterliegen, weniger abgekühlt. Zur Verdeutlichung sind die beiden Fälle für große und kleine Partikel in Abb. 5.94 schematisch dargestellt.

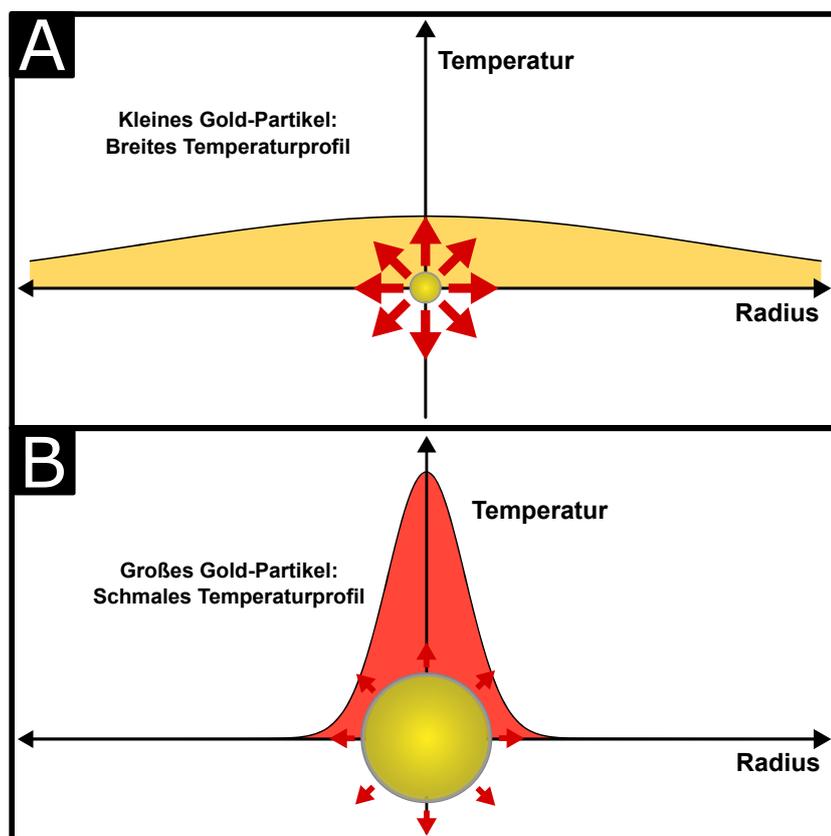


Abbildung 5.94: Schematische Darstellung der tendenziell bei kleinen und großen Partikeln entstehenden Temperaturprofile. (A): Kleine Partikel weisen aufgrund ihrer in Relation großen Oberfläche große Kühlraten auf. Dies führt zu breiten und flachen Temperaturprofilen mit geringen Maximaltemperaturen. (B): Große Partikel haben eine in Relation kleinere Oberfläche und kühlen mit geringeren Kühlraten ab. Dadurch entstehen schmalere Temperaturprofile mit höheren Maximaltemperaturen.

Ein weiterer Effekt, der sich auf die Energieaufnahme und damit auf die erreichbaren Temperaturen und Heizraten auswirken könnte, ist die zunehmende Streuung der Partikel (siehe Gl. 2.1.24), welche mit r^6 zunimmt. Dadurch wird bei großen Partikeln wesentlich mehr Licht in das Volumen der Probe verteilt und es kann eventuell zu verstärkter Re-Absorption dieses gestreuten Lichtes kommen. Durch die Re-Absorption würde so mehr Energie eines Laserpulses durch weitere Partikel aufgenommen und in Wärme umgewandelt werden können (zur Verdeutlichung siehe 5.95). Dies stellt allerdings nur eine These dar, die hier nicht weiter untersucht wird. Die zuvor beschriebenen Effekte führen bei großen Partikeln bereits bei geringen Energiedichten schon zu Temperaturen, die hoch genug sind, damit die Partikel fragmentieren können. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit einer Destabilisierung des Partikels größer, da es länger auf einer sehr hohen Temperatur ist. Allerdings ist die Zunahme dieser Zeitspanne bei den hier verwendeten Partikelgrößen wesentlich kleiner als die Pulslänge und kann sich daher zeitlich nicht maßgeblich auf das beobachtete Verhalten der Partikel auswirken. Dies wird im späteren Verlauf anhand einer theoretischen Abschätzung noch genauer gezeigt und diskutiert. Räumlich dagegen hat die Größe der Partikel einen Einfluss auf die entstehenden Temperaturprofile. Die Kühlrate, mit welcher Wärmeenergie aus dem Partikel an die Umgebung abgegeben wird, ist entscheidend. Zur Verdeutlichung würde der Grenzfall einer unendlich hohen Kühlrate dazu führen, dass sämtliche Wärmemenge instantan in der Umgebung der Partikel gleichmäßig verteilt wird, was ein sehr flaches Temperaturprofil mit sehr geringen Temperaturen zur Folge hätte (Tendenz bei kleineren Partikeln). Der andere Grenzfall einer gegen Null gehenden Kühlrate würde sämtliche Wärmemenge im Partikel verbleiben lassen und dort sehr hohe Temperaturen induzieren (Tendenz bei größeren Partikeln).

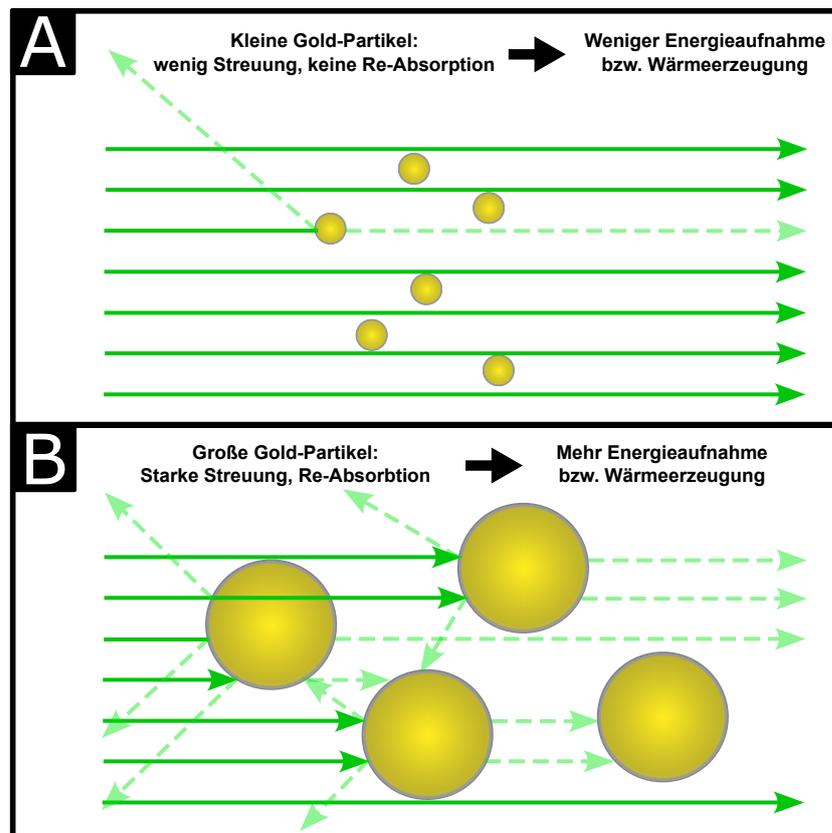


Abbildung 5.95: Schematische Darstellung der Streuung und Re-Absorption bei großen und kleinen Gold-Partikeln. **(A):** Kleine Partikel weisen eine geringe Streurrate auf. Dadurch passiert ein größerer Anteil des Laserlichts die Probe, ohne absorbiert zu werden, als bei großen Partikeln. **(B):** Große Partikel weisen eine wesentlich stärkere Streuung auf als kleine. Das Laserlicht wird in unterschiedliche Richtungen abgelenkt und kann durch weitere Partikel absorbiert werden. Dadurch könnte insgesamt mehr Energie des Laserpulses durch die Partikel der gesamten Probe aufgenommen werden.

Abgesehen von der Beobachtung der Auswirkungen durch das Aufheizen der Partikel durch die Laserstrahlung mithilfe von TEM-Aufnahmen wurden einige weitere Methoden (XRD, XPS, DLS, UV-Vis-Spektroskopie) angewendet, um Informationen über die auftretenden Effekte zu sammeln. Anhand der beobachteten Effekte auf die Partikel und deren Umgebung lassen sich so auch Rückschlüsse über die im System induzierten Temperaturen machen. Die so erhaltenen Informationen sind in Tabelle 5 vergleichend für die Gold-Partikel unterschiedlicher Größe in Wasser und die eingekapselten Gold-Partikel zusammengefasst. In beiden Fällen für die unterschiedlich großen Gold-Partikel lässt sich bereits bei Energiedichten unter $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ beobachten, dass die Partikel nach der Laserbestrahlung destabilisiert sind und sich die Bildung von Agglomeraten anhand von DLS-Messungen und Verschiebungen der Plasmonenbanden in den UV-Vis Spektren der Partikel erkennen lässt. Dies lässt den Schluss zu, dass die induzierten Temperaturen an der Partikeloberfläche hoch genug sind, um die Liganden der Partikel zu zersetzen (320-420 K) oder so zu verändern, dass die Partikel nicht mehr stabilisiert sind.^[85] Diese Vermutung wird durch den Nachweis von Carbonaten und Sulfaten in den bestrahlten Proben unterstützt, da diese durch die thermisch induzierte Zersetzung der Ligandmoleküle (MPS und Citrat) der Gold-Partikel entstehen können. Ein deutlicher Unterschied im Verhalten der unterschiedlich großen Partikel liegt in der Beobachtung, dass sich bei den sehr großen Partikeln (100 nm) bereits bei diesen Energiedichten aus den großen Partikeln sehr kleine Fragmente über die Evaporation an deren geschmolzener Oberfläche bilden können.^[105] Dies bestätigt die Vermutung, dass die größeren Partikel aufgrund ihres kleineren Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses die entstehende Wärmemenge sehr viel langsamer abgeben können und sich entsprechend stärker aufheizen. Bei den eingekapselten Gold-Partikeln dagegen sind bei Energiedichten unter $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ noch keinerlei solch drastische Veränderungen an den bestrahlten Gold-Kernen erkennbar. Weder sind auf den TEM-Aufnahmen der Partikel Schmelz- oder Fragmentierungserscheinungen zu sehen noch sind Hinweise auf Zersetzungsprodukte anhand der XRD- und XPS-Messergebnissen zu erkennen. Aufgrund der im Vergleich zu den kleinen Gold-Partikeln in Wasser größeren Gold-Kerne im ZIF-8 (Au@ZIF-Partikel) wären bei geringen Energiedichten beobachtbare Schmelz- und Fragmentierungsprozesse eigentlich zu erwarten gewesen. Auch die geringe Wärmeleitfähigkeit der ZIF-8 Struktur sollte die Temperaturentwicklung innerhalb der Gold-Kerne im Vergleich zu Wasser fördern. Diese Unterschiede im Vergleich zum kolloidalen, wässrigen System unterstützen die Vermutung, dass die streuende Wirkung der ZIF-8 Struktur vielleicht nicht innerhalb eines Partikels, sondern vielmehr innerhalb der gesamten Probe die durchschnittliche Energie, die beim Gold-Kern ankommt, reduziert und entsprechend geringere Temperaturen induziert werden. Erst bei einer Energiedichte von etwa $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich beim Komposit-System (Au@ZIF) anhand der TEM-Bilder Zersetzungsprozesse an der ZIF-8 Matrix ausmachen, was auf Temperaturen im Bereich von über 750 Kelvin an der Partikeloberfläche der Gold-Kerne schließen lässt. Des Weiteren liegen die Gold-Kerne in diesem Bereich noch in ihrer ursprünglichen Form vor und sind nicht geschmolzen oder fragmentiert. Dies grenzt den hier möglichen Temperaturbereich auf unter 1200-1400 Kelvin ein. Bei den kolloidalen, wässrigen Systemen hat bei einer Energiedichte von $30 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ die Zersetzung der Farbstoffmoleküle an der Partikeloberfläche bereits begonnen und es können einerseits bei den kleineren Partikeln Hinweise auf die Bildung von Goldoxid (bei 900-1300 K) und andererseits bei den größeren Partikeln deutliche Schmelz- und Fragmentierungsprozesse (bei 2000 K bis über 3500 K) beobachtet werden. Somit lässt sich ein Temperaturunterschied von mehreren hundert (bis zu tausend) Kelvin bei Verwendung der gleichen Laser-Energiedichte zwischen den kleinen Partikeln in Wasser und den eingekapselten Partikeln (Gold-Kerne der Au@ZIF Partikel) vermuten. Bei einer Erhöhung der Energiedichte auf bis zu $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist im eingekapselten System (Au@ZIF) nach kontinuierlicher Vergrößerung der Kavitäten in der ZIF-8 Struktur um die Gold-Kerne herum die Bildung von Nitraten anhand von XPS-Messungen und die Zersetzung des Zinkoxids im Au-ZnO@ZIF System beobachtbar, womit die Temperaturen im Bereich zwischen 2000 K und 3000 K möglich sind. Dieser Temperaturbereich kann

bei den kleinen Gold-Partikeln in Wasser erst bei etwa $160 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ anhand von ersten Hinweisen auf Fragmentierung der zuvor zu größeren Partikeln zusammengeschmolzenen Partikel vermutet werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass ab diesem Energiedichtebereich die Reduzierung der Energie der Laserpulse durch die Streuwirkung der ZIF-8 Struktur immer weniger ins Gewicht fällt.

Tabelle 5: Vergleich der bei Bestrahlung der Gold-Partikel in Wasser und der eingekapselten Partikel auftretenden Effekte.

Gold-Partikel (klein)	Temp.	Gold Partikel (groß)	Temp.	Au@ZIF Partikel	Temp.	$\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$
- Zersetzung von Liganden - Agglomeration - Bildung von Sulfaten und Carbonaten	320-420 K	- Schmelzen an der Oberfläche - Carbonat und Sulfat Bildung - Verlust von Liganden - Agglomeration	320–900 K	- Keine sichtbaren Veränderungen	~ 293 K	7
- Zersetzung von Liganden - Agglomeration - Bildung von Sulfaten und Carbonaten - Beginnende Farbstoff-Zersetzung	420-570 K	- Zusammenschmelzen - Aggregat- und Agglomerat-Bildung - Beginn Farbstoff-Zersetzung	900–1300 K	- Keine sichtbaren Veränderungen	~ 293 K	14
- Bildung von Gold-Oxid möglich - Farbstoff-Umsatz steigt an	900-1300 K	- Fragmentierung in unterschiedlich große Partikel - Farbstoff-Zersetzung steigt weiter an	> 3500 K	- Zersetzung von ZIF-8 innerhalb von 4 nm	> 750 K	35
- Starke Agglomeration - Farbstoff-Umsatz steigt weiter an - Beginnendes zusammenschmelzen	900-1300 K	- Farbstoff-Umsatz nimmt wieder ab - Fragmentierung in kleine Partikel - Kaum noch Farbstoff Umsetzung	> 3500 K	- Vergrößerung der Kavitäten	1300-3500 K	56
- Farbstoff-Umsatz steigt weiter an	900-1300 K	- Fragmentierung in kleine Partikel	> 3500 K	- Bildung von Gasblasen möglich, - Bildung von Nitraten möglich - Zersetzung von Zinkoxid in Au-ZnO@ZIF System	> 2300 K, > 3500 K	100
- Hauptsächlich zusammengeschmolzene Partikel - Beginnende Fragmentierung - Farbstoff-Zersetzung steigt weiter an	1300-3500 K		> 3500 K	- Fragmentierung der Kern-Partikel (COULOMB-Explosion möglich) - Beginnendes Sieden	> 3500 K	160
- Hauptsächlich Fragmentierung - Farbstoff-Zersetzung steigt weiter an	> 3500 K		> 3500 K	- Sieden der Kern-Partikel - Bildung von AuZn-Legierung möglich	> 3500 K	200

Allerdings sollte die Gesamt-Streuung durch das Hinzukommen der nicht linearen Streuung in diesem Intensitätsbereich eher zunehmen.^[142] Eine Abnahme durch die Sättigung des Brechungsindex durch die Sättigung der möglichen Anregungszustände ist ebenfalls unwahrscheinlich, da die hier verwendeten Intensitäten zu niedrig sind.^[143] Daher lässt sich der Temperaturunterschied am ehesten auf die geringere Wärmeleitung und damit höhere Isolationswirkung der ZIF-8 Matrix zurückführen. Bei den großen Gold-Partikeln ist in dem Energiebereich um $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ die Fragmentierung zu sehr kleinen Partikeln bereits in einem so hohen Maße erfolgt, dass der bis dahin beobachtbare Farbstoff-Umsatz aufgrund der zu kleinen, nicht mit der 532 nm Laserwellenlänge heizbaren Gold-Partikel, deutlich abgesunken ist. Die starke Fragmentierung der Partikel lässt hier Temperaturen von mindestens 3500 K vermuten. Bei den eingekapselten Gold-Partikeln werden entsprechende Temperaturen ab einer Energiedichte von etwa $140\text{-}160 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufgrund der Fragmentierung der Kern-Partikel (Gold-Kerne in den Au@ZIF Partikeln) wahrscheinlich. Es ist anzunehmen, dass die Temperaturen bei diesen Partikeln und den großen Gold-Partikeln in Wasser in diesem Bereich und den noch höheren Energiedichten noch deutlich höher ausfallen können. Jedoch ließen sich anhand der eingesetzten Methoden darauf keine direkten Hinweise finden. Dennoch lassen einerseits die bei den kleinen Gold-Partikeln in Wasser stetig ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoff-Umsetzung und die Vergrößerung der Ka-

vitäten um die Gold-Kerne in den Au@ZIF Partikeln bei Erhöhung der Laser-Energiedichte indirekt darauf schließen, dass die Temperaturen an der Partikeloberfläche sich ebenfalls ständig erhöhen. Daher sind die anhand der beiden Ansätze (mit der ARRHENIUS-Gleichung im Farbstoff-Gold-System und der FOURIER-Gleichung im Au@ZIF Komposit-System) zur Abschätzung ermittelten Temperaturen in Abhängigkeit von der eingesetzten Laser-Energiedichte in Abb. 5.96 zum Vergleich dargestellt.

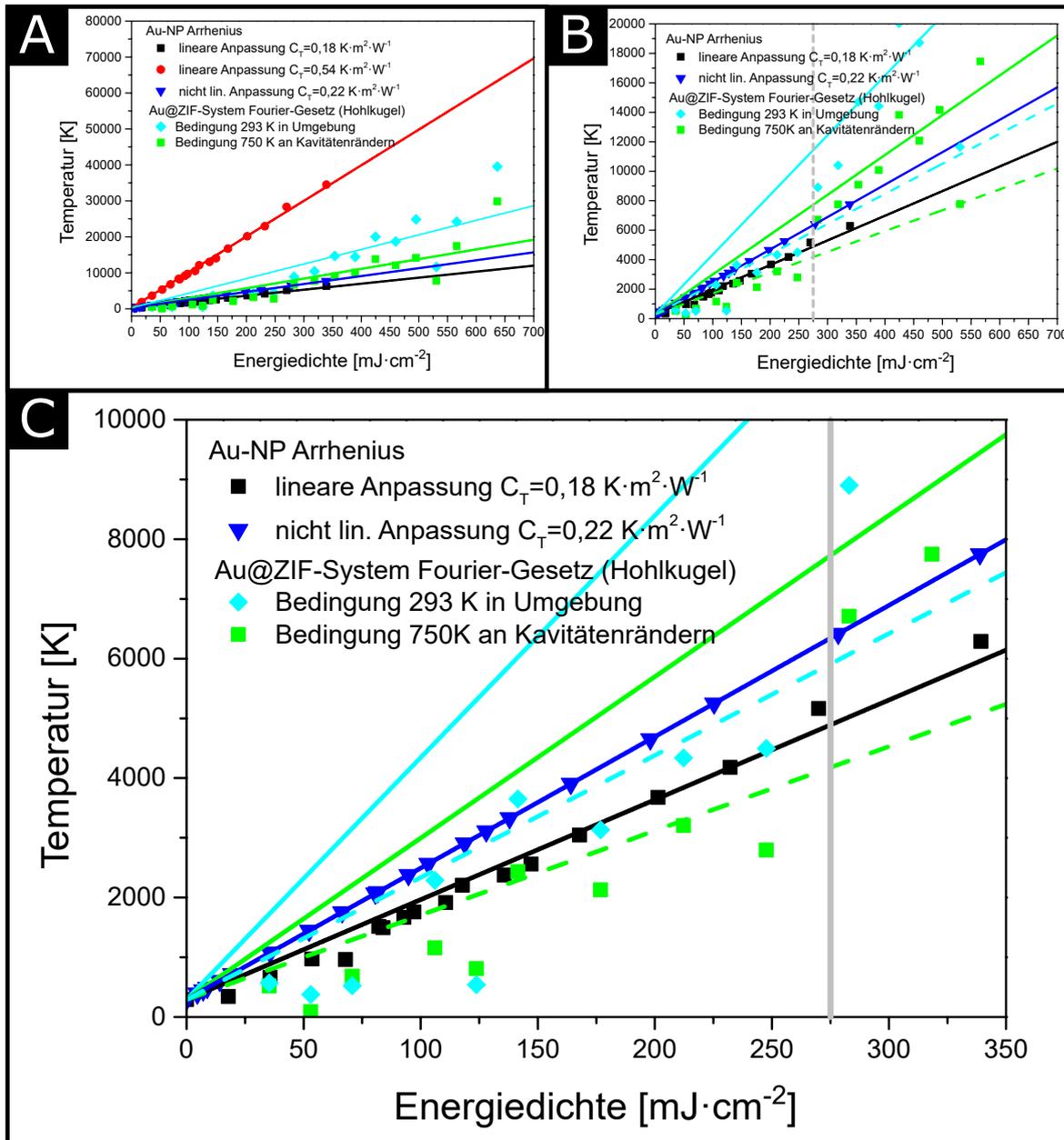


Abbildung 5.96: Vergleich der anhand der unterschiedlichen Ansätze zur Abschätzung der Temperaturen erhaltenen Werte. (A): Temperaturen, welche bei Verwendung beider C_T -Faktoren aus dem Arrhenius-Ansatz im wässrigen, kolloidalen System und der Abschätzung über die Fourier-Gleichung im Komposit-System erhalten wurden. Der C_T -Faktor von 0,5 ergibt sehr hohe Werte und erscheint nicht plausibel. Die anderen Ansätze ergeben besser diskutierbare Werte und lassen sich grob miteinander vergleichen. (B): Vergleich der mit C_T -Faktoren von $0,18 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ der linearen Anpassung und $0,22 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ der nicht-linearen Anpassung der ARRHENIUS-ähnlichen Auftragungen und der anhand der FOURIER-Gleichung ermittelten Temperaturwerte. Bei einer Energiedichte von etwa $275 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ steigen die Werte für das Au@ZIF-System stärker an als bei kleineren Energiedichten. Die sich ergebende Ausgleichsgerade liegt über der der anhand der ARRHENIUS-Gleichung ermittelten Werte. (C): Werden nur die Werte des Au@ZIF-Systems bis $275 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ angeglichen, ergibt sich eine Ausgleichsgerade, die unter der Ausgleichsgerade der ARRHENIUS-Werte liegt.

Hier fällt zunächst der drastische Unterschied der Temperaturwerte bei Verwendung eines unterschiedlichen C_T -Faktors auf. Die bei einem Wert von 0,58 erhaltenen Temperaturen (A, rot) fallen um mehrere tausend bis zehntausend Kelvin höher als bei der Verwendung eines Faktors von $0,18 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$, beziehungsweise $0,22 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$ aus und fallen damit deutlich aus einem hier sinnvoll interpretierbaren Rahmen. Die bei der Verwendung der C_T -Faktoren im Bereich von $0,2 \text{ K}\cdot\text{m}^2\text{W}^{-1}$ ermittelten Temperaturen lassen sich deutlich schlüssiger mit den an den bestrahlten Systemen gemachten Beobachtungen und daraus vermuteten Temperaturen für die kleinen Gold-Partikel (siehe Tabelle 5) in Einklang bringen. Bei Energiedichten zwischen 10 und $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ werden Temperaturen zwischen 300 K und 900 K erhalten, was mit den Werten in der Tabelle in Einklang steht. Bei einer Energiedichte von bis zu $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ werden Temperaturen zwischen 1500 K und 2000 K erhalten, was schon deutlicher über den anhand der beobachteten Effekte vermuteten Temperaturen für diesen Bereich liegt. Dies kann bedeuten, dass bei den kleinen Partikeln schon bei etwas geringeren Energiedichten Schmelzprozesse stattfinden können oder, was hier wahrscheinlicher ist, dass die Abschätzung anhand der *ARRHENIUS*-Gleichung hier schon Abweichungen in den Werten der Temperaturen produziert. Bei weiterer Erhöhung der Energiedichte auf etwa $160 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind Temperaturen bis zu 3500 K anhand der beobachteten Effekte wahrscheinlich, was sich ebenfalls mit den Temperaturen der *ARRHENIUS*-Abschätzung deckt. Hier ergeben sich Werte zwischen 2000 und 3000 K . Über die Temperaturen bei deutlich größeren Energiedichten bis zu $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ lassen sich keine weiteren Vergleiche mit hier beobachteten Effekten anstellen. Jedoch lässt sich bei Betrachtung der anhand der Ausgleichsgeraden der *ARRHENIUS*-Werte erhaltenen Temperaturwerte bis zu einer Energiedichte von $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ anmerken, dass diese nicht einen Wert von 10.000 K überschreiten. Somit liegen diese Werte in einem Bereich der Energiedichte, in dem Plasmabildung bei diesen Temperaturen beobachtet werden kann. Dazu wurden Experimente mit makroskopischen Gold-Substraten gemacht, bei denen die Substrate ebenfalls mit Laserpulsen bestrahlt wurden.^[108] Die anhand der *FOURIER*-Gleichung im Komposit-System abgeschätzten Temperaturwerte können nun im Vergleich zu den anhand der *ARRHENIUS*-Gleichung bei der Farbstoff-Zersetzung abgeschätzten Werte betrachtet werden. Es fällt hier auf, dass bei der Abschätzung im Komposit-System eine sehr viel stärkere Streuung vorliegt. Dennoch liegen die meisten Werte beider Ansätze in einem diskutierbaren Bereich. Zunächst fallen die Temperaturen in einem Energiedichtebereich zwischen $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ deutlich geringer aus als bei der *ARRHENIUS*-Abschätzung und erreichen höchstens 1000 K bei $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, was schon etwa 1000 K unter der Arrhenius Abschätzung liegt. Dies lässt sich jedoch auch mit den an dem Komposit-System beobachteten Effekten der Laserstrahlung korrelieren und unterstützt die Vermutung, dass die Temperaturentwicklung in Bezug auf die Energiedichte in diesem System vermindert ist, da durch die Streuung der Laserpulse innerhalb der Probe vergleichsweise weniger Energie bei den Gold-Kernen zum Heizen eintrifft. Der beobachtete Trend in Bezug auf die Temperaturunterschiede in den beiden Systemen setzt sich bis zu einer Energiedichte von etwa $275 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ fort, wobei sich die Temperaturunterschiede kontinuierlich vergrößern. So werden laut der *ARRHENIUS*-Abschätzung bei einer Energiedichte von $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis zu 4000 K erreicht und bei der Abschätzung anhand der *FOURIER*-Gleichung sind es 2000 K bei einem Ansatz und 4000 K bei dem anderen. Da in beiden Systemen in diesem Bereich der Energiedichte Fragmentierungsprozesse beobachtet werden können, sollte davon ausgegangen werden, dass die Siedetemperatur von Gold (3500 K) in etwa erreicht wird. Daher erscheint an dieser Stelle die höhere, anhand der *ARRHENIUS*-Gleichung abgeschätzte Temperatur sinnvoller als die teilweise durch die *FOURIER*-Gleichung erhaltene. Was nun bei weiterer Erhöhung der Energiedichte beobachtbar ist, ist eine drastische Erhöhung der anhand der *FOURIER*-Abschätzung erhaltenen Temperaturen. Die Werte steigen so stark an, dass sie bereits bei einer Energiedichte von $300 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ über den Werten der *ARRHENIUS*-Abschätzung liegen und erreichen sehr schnell Werte über der 10.000 K Grenze, welche nach wie vor aufgrund der extremen Temperatur und dort wahrscheinlichen Plasma-Bildung unplausibel ist. Bei der höchsten untersuchten

Energiedichte von $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ werden sogar bis zu 35.000 K vorausgesagt. Dies kann einerseits eine experimentelle Begründung haben oder auch ein Hinweis auf die begrenzte Anwendbarkeit der FOURIER-Gleichung auf dieses System sein. Experimentell gesehen könnte der drastische Sprung im Anstieg der Temperaturen bedeuten, dass hier die Kavitätenbildung überwiegend durch die neben der thermischen Zersetzung der ZIF-8 Matrix auftretenden destruktiven Effekte wie Blasenbildung oder Schockwellen und die thermische Explosion der Gold-Kerne beeinflusst wird. Dies könnte hier dazu führen, dass der Durchmesser der Kavitäten überproportional zur angenommenen rein thermischen Zersetzung der ZIF-8 Struktur zunimmt und damit die zersetzte Stoffmenge überschätzt wird. Daraus resultieren letztendlich größere Temperaturen, als man erwarten würde. Letztendlich lassen sich also die gemachten Abschätzungen nur sehr grob miteinander vergleichen und das auch nur innerhalb eines begrenzten Bereiches der verwendeten Laser-Energiedichte. Die Abschätzung der Form der Temperaturprofile, die anhand der Experimente mit dem bestrahlten Au@ZIF-Komposit System gemacht werden konnte, bestätigt quantitativ, dass sich die Wärmentwicklung lokalisiert in nächster Nähe zur Oberfläche der geheizten Partikel abspielt. Die aus den Experimenten resultierende Vermutung, dass die Temperatur um die geheizten Gold-Kerne der Au@ZIF Partikel selbst bei einer relativ hohen Energiedichte von etwa $300 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ innerhalb einer Distanz von $100\text{-}200 \text{ nm}$ und in kürzester Zeit (700 ps) von mehreren zehntausend Kelvin auf 750 K absinkt, bestätigt die starke Lokalisierung der Wärmeerzeugung. Zusätzlich unterstützt es die Annahme, dass die im System der Gold-Partikel ohne ZIF-8 Matrix verwendeten kationischen Farbstoffmoleküle, die mit der Oberfläche der Gold-Partikel interagieren und sich in deren Nähe ansammeln sollten, bei gleicher Partikelgröße in sehr viel größerem Maße zersetzt werden als die anionischen Farbstoffmoleküle. Diese sollten sich aufgrund ihrer repulsiven Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche in größerer Entfernung zu den Gold-Partikeln befinden und daher weniger stark aufgeheizt und zersetzt werden. Beim Vergleich der beiden Systeme ist allerdings hervorzuheben, dass die Umgebung der Partikel einen großen Einfluss auf die Wärmeabgabe hat und die Form der Temperaturprofile maßgeblich beeinflusst. Da der Wärmeleitkoeffizient von Wasser ($0,5\text{-}0,6 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) wesentlich größer ist als der der verwendeten ZIF-8 Matrix ($0,165 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), sollte davon ausgegangen werden, dass die Temperaturprofile im wässrigen System, bei dem die Farbstoffzersetzung untersucht wurde, ebenfalls breiter ausfallen und ein größeres Volumen um die Gold-Partikel herum aufgeheizt werden sollte. Dabei ist es möglich, dass sich die erzeugte Wärmemenge auf dieses wesentlich größere Volumen aufteilt und in der Umgebung um die Partikel herum im Durchschnitt geringere Temperaturen erreicht werden, als man anhand der aus den Experimenten mit dem Komposit-System gewonnenen Daten annehmen kann. Ein gewisser Anteil der Wärmemenge muss zusätzlich bei Berücksichtigung der Bildung von Wasserdampf für die Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden und es bleibt weniger Wärmemenge zur Erhitzung der Umgebung übrig. Dies verringert ebenfalls die Höhe der zu erwartenden Temperaturen. Es ist ebenfalls zu berücksichtigen, dass, wenn die Partikel des wässrigen Systems sich im aufgeheizten Zustand mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer Gasblase aus Wasserdampf befinden, diese einen relativ geringen Wärmeleitkoeffizienten ($0,016 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) aufweist. Dieser ist sogar noch kleiner als der der ZIF-8 Matrix, wodurch theoretisch durch die Isolation der sich aufheizenden Partikel noch höhere Temperaturen zu erwarten sind. Dies wäre je nach Energiedichte und Ausgangstemperatur ein zunehmender Effekt, da sich bei höheren Temperaturen auch größere Gasblasen bilden und damit die isolierende Wirkung des Wasserdampfes zunimmt. Zusätzlich hat die unterschiedliche Größe der bestrahlten Gold-Kerne aufgrund der unterschiedlich großen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisse der Partikel einen Einfluss auf die örtliche und zeitliche Temperaturverteilung, da die in den Partikeln entstehende Wärme unterschiedlich schnell über die Oberfläche an das umgebende Medium übertragen werden kann.

Der Einfluss der Partikelgröße auf das Heiz- und Abkühlungsverhalten der lasergeheizten Gold-Partikel und damit auf den möglichen Umsatz bei den Farbstoff Zersetzungsexperimenten konnte anhand

der dort zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche bei der Verwendung größerer Partikel gezeigt werden. Es zeigt sich jedoch eine fundamentale Einschränkung bei der Verwendung größerer Partikel. Die größeren Partikel sind bei Bestrahlung mit gleicher Energiedichte wesentlich instabiler als die kleineren. Dies konnte auch in der experimentellen Analyse der Partikel hauptsächlich anhand der TEM-Aufnahmen vor und nach der Bestrahlung, aber auch anhand der Bestrahlungsexperimente mit den Farbstoffen beobachtet werden. Auf den TEM-Aufnahmen zeigen sich bei den größeren Gold-Partikeln schon bei sehr viel geringeren Energiedichten Aggregations-, Schmelz- und Fragmentierungseffekte. Eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche ist bei den Farbstoff-Zersetzungsexperimenten mit den großen Gold-Partikeln beobachtbar, die mit der frühzeitigen Fragmentierung der Partikel in kleinere Fragmente begründet werden kann, da die kleineren Fragmente weniger Wärme aufnehmen und an die Umgebung beziehungsweise die Farbstoffe zur Zersetzung abgeben können.

Bei Veränderung der Partikelgröße ist die Zeit, in welcher die Partikel auf einer hinreichend hohen Temperatur aufgeheizt sind, eine kritische Größe bei der Zersetzung der Farbstoffmoleküle. Je länger ein Partikel auf einer Temperatur über der Zersetzungstemperatur der Farbstoffmoleküle ist, umso wahrscheinlicher ist eine Reaktion aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit, dass sich Farbstoffmoleküle in die unmittelbare Nähe der geheizten Partikeloberfläche bewegen. Hierbei ist in den untersuchten Systemen zu beachten, dass sich durch die verwendete, für kurze Laserpulse relativ lange Pulsdauer von 5 ns eine mindestens 5 ns andauernde Reaktionszeit ergibt. Wenn die Aufheizungs- und Abkühlungsprozesse im Vergleich zur Pulsdauer sehr schnell ablaufen, wird sich nach dem Aufheizen während des Pulses eine Gleichgewichtssituation einstellen, in der sich beide Prozesse gegenseitig ausgleichen. Nachdem der Puls das System nicht weiter aufheizt, wird dieses sich schnell wieder abkühlen. Daher kann angenommen werden, dass das zeitliche Temperaturprofil der Gold-Partikel in guter Näherung in seiner Breite der Pulsdauer von 5 ns entspricht und nur in seiner Höhe je nach Laserintensität und jeweiliger Kühlrate variiert. Im nächsten Abschnitt sollen anhand eines einfachen Modells Abschätzungen dazu angestellt werden, wie schnell diese Abkühlungsprozesse ablaufen und inwiefern die Abkühlungszeiten sich mit der Partikelgröße und der Laser-Energiedichte verändern und einen Einfluss auf die Reaktionsrate und den Farbstoffumsatz bei der laserinduzierten Farbstoffzersetzung haben.

Anhand der Partikeloberfläche und der durch die Farbstoff-Zersetzungsexperimente und die Zersetzungsexperimente im Au@ZIF Komposit-System abgeschätzten Maximaltemperaturen an der Partikeloberfläche bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Laser-Energiedichten kann die zeitliche Abnahme der Temperatur für unterschiedliche Partikelgrößen abgeschätzt werden. Diese sollte mit abnehmendem Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis langsamer vonstatten gehen. Es kann hier lediglich die Situation betrachtet werden, in der sich ein Partikel bereits auf einer bestimmten Temperatur befindet und sich von dort weiter abkühlt. Die bei einem Nanosekundenpuls bereits während des Aufheizens einsetzenden Kühlprozesse vor dieser Situation werden nicht berücksichtigt und es wird nicht die komplette Situation der mit Nanosekunden-Pulsen gemachten Experimente durch diese Berechnungen widerspiegelt. Es ist hier zusätzlich hervorzuheben, dass diese Start-Temperaturen bei beiden Systemen in Experimenten mit Partikeln einer konstanten Größe erhalten wurden und diese als Ausgangspunkt für die Berechnungen bei unterschiedlicher Partikelgröße verwendet werden. Bei den Abschätzungen wird davon ausgegangen, dass die Partikel sich hauptsächlich durch konvektiven Wärmeaustausch abkühlen. Außerdem wird eine Situation betrachtet, in der das aufgeheizte Partikel nicht mehr von Wasser umhüllt ist, sondern sich kontinuierlich innerhalb einer Blase aus Wasserdampf befindet. Dies ist für alle Start-Temperaturen die wahrscheinlichere Situation, da sich diese ausschließlich über dem Siedepunkt von Wasser befinden. Neben der Berücksichtigung der Veränderung der Partikelumgebung wird zusätzlich eine Abschätzung der temperaturabhängigen Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der Goldpartikel mit in die Berechnungen einbezogen. Andere Parameter des Systems wie Wärmekapazität,

Dichte und Viskosität werden jedoch im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen. Die genaue Beschreibung der Berechnungen ist im Anhang im Abschnitt 8.8.1 wiedergegeben.

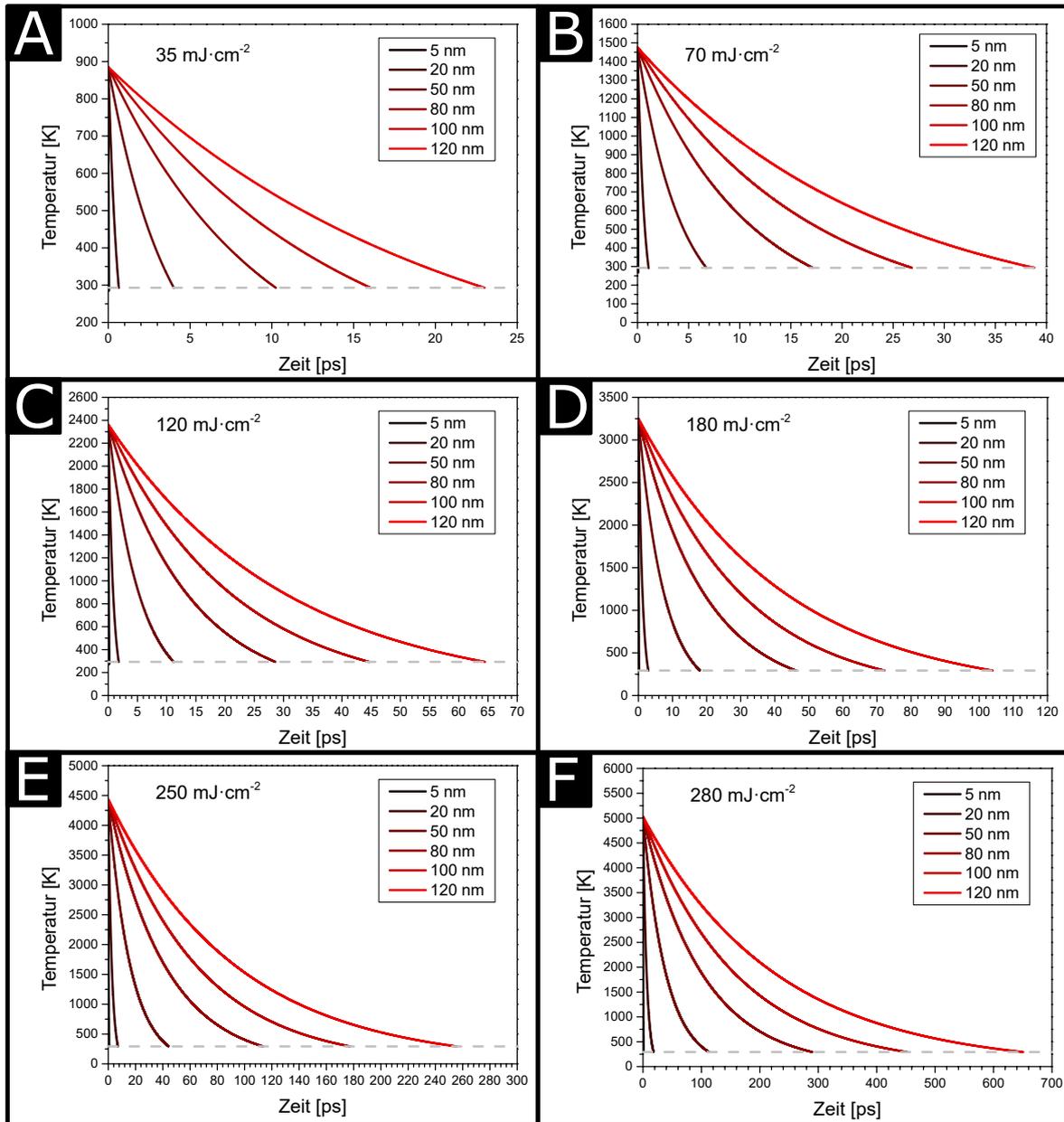


Abbildung 5.97: (A-F): Theoretische Abschätzungen der zeitlichen Temperaturprofile beim Abkühlen unterschiedlicher Größe nach Heizen bei unterschiedlichen Energiedichten. Die zeitliche Größenordnung der Abkühlprozesse liegt mit einigen Picosekunden im gleichen Größenbereich wie die Relaxationszeiten für die Phonon-Phonon Wechselwirkungen (vgl. Abb. 2.11 und 2.9) Mit zunehmender Energiedichte und Partikelgröße nimmt die Start-Temperatur und die Breite der zeitlichen Temperaturverteilungen stark zu. Dauert es bei geringen Energiedichten bei sehr kleinen Partikeln nur etwa 0,1 ps bis die Raumtemperatur (293 K) wieder erreicht ist, kann es bei 120 nm großen Partikeln dagegen bis zu 25 ps dauern, bis diese wieder abgekühlt sind. Die Energiedichte hat ebenfalls einen Einfluss auf die Dauer des Abkühlungsprozesses. Wird diese und dementsprechend auch die Ausgangstemperatur erhöht, verlängert sich der Abkühlungsprozess bei großen Partikeln von 20 ps auf bis zu 700 ps (0,7 ns) bei einer Energiedichte von 280 mJ·cm⁻¹ und der höchsten Temperatur, bei der die Wärmeleitfähigkeit von Gold noch abgeschätzt werden konnte. Bei kleinen Partikeln wird die Dauer des Abkühlungsprozesses durch die Energiedichte nur geringfügig beeinflusst. Generell zeigen diese Ergebnisse, dass die Geschwindigkeit der Abkühlungsprozesse so hoch ist, dass auch die sehr hohen erreichten Temperaturen bei höheren Energiedichten nicht dazu führen, dass die Partikel wesentlich länger hohe Temperaturen aufweisen und so ein höherer Umsatz bei molekularen Zersetzungsprozessen dadurch nicht erreicht wird.

Die so für einige Partikelgrößen und verwendete Intensitäten (beziehungsweise Start-Temperaturen) erhaltenen Temperaturverläufe unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Gold-Partikel sind in Abb. 5.97 dargestellt. Weitere Temperaturprofile, bei denen die konstante Wärmeleitfähigkeit von Gold bei Raumtemperatur verwendet wurde, finden sich im Anhang im Abschnitt 8.11. Bei der Betrachtung dieser Profile ist unbedingt hervorzuheben, dass diese lediglich die reinen Abkühlungsprozesse von Partikeln dieser Größe beschreiben. Es ist nicht der Einfluss des in den Experimenten 5 Nanosekunden andauernden Laserpulses berücksichtigt, während dem Aufheizungs- und Abkühlungsprozesse gleichermaßen stattfinden. Solche Profile würden sich experimentell eher bei der Benutzung von noch sehr viel kürzeren Pulsen, wie Pico- oder Femtosekundenpulsen, wiederfinden. Dennoch lässt sich aus den hier dargestellten Profilen deutlich ablesen, dass die Kühlprozesse immer sehr viel schneller als die Pulsdauer ablaufen. Generell zeigt sich bei den hier dargestellten Temperaturverläufen eine Abhängigkeit der Temperaturverläufe (insbesondere der gesamten Abkühlungsdauer) von der Partikelgröße. Zusätzlich ergeben sich auch abhängig von der Partikelgröße Einflüsse der Energiedichte auf die Dauer der Abkühlungsvorgänge, da die Anfangstemperaturen mit dieser kontinuierlich ansteigen und sich die zeitlichen Profile in ihrer Breite entsprechend stark ändern. Um es nochmals hervorzuheben: Sehr wichtig ist hier die Erkenntnis, dass alle errechneten Profile in einem deutlich kleineren zeitlichen Fenster angesiedelt sind als die in den Experimenten verwendete Pulsdauer von 5 Nanosekunden. Zur Übersicht und zum Vergleich sind in Abb. 5.98 die anhand der zeitlichen Temperaturprofile erhaltenen Zeitspannen zur Abkühlung der Partikel von der Start-Temperatur auf Raumtemperatur in Picosekunden gegen die Partikelgröße für unterschiedliche Energiedichten bei konstanter und temperaturabhängiger Wärmeleitfähigkeit aufgetragen.

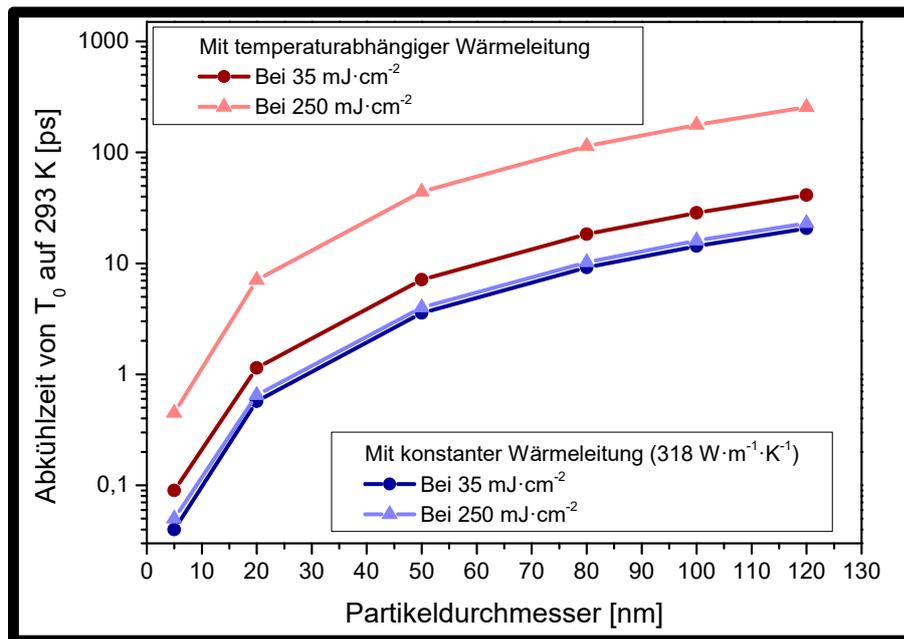


Abbildung 5.98: Abgeschätzte Abkühlungsdauer von bei unterschiedlichen Energiedichten geheizten Gold-Partikeln variierender Größe. Mit und ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Gold. Mit zunehmenden Partikeldurchmessern steigt die benötigte Zeit zur Abkühlung der Partikel auf Raumtemperatur aufgrund des kleineren Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses bei konstanter Wärmeleitfähigkeit stark an. Bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bestätigt sich dieser Trend. Allerdings sind die sich ergebenden Abkühlzeiten generell länger und werden wesentlich länger, je größer die Partikel werden. Theoretisch sind höhere Reaktionsraten bei der Farbstoffzersetzung mit diesen Partikeln möglich, solange die Abkühlzeiten sich im Größenbereich der Pulsdauer befinden. Dies ist hier nur annähernd bei sehr großen Partikeln und hohen Energiedichten der Fall.

Hier wird deutlich, dass die Abkühlungszeitspanne bei konstanter Wärmeleitfähigkeit einerseits deutlich mit dem Partikeldurchmesser ansteigt und zwischen wenigen (0,1-1) Picosekunden bis zu 70

Picosekunden bei einer Energiedichte von $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-1}$ variieren kann, was in der Größenordnung für die Relaxation der Temperatur durch Phonon-Phonon Kopplungen liegt (vgl. Abb. 2.11 und 2.9). Weiterhin zeigt sich, dass die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei der Abschätzung der zeitlichen Temperaturen generell zu noch längeren Abkühlzeiten führt und die Spanne der erhaltenen Werte sich zwischen $0,1 \text{ ps}$ und 700 ps bei $280 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-1}$ befindet, was über der Größenordnung der Phonon-Phonon Wechselwirkungen liegt. Aufgrund der hier wiedergegebenen generell sehr hohen Geschwindigkeit der Abkühlungsprozesse sind die unterschiedlichen Abkühlungszeiten im Vergleich zum Zeitraum, in dem die Partikel insgesamt geheizt sind (eine Pulsdauer, also 5 ns), sehr klein. Daher ist es unwahrscheinlich, dass größere Partikel aufgrund einer längeren Reaktionszeit zur Zersetzung der Farbstoff-Moleküle höhere Umsatzraten möglich machen können. Es scheint hier wahrscheinlicher, dass die höheren Umsatzraten durch ein größeres, auf höhere Temperaturen geheiztes Volumen bei größeren Partikeln und höhere Ausgangstemperaturen aufgrund der geringeren Kühlraten größerer Partikel und eventueller Re-Absorption durch stärkere Streuung zustande kommen. Allerdings gilt generell bei der Interpretation der erhaltenen Werte und zeitlichen sowie räumlichen Temperaturprofile, dass es sich einerseits um Abschätzungen, die auf Annahmen beruhen, handelt und dass es wahrscheinlich ist, dass insbesondere bei größeren Partikeln frühzeitig Morphologieveränderungen (Schmelzen, Aggregation, Fragmentation) stattfinden, welche die Partikelgröße und damit die freie Reaktionsoberfläche im System drastisch verändern. Letztendlich soll hier eine vergleichende Abschätzung in Bezug auf den möglichen Farbstoffumsatz pro Puls in einem Farbstoffzersetzungs-Experiment, wie es in Teil I des Ergebnis- und Diskussions-teils vorgestellt wurde, gemacht werden. In Abb. 5.99 ist eine Abschätzung des Umsatzes pro Puls an Farbstoffmolekülen abhängig von deren Konzentration bei einer festen Partikelkonzentration ($8,35\text{E-}09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) an kleinen Gold-Partikeln mit 6 nm Durchmesser dargestellt.

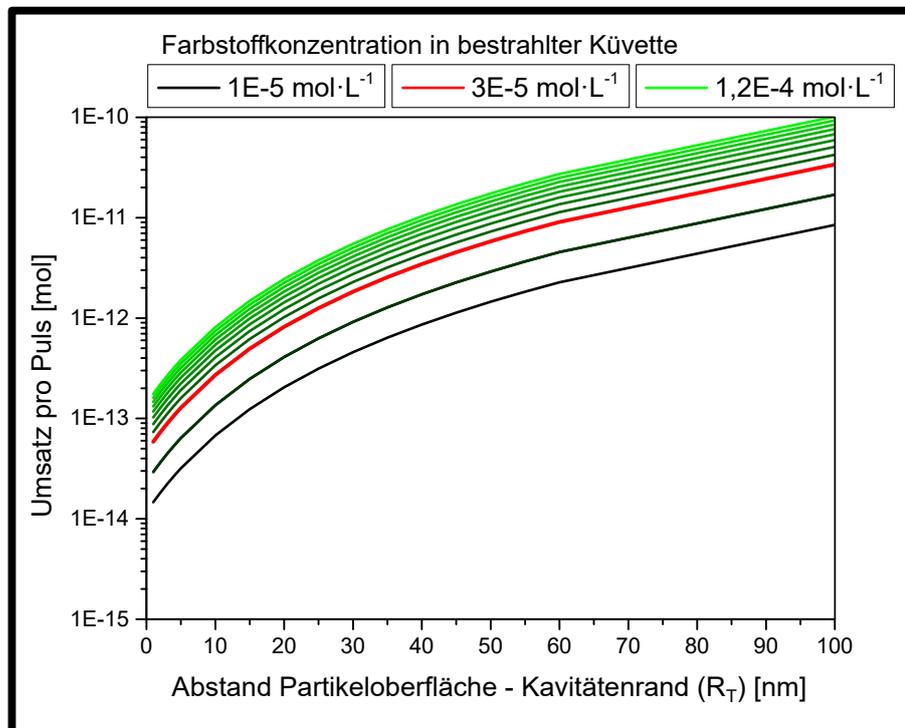


Abbildung 5.99: Theoretisch abgeschätzter Umsatz pro Puls bei unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen (schwarze, rote und grüne Linien) und geheizten Volumina um die Nanopartikel.

Diese Abschätzung lässt sich anstellen, indem die anhand der Experimente am Au@ZIF System gewonnenen Daten über die Größe des um die Partikel geheizten Bereiches verwendet werden. Zusätzlich muss aber davon ausgegangen werden, dass keine attraktiven oder repulsiven Wechselwirkungen

zwischen Partikeln und Farbstoffmolekülen dazu führen, dass sich Moleküle in der Partikelnähe ansammeln oder gegenteilig sich die Anzahl der Moleküle in Partikelnähe verringert. Die R_T -Werte (Abstand zwischen Partikeloberfläche und äußerem Rand der eingebrannten Kavität, vgl. Abb. 5.87.) beziehungsweise die entsprechenden Volumina können dazu verwendet werden, um abzuschätzen, wie viele Farbstoffmoleküle bei gegebener Konzentration sich nach dem Aufheizen der Gold-Partikel in dem Bereich befinden, in dem die Temperatur einen Wert erreicht hat, der ausreicht, um die Farbstoffe zu zersetzen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Temperatur, welche ausreicht, um die ZIF-8 Matrix im Komposit-System zu zersetzen, auch dazu ausreicht, die Farbstoffmoleküle in wässriger Umgebung zu zersetzen. Dabei berechnet sich die Anzahl an Farbstoffmolekülen im geheizten Volumen um ein Partikel ($N_{Moleküle}$) nach Gl. 5.3.1 direkt über die Konzentration des Farbstoffes ($c_{Farbstoff}$) in der bestrahlten Küvette, dem geheizten Volumen (V_{Heiz}) und der AVOGADRO-Konstante (N_A).

$$N_{Moleküle} = V_{Heiz} \cdot c_{Farbstoff} \cdot N_A \quad (5.3.1)$$

Mithilfe der Anzahl an Partikeln im bestrahlten Küvettenvolumen lässt sich so die Gesamtanzahl an pro Laserpuls geheizten (und im Idealfall zersetzten) Farbstoffmolekülen bestimmen. Dementsprechend lässt sich bei der Annahme, dass die Farbstoffmoleküle in dem angenommenen Bereich um die Partikel bei jedem Puls an jedem Partikel vollständig zersetzt werden, der Umsatz pro Puls ermitteln. Die erhaltenen Werte sind für mehrere Partikelkonzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Abb. 5.99 als grüne bis schwarze Verläufe aufgetragen. Die in rot gefärbte Kurve stellt die Konzentration an Farbstoffmolekülen mit attraktiver Wechselwirkung mit der Partikeloberfläche dar, die bei den meisten Experimenten verwendet wurden, bei denen die Laser-Energiedichte variiert wurde. Der Umsatz pro Puls nimmt bei steigendem geheizten Volumen bei zunehmender Laser Energiedichte zu. Die dabei umgesetzte Stoffmenge variiert dabei über mehrere Größenordnungen hinweg und ändert sich auch bei Verringerung oder Erhöhung der Farbstoffkonzentration innerhalb einer Größenordnung. Bei der Betrachtung dieser Werte ist hervorzuheben, dass diese auf der Annahme beruhen, dass sich die Farbstoffmoleküle lediglich normalverteilt und frei beweglich im Volumen um die Partikel herum befinden und sich nicht an der Oberfläche dieser anlagern, wie es jedoch in realen Experiment der Fall ist, wie in Teil I des Ergebnis- und Diskussionsteils gezeigt wurde. Eine entsprechende Einordnung der Umsatzwerte ermöglicht die in Abb. 5.100 dargestellte theoretische Abschätzung der maximal möglichen Anzahl an Molekülen auf der Oberfläche eines Partikels (blaue Linien) und der Anzahl an Molekülen, die sich im geheizten Volumen um ein Partikel (schwarze und rote Linien) befinden.

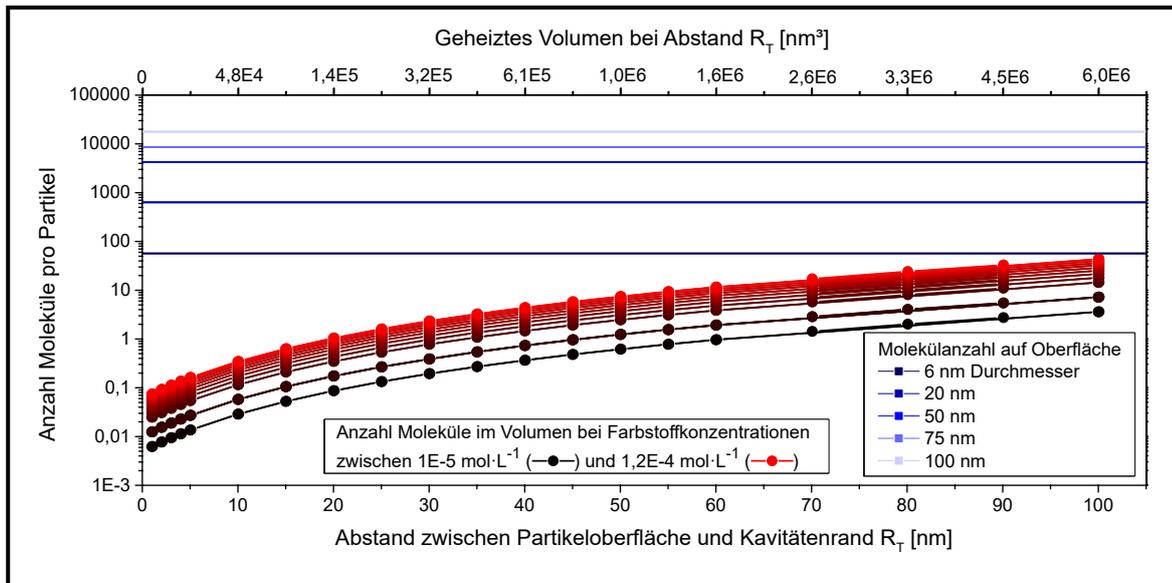


Abbildung 5.100: Vergleich der maximal möglichen Anzahl an Molekülen auf der Oberfläche (2 nm^2 pro Molekül werden angenommen) unterschiedlich großer Partikel und im Volumen in der Umgebung von bei unterschiedlichen Intensitäten bestrahlten Partikeln mit 25 nm Durchmesser bei mehreren Farbstoffkonzentrationen. Die so bei einem Puls durch Wärme zersetzbaren Moleküle sind zahlreicher, wenn diese sich auf der Oberfläche anlagern und diese vollständig bedecken.

Aufgrund der notwendigerweise sehr geringen Farbstoffkonzentrationen (höhere Konzentrationen würden sich ohne Verdünnung aufgrund der zu hohen Extinktion nicht mehr spektroskopisch genau verfolgen lassen) ist die Anzahl an Molekülen pro Partikel bei jeder Konzentration und jedem Volumen (Lösungsmittelvolumen um das Partikel bis zu einem Abstand von 100 nm von der Partikeloberfläche.), das mit den Experimenten korreliert werden kann, ebenfalls sehr gering und erreicht maximal einen Wert von etwa $50\text{-}100$ Molekülen pro Partikel. Bei etwa diesem Wert beginnt das Spektrum der maximalen Anzahl an Partikeln auf der Oberfläche der Partikel. Für die Partikel mit 6 nm Durchmesser, die auch in den meisten Experimenten zur Farbstoffzersetzung verwendet wurden, ergibt sich ebenfalls ein Maximalwert im Bereich von $50\text{-}100$ Molekülen pro Partikel. Nimmt die Partikelgröße zu, erhöht sich die Anzahl an Molekülen pro Partikel drastisch auf Werte über 10.000 Moleküle pro Partikel. Hier ist es wieder wichtig, zu unterstreichen, dass es sich um die Anzahl an maximal möglichen Molekülen handelt, die auf der Oberfläche angeordnet werden können. Dabei ist nicht berücksichtigt, dass im realen Experiment ein großer Anteil der Oberfläche der Partikel durch Liganden besetzt ist und es auch möglich ist, dass die Moleküle sich nicht an jede mögliche freie Stelle der Oberfläche anlagern können. Es kann letztendlich sein, dass sich im realen Experiment weitaus weniger Moleküle an der Oberfläche befinden und die Anzahl mit der Anzahl an Molekülen im Volumen übereinstimmt. Dies gilt besonders bei der Verwendung der Partikel mit 6 nm Durchmesser. Um eine Verbindung zwischen der gemachten theoretischen Abschätzung und den experimentellen Daten machen zu können, ist die Kurve der Umsätze pro Puls der bei den meisten Experimenten verwendeten Farbstoffkonzentration in Abb. 5.101 zu den bei den Experimenten ermittelten Umsätzen pro Puls in Bezug gesetzt. Die theoretisch abgeschätzten Werte werden in der Abbildung mit den experimentellen Daten der Experimente mit den Farbstoffen und den Komposit-Partikeln anhand der durchgezogenen horizontalen und vertikalen Linien verknüpft. Die horizontalen Linien geben die bei den angegebenen Energiedichten experimentell ermittelten Umsätze pro Puls für die 6 nm großen Partikel und Auramin an. Die vertikalen Linien markieren die experimentell ermittelten R_T -Abstände der in den Komposit-Partikeln mit Gold-Kernen beobachteten Kavitäten in der ZIF-8 Matrix.

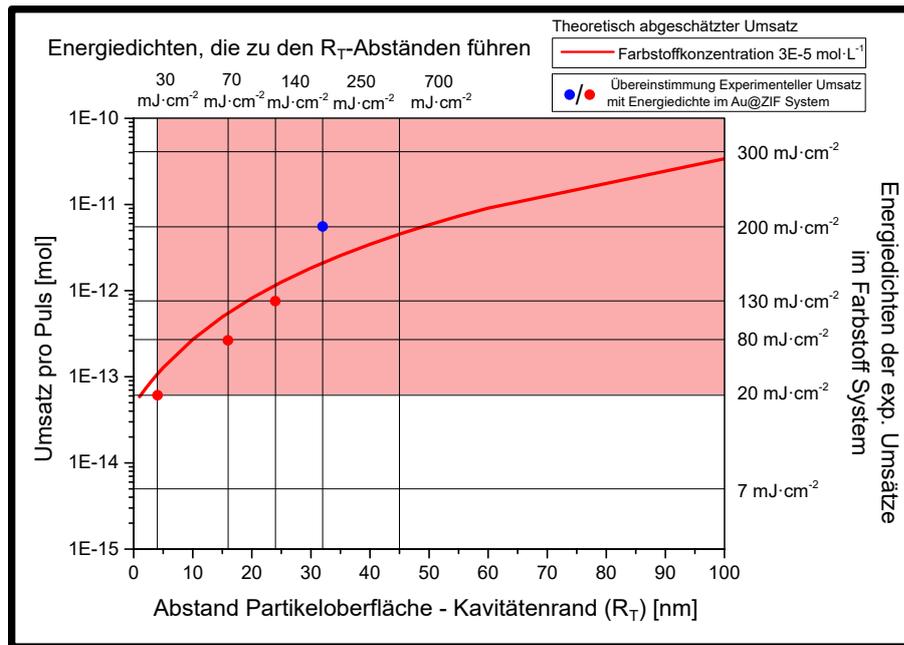


Abbildung 5.101: Korrelation des theoretisch abgeschätzten Umsatzes pro Puls bei einer Farbstoffkonzentration, die der aus den Experimenten zur Farbstoffzersetzung entspricht, mit dem experimentell anhand der Farbstoffzersetzung ermittelten Umsatz. Der theoretische Umsatz wird hier anhand der Anzahl an Farbstoffmolekülen in einem Lösungsmittelvolumen, welches dem Volumen der im Au@ZIF-System um die Gold-Partikel geheizten und zersetzten Bereiche in der ZIF-8 Matrix entspricht, ermittelt. Durchgezogene horizontale Linien markieren die für die angegebenen Energiedichten experimentell ermittelten Umsätze pro Puls. Vertikale Linien markieren die experimentell ermittelten R_T -Abstände der Kavitäten bei den angegebenen Energiedichten und repräsentieren damit unterschiedlich große Volumina für die Abschätzung der Anzahl der zersetzbaren Farbstoffmoleküle. Im rot unterlegten Bereich konnten Farbstoffumsätze und Kavitätenbildung beobachtet werden. Bei Energiedichten von bis zu $140 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ stimmen Experiment und theoretische Abschätzung in Bezug auf die Größenordnung des Umsatzes pro Puls überein (rote Punkte). Bei einer höheren Energiedichte von etwa $200\text{-}250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ergibt sich ein Umsatz pro Puls, der über der Linie der theoretisch abgeschätzten Umsätze pro Puls liegt (blauer Punkt).

Der Umsatz pro Puls lässt sich hier dadurch abschätzen, dass Lösungsmittelvolumen mit Farbstoffmolekülen darin angenommen wird, welches dem Volumen der Kavitäten entspricht. Dadurch ergibt sich für jede Energiedichte und jedes Kavitätenvolumen eine Anzahl an zersetzbaren Farbstoffmolekülen und ein Umsatz pro Puls. Hierbei ist zu beachten, dass keine Wechselwirkung (respektive Ansammlung) der Farbstoffmoleküle mit (an) der Partikeloberfläche berücksichtigt wird und die mittlere Anzahl der frei in Lösung schwimmenden Farbstoffmoleküle Verwendung findet. Es zeigt sich, dass der theoretisch ermittelte Umsatz pro Puls mit steigender Farbstoffkonzentration und steigendem R_T -Abstand (Kavitätenvolumen) zunimmt, die Zunahme jedoch bei größeren Werten geringer wird. Werden nun die Schnittpunkte der beiden unterschiedlichen Linientypen betrachtet, bei denen die Energiedichten vergleichbare Werte haben (rote und blaue Punkte), zeigt sich, dass diese Punkte sich in Bezug auf die Größenordnung des Umsatzes pro Puls bis zu einer Energiedichte von etwa $140 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ in der Nähe der theoretischen Umsatzkurve für die Parameter der Experimente (Konzentration und Partikelgröße) befinden (rote Punkte). Bei höheren Energiedichten weichen die experimentellen Werte und die theoretische Abschätzung deutlich voneinander ab, wobei die experimentellen Umsätze über der theoretischen Abschätzung liegen. Unter dieser Grenze der Energiedichte sind die experimentellen Werte für den Umsatz deutlich kleiner als die theoretische Abschätzung. Dies lässt sich als ein weiterer Hinweis darauf deuten, dass der reale Umsatz durch viele Faktoren wie die Länge der Heizphase, der Bedeckungsgrad der Partikel und mögliche konvektive Effekte beeinflusst wird. Würden die experimentellen Werte alle deutlich über der Kurve der abgeschätzten Umsätze liegen, würde das bedeuten, dass sich bei jedem Puls auch die maximale Anzahl an Molekülen an der

Partikeloberfläche zersetzt. Die konvektiven Effekte aufgrund von Wärmeentwicklung und die sehr wahrscheinliche Expansion von Gas bei der Sublimation siedenden Wassers um die geheizten Partikel, bei denen die Moleküle sich vom Partikel entfernen, bevor sie zersetzt werden können, reduzieren den Umsatz drastisch. Daher haben die nachgewiesenen attraktiven Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Farbstoffmolekülen einen geringeren Einfluss auf den Umsatz als erwartet. Dennoch lässt sich ein immer noch deutlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der anionischen und kationischen Farbstoffe erklären. Dadurch, dass die kationischen Farbstoffmoleküle sich an der Partikeloberfläche und in der Umgebung der Partikel ansammeln, ist die Konzentration an kationischen Farbstoffmolekülen in der Nähe der geheizten Partikel wesentlich größer als die der anionischen Farbstoffmoleküle. Somit stehen auch trotz der konvektiven Bewegung der Moleküle beim Heizen der Partikel durchschnittlich immer noch mehr anionische Moleküle unter dem Einfluss der erzeugten Wärme als kationische und deren Zersetzung bleibt wahrscheinlicher als die der anionischen Moleküle. Auch die nur etwa der Pulslänge entsprechend lange andauernden Heizphasen von etwa 5 Nanosekunden können dazu beitragen, dass der Umsatz gering ausfällt, da die Induzierung einer Zersetzungsreaktion eventuell in dieser Zeit nicht sehr wahrscheinlich ist und relativ selten vorkommt. Bei größeren Energiedichten ist es möglich, dass sich durch Morphologieveränderungen der Partikel ein höherer Umsatz als theoretisch erwartet ergibt oder dass sich das Abkühlungsverhalten der Partikel und die Temperaturverteilung um die Partikel zu stark von der theoretischen Annahme unterscheidet und sich um die Partikel in der Realität ein größeres Volumen aufheizt, in dem sich Farbstoffmoleküle zersetzen können. Zusammenfassend ergeben sich experimentell geringere Umsätze pro Puls als bei Berücksichtigung der Farbstoffmoleküle im Volumen um die Partikel und denen, die an der Oberfläche adsorbiert sind. Dies lässt sich dadurch erklären, dass nur ein Bruchteil der zersetzbaren Moleküle so stark erhitzt wird, dass eine Zersetzung stattfindet, weil sie sich zu schnell vom geheizten Partikel entfernt haben oder weil die Heizphase für eine wahrscheinliche Zersetzung generell zu kurz ausfällt.

6 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei experimentelle Ansätze zur Untersuchung der Effekte von hochenergetischer, gepulster Laserstrahlung auf plasmonisch heizbare Nanopartikel entwickelt und an Gold-Partikeln und auf diesen aufbauenden Hybrid- und Komposit-Partikeln ausgetestet. Einerseits wurde die Zersetzung von organischen Farbstoffmolekülen durch das Heizen der Partikel in wässriger Umgebung untersucht. In einem weiteren Ansatz wurde die Auswirkung des durch die Laserstrahlung induzierten Aufheizens der Gold-Partikel anhand einer ZIF-8 Matrix, in welche die Partikel eingekapselt sind (Komposit-Partikel), untersucht. In der experimentellen Ausführung beider Ansätze konnten eindeutige Hinweise auf die Zersetzung der Analyse-Materialien (Farbstoffmoleküle und ZIF-8 Matrix) beobachtet werden. Ebenfalls konnte eindeutig gezeigt werden, dass sich die Zersetzungseffekte mit der Variierung der Laser-Energiedichte ebenfalls in ihrer Ausprägung qualitativ und quantitativ ändern. Bei der Zersetzung der Farbstoff-Moleküle steigt die Umsatzrate bei Erhöhung der Laser-Energiedichte an und bei der Bestrahlung der Komposit-Partikel lässt sich anhand von TEM-Aufnahmen nachweisen, dass mit Erhöhung der Energiedichte immer größere Bereiche innerhalb der ZIF-8 Matrix um die geheizten Gold-Partikel herum zersetzt werden. Der weitere Fokus der Untersuchungen lag auf dem Versuch, anhand der beobachtbaren Effekte Rückschlüsse auf die induzierbaren Temperaturen an der Oberfläche und in der Nähe der Partikel zu ziehen. Dazu wurden einerseits durch den Einsatz von unterschiedlichen Analysemethoden Informationen über die bei der Bestrahlung an den Partikeln und deren Umgebung ablaufenden Prozesse wie Morphologieveränderungen der Partikel (Aggregation, Schmelzen, Fragmentierung u.a.) und Reaktionen (Zersetzung von Ligandmolekülen, Bildung von Legierungen in Mehrkomponenten-Systemen u.a.) gesammelt und mit Temperaturdaten aus der Literatur verglichen. So konnte eine Korrelation zwischen eingesetzter Laser-Energiedichte und erzeugten

Temperaturen hergestellt werden. Dabei ließ sich feststellen, dass ein breiter Bereich an Temperaturen durch das plasmonische Heizen der Gold-Partikel mit Laser-Energiedichten zwischen $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ möglich ist. Es können einige hundert Kelvin, bei denen sich die Ligandmoleküle zersetzen und die Agglomeration der Partikel begünstigt wird, erreicht werden. Ebenfalls ist der Temperaturbereich zwischen 1000 K und 2000 K, bei dem kleinere Partikel zu größeren zusammenschmelzen und die Bildung von Legierungen möglich ist, erreichbar. Weiterhin ist sogar ein Sieden der Gold-Partikel bei mehreren tausend Kelvin (3500 K - 6000 K) möglich, wobei diese zu sehr kleinen Partikeln fragmentiert werden. Noch höhere Temperaturen von bis zu 10.000 Kelvin könnten ebenfalls möglich sein, allerdings konnten keine Effekte direkt beobachtet werden, welche dies eindeutig untermauern könnten. Neben der direkten Beobachtung und Korrelation von Energiedichte und Temperatur wurden ebenfalls Methoden zur quantitativen Bestimmung der induzierten Temperaturen anhand der Farbstoffzersetzung und der ARRHENIUS-Gleichung und der ZIF-8 Zersetzung anhand der FOURIER-Gleichung entwickelt und erprobt. Dabei hat sich gezeigt, dass zur Anwendung dieser Methoden eine Vielzahl an Annahmen und Näherungen gemacht werden müssen, welche die Genauigkeit der vorhergesagten Temperaturen einschränkt und diese daher nur als Abschätzungen betrachtet werden sollten. Die Abschätzungen umfassen unter anderem folgende Annahmen: Erstens die Annahme, dass die Zersetzung der Analyt-Materialien rein thermisch stattfindet und nicht durch freie Elektronen oder freie radikalische Spezies verursacht wird und dass es keine Rückreaktionen gibt, zweitens die Annahme einer festen Reaktionsordnung von Null bei der Farbstoffzersetzung, drittens die Annahme, dass die ermittelten Aktivierungsenergien und Zersetzungsenthalpien temperaturunabhängig und universell auch auf den laserinduzierten Zersetzungsprozess anwendbar sind, viertens die Annahme, dass die Zersetzung immer nach dem gleichen Mechanismus abläuft und schließlich die Annahme, dass keine weiteren Nebenreaktionen oder Zersetzungsprozesse stattfinden. In einem groben Rahmen lassen sich allerdings die anhand der Zersetzungsexperimente mit den Farbstoffmolekülen erhaltenen Daten mit denen, die sich durch die Zersetzung der ZIF-8 Matrix beim Komposit-System ergeben haben, vergleichen und diskutieren. Es finden sich ebenfalls beim Vergleich dieser Daten mit den beobachteten Effekten Übereinstimmungen der groben Temperaturbereiche, wobei hier die Abschätzung der Temperaturen bei Energiedichten, die deutlich größer als $140 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind, aufgrund von zunehmender Abweichung und Streuung der Temperaturdaten der beiden Ansätze immer ungenauer wird. Hier spiegelt sich deutlich wider, dass die vereinfachten Annahmen und die Vernachlässigung einer Reihe von, neben der Aufheizung der Partikel, eintretenden destruktiven Effekte (Mechanische Kräfte durch Ausdehnung und Explosion der Partikel, Bildung und Expansion von Gas oder Wasserdampf) auf die Analyt-Materialien (Farbstoffe, ZIF-Matrix) und Veränderungen der Partikel selbst (Schmelzen, Sieden und Zersplintern oder Explodieren der Partikel) während der Bestrahlung die Temperaturabschätzung maßgeblich beeinflussen. Ebenfalls hat sich bei der experimentellen Untersuchung und anhand von theoretischen Abschätzungen in Bezug auf unterschiedlich große Gold-Partikel gezeigt, dass sich die Größe der Partikel auf die zeitliche Temperaturentwicklung auswirkt, die jeweiligen Veränderungen jedoch im Vergleich zur Pulsdauer vernachlässigbar klein sind und somit die Pulsdauer von 5 Nanosekunden als maßgebende Größe zur Abschätzung der Reaktionsdauer gelten muss. Somit ist es zwar experimentell nachgewiesen, dass sich größere Gold-Partikel aufgrund größerer Umsatzraten besser dazu eignen könnten, die untersuchten Farbstoffmoleküle effizienter zu zersetzen als kleinere Partikel. Dies kann durch das geringere Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis größerer Partikel begründet werden. Dieses hat geringere Kühlraten der Partikel zur Folge, wodurch sich höhere Temperaturen an Oberfläche und Umgebung ergeben. Eine mögliche verstärkte Re-Absorption innerhalb der Proben durch das stärkere Streuverhalten größerer Partikel könnte ebenfalls dazu beitragen. Jedoch lassen sich die gemachten experimentellen Beobachtungen anhand der hier verwendeten Modelle noch nicht endgültig untermauern. Die Verwendung von großen Partikeln geht generell mit dem Problem einher, dass größere Partikel sich wesentlich instabiler in Bezug auf die Laserstrahlung verhalten und bei we-

sentlich niedrigeren Energiedichten beginnen, zu fragmentieren und dementsprechend schnell nur noch geringe Heizleistung und Umsätze zeigen. Der Vergleich von theoretischen Überlegungen in Bezug auf die bei der Farbstoff-Zersetzung tatsächlich mit Farbstoffmolekülen besetzte Partikeloberfläche mit den experimentellen Ergebnissen hat gezeigt, dass sehr viel weniger Moleküle umgesetzt werden, als es bei einer vollständigen Bedeckung der Partikel der Fall sein würde. Dies ist aufgrund der anzunehmenden Bedeckung der Partikel mit Ligandmolekülen plausibel, allerdings ist der Unterschied so groß, dass er sich nicht nur durch die ebenfalls Platz einnehmenden Liganden erklären lassen kann. Es ist ebenfalls wahrscheinlich, dass es beim Umsatz an Farbstoffmolekülen durch konvektive Strömungen beim Aufheizen der Partikel dazu kommt, dass ein Großteil der Farbstoffmoleküle sich von der Partikeloberfläche weg bewegt, bevor sie zersetzt werden können. Auch die kationischen Farbstoffe, welche sich aufgrund von attraktiven statischen Wechselwirkungen in der Nähe der Partikeloberfläche mit negativer Ladung ansammeln, sind davon betroffen und es ergeben sich geringere Farbstoffumsätze als theoretisch auf der Grundlage der Berechnung der Anzahl der Farbstoffmoleküle, die auf der Oberfläche aller Partikel einer bestrahlten Probe adsorbieren können, erwartet wurde.

Die anhand der ZIF-8 Zersetzung und der FOURIER-Gleichung gewonnenen Daten über die räumliche Temperaturverteilung konnten verwendet werden, um einen Umsatz innerhalb eines geheizten Volumens um ein Partikel abzuschätzen. Die Ergebnisse dieser Abschätzung des Umsatzes innerhalb eines begrenzten Intervalls der Laser-Energiedichte und in einem begrenzten Volumen um ein Partikel lassen sich mit den experimentell ermittelten Werten in Einklang bringen. Theoretisch abgeschätzt können abhängig von der Laser-Energiedichte und der erreichten Ausgangstemperatur an der Partikeloberfläche Temperaturen von bis zu 1000 K im Abstand bis zu 200 nm von der Partikeloberfläche entstehen, was darauf hindeutet, dass die Farbstoffzersetzung nicht nur direkt an der Partikeloberfläche möglich ist. Allerdings ist auch hier die temperaturinduzierte Bewegung der zu zersetzenden Moleküle von der Partikeloberfläche weg ein wichtiger Punkt bei der Betrachtung des Umsatzes. Dieser fällt mit hoher Wahrscheinlichkeit auch im geringen Abstand durch eine verminderte Anzahl an zersetzbaren Molekülen im geheizten Volumen während der Heiz- und Abkühlphase geringer aus als theoretisch vermutet. Die Übereinstimmung der gesammelten Daten der beiden Ansätze in Bezug auf das Verhalten der Gold-Partikel selbst und der Analyten (Farbstoffe, ZIF-8) bestätigt die Anwendbarkeit beider Methoden zur Abschätzung der Temperaturen. Allerdings sind die beiden Ansätze zur genauen Bestimmung von Reaktionstemperaturen noch deutlich verbesserungsfähig und es können noch einige Maßnahmen getroffen werden, um diese besser zu verstehen und gegebenenfalls zu optimieren (siehe Ausblick). Neben den Überlegungen und Untersuchungen in Bezug auf mögliche thermische Zersetzungen von Molekülen in Lösung durch die geheizten Gold-Partikel wurden weiterhin bei Experimenten an Komposit-Systemen mit heizbaren Partikeln und hetero-Partikeln in einer Matrix aus ZIF-8 Erkenntnisse gewonnen, die Aussagen über die Richtung der bei der Bestrahlung entstehenden Wärmeströme ermöglichen und sich mit den unterschiedlich hohen Wärmeleitfähigkeiten der in den Komposit-Systemen enthaltenen Materialien erklären lassen. Die Experimente mit den Au-ZnO hetero-Partikeln in der ZIF-Matrix haben gezeigt, dass die an der Gold-Komponente erzeugte Wärmemenge auch an die Zinkoxid Komponente weitergegeben wird und bei genügend hoher Laserintensität zu dessen Zersetzung führt. Dabei verläuft der Wärmestrom bevorzugt erst über die Zinkoxid Komponente und erst danach über die ZIF-8 Matrix. Bestrahlungsexperimente mit heizbaren CuS und CuSe-Partikeln an der Oberfläche der ZIF-8 Kristallite deuten ebenfalls darauf hin, dass die erzeugte Wärmemenge bevorzugt erst an das besser Wärme leitende Lösemittel abgegeben wird und es daher nicht zu einer Zersetzung der ZIF-8 Matrix in der Nähe der geheizten Partikel kommt. Diese Experimente machen die Untersuchung von Wärmeströmen innerhalb komplexerer Partikelsysteme mit mehreren Wärme leitenden Komponenten auf direkte visuelle Weise möglich und haben das Potential, auf eine Vielzahl von weiteren Systemen angewendet zu werden. Auch ist eine Visualisierung der an anisotropen Partikeln entstehenden räumlichen Temperaturprofile vorstellbar.

Insgesamt wurden zwei neue Methoden zur Temperaturbestimmung an mit Nanosekunden-Laserpulsen lasergeheizten Gold-Nanopartikeln entwickelt und erstmals erprobt. Dabei konnten Temperaturbereiche bestimmt werden, die sich mit Literaturdaten und weiteren Beobachtungen in Bezug auf die Veränderung der Partikelmorphologie und Nebenreaktionen korrelieren ließen. Auf Grundlage der gewonnenen Daten konnten neben dem Temperaturbereich zusätzlich theoretische Abschätzungen der zeitlichen Temperaturentwicklung beim Abkühlungsprozess gemacht werden und die räumliche Temperaturverteilung abhängig von der anregenden Laser-Energiedichte um ein Partikel bestimmt werden. Die Erhebung dieser Daten ist als Ergänzung zum grundlegenden Verständnis von nanoskopischen, Pico- bis Nanosekunden schnellen Heiz- und Abkühlungsprozessen an Nanopartikeln in Lösung und einer Umgebung aus MOFs anzusehen. Die hier gemachten Untersuchungen legen eine Grundlage für weitere Untersuchungen zum Verständnis der bei der Laserbestrahlung ablaufenden Zersetzungsreaktionen und deren Reaktionsmechanismen und zum Verständnis der an den Partikeln selbst während des Schmelzens und des Siedens ablaufenden Prozesse und Morphologieveränderungen.

7 Ausblick

7.1 Ausblick (Teil I)

Es wurde erreicht, dass ein stabiles System aus Gold-Partikeln in wässriger Lösung und gelösten Farbstoffmolekülen unter Verringerung der farbstoffspezifischen Extinktion bei der Bestrahlung mit Nanosekunden Laserpulsen gefunden und untersucht werden konnte. Dabei konnte die Energiedichte-abhängige Zersetzung der Farbstoffmoleküle und die Veränderung der Partikel selbst bei unterschiedlichen Energiedichten gezeigt und mit mehreren Messmethoden (TEM, UV-Vis, DLS, XPS) analysiert werden. Auf Grundlage der experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Farbstoffzersetzung konnten Temperaturen, die in der Umgebung der Partikel bei der Bestrahlung herrschen müssen, anhand der *ARRHENIUS*-Gleichung abgeschätzt werden.

Eine Problematik bei den bislang gemachten Bestrahlungsexperimenten mit den Farbstoffen stellt der sehr geringe Umsatz an Farbstoff dar. Dieser kann zwar mit hoher Genauigkeit mit UV-Vis Spektroskopie verfolgt werden, jedoch ist die Analyt-Menge nach der Bestrahlung zu klein für die meisten gängigen Strukturanalysen für organische Moleküle wie IR-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie. Daher ist die Durchführung von Experimenten, die eine große Menge von Farbstoff umsetzen, sehr interessant für die Aufklärung der Art der Zersetzungsprodukte und damit für einen Ansatz der Erklärung des Reaktionsmechanismus der Zersetzungsreaktion(en). Die Verwendung des aufgezogenen Strahls mit größerem Durchmesser als 6 mm ist hier die erste Grundlage, um den Umsatz zu vergrößern. Zusätzlich kann länger bestrahlt werden und es können zerstörte Partikel zwischendurch wieder nachgefüllt werden. Weiterhin bleibt auch die Problematik bestehen, dass die Partikel vor der Strukturanalyse aus der Lösung abgetrennt werden müssen. Daher ist hier die Untersuchung von effektiven Trennmethode für Partikel jeder Größe sehr wichtig. Auch die bei der Fragmentation der größeren Partikel entstehenden kleinen Partikel sollten abgetrennt werden können, um eine einwandfreie Strukturanalytik gewährleisten zu können. Auch kann durch weitere Experimente mit unterschiedlich großen Partikeln und bei weiteren Energiedichten genauer bestimmt werden, bei welchen Energiedichten welche Morphologieveränderungen stattfinden und gegebenenfalls versucht werden, die Zersetzung am Maximum vor dem höchst möglichen Energiewert ohne Partikelzerstörung zu untersuchen, was aber eventuell noch genauere Spektroskopie in Bezug auf das Extinktionssignal benötigt.

Sind die Zersetzungsprodukte bekannt, können zur Aufklärung der Zwischenschritte auch theoretische DFT-Berechnungen herangezogen werden. Gegebenenfalls ist hier auch eine weitere Analyse der für die Zersetzung nötigen Temperatur und damit eine Verbesserung der Temperaturabschätzungen mög-

lich. Auch eine ähnliche Analyse von Ligandmolekülen könnte hier Erkenntnisse liefern. Ein Ansatz, um die Partikel temperaturbeständiger zu machen und auch höhere Energiedichten bei der Zersetzung einsetzen zu können, ohne dass die Partikel zerstört werden, könnte die Einkapselung der zu heizenden Partikel in ein poröses aber temperaturbeständiges Material wie beispielsweise Silica oder ein anderes oxidisches oder glasartiges Material sein, solange sich dieses auf die Oberfläche der Partikel aufbringen lässt und eine Bestrahlung beziehungsweise Erhitzung der Partikel noch möglich ist. Aus diesem Grund bieten sich die meisten keramischen Materialien wahrscheinlich nicht dafür an, da diese zwar temperaturbeständig, aber zumeist nicht lichtdurchlässig sind.

Generell ist auch eine Untersuchung der Schmelzprozesse der Partikel von theoretischer Seite interessant und könnte über Moleküldynamik- oder Finite-Elemente-Methoden realisiert werden. Eine Nachbildung der Einflüsse des Laserpulses anhand der Simulation von scharfen Temperaturpeaks auf ein Gold-Partikelsystem mit Liganden könnte genauere Korrelationen zwischen Laserenergiedichte und Temperaturen ermöglichen.

Eine experimentelle Bestimmung der Zersetzungsenthalpie der Farbstoffe (und auch des ZIF-8 aus Teil II) bei Bedingungen, die der Laserbestrahlung ähneln, oder sogar direkt bei der Laserbestrahlung in Lösung würde Aufschluss darüber geben, ob ein Unterschied im Wert der Zersetzungsenthalpie im Vergleich zur Bestimmung durch die klassische Thermogravimetrie besteht. Sofern ein Unterschied besteht, würden die erhaltenen Werte zur Genauigkeit der bestimmten Temperaturen und Temperaturprofile beitragen. Es ist jedoch bislang keine dazu passende Messmethode bekannt. Es fehlte bei der experimentellen Analytik bislang die Möglichkeit, den Bestrahlungsprozess auf einer geeigneten Zeitskala bei entsprechenden Laser-Energiedichten unter Verwendung von Nanosekundenpulsen zeitlich aufzulösen und zu analysieren beziehungsweise zu visualisieren. Messungen mit einem Aufbau für ultraschnelle Spektroskopie in Kombination mit dem Nanosekundenlaser könnten hier unter Umständen zur Aufklärung des Zersetzungsmechanismusses und der Untersuchung der Morphologieveränderungen der Partikel beitragen. Die Untersuchung der Beschaffenheit der Zersetzungsprodukte und die Aufklärung des Zersetzungsmechanismusses der Analyt-Materialien (Farbstoffmoleküle und ZIF-8) ist wichtig für die Klärung der Frage, ob die Zersetzung rein thermisch stattfindet oder ob sie durch freie Elektronen (hot electrons), radikalische Spezies oder durch weitere Effekte unterstützt wird oder sogar, ob die thermische Zersetzung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Auch wäre eine Bestrahlung bei gleichzeitiger Analyse durch ein TEM äußerst interessant, um die Morphologieveränderungen direkt zu beobachten, sofern ein dazu nötiger Versuchsaufbau technisch realisierbar ist. Eine Analyse der bei den Morphologieänderungen entstehenden Materialien und Zuständen könnte hier ebenfalls zur Aufklärung des Zersetzungsmechanismusses der Analyt-Materialien beitragen.

Sobald Experimente mit genügend hohem Umsatz für eine einwandfreie Strukturanalytik der Zersetzungsprodukte gemacht werden können, kann die experimentelle Untersuchung auch auf weitere anionische und kationische Moleküle, die keine Farbstoffe darstellen, erweitert werden und es können insbesondere umweltschädigende Moleküle auf ihr Zersetzungsverhalten untersucht werden.

Die Methode zur Temperaturabschätzung über die *ARRHENIUS*-Gleichung sollte weiter anhand von anderen Modellsystemen validiert und durch theoretische Überlegungen und Recherche überprüft werden. Ein mögliches Modellsystem könnte eine direkte Farbstoffbestrahlung und Zersetzung darstellen. Auch die nötige Bestimmung der Aktivierungsenergien sollte durch weitere (auch theoretische) Methoden ausgetestet werden.

7.2 Ausblick (Teil II)

Es könnte eine Visualisierung der Auswirkungen der Laserstrahlung beziehungsweise des plasmonischen Heizens auf die Umgebung von bestrahlten Gold-Partikeln anhand der Zersetzung einer lichtdurchlässigen Matrix aus ZIF-8 um die Partikel herum erreicht werden. Die Zersetzung und die damit

einhergehende Ausbildung von Kavitäten im ZIF-8 wurde mit der Analyse von TEM-Aufnahmen bestrahlter Partikel nachgewiesen und für mehrere unterschiedliche Energiedichten quantifiziert. Ebenfalls konnte die Zersetzung an mehrkomponentigen Hybrid-Partikeln nachgewiesen und Hinweise auf den Wärmeübertrag zwischen den Komponenten der Hybrid-Partikel gefunden werden. Die Idee der Beobachtung von Wärmeströmen in lasergeheizten Hetero-Partikeln anhand der Zersetzung der ZIF-8 Matrix kann anhand einiger in der Literatur beschriebener Systeme weiter verfolgt werden. Dabei ließe sich zunächst anhand weiterer Versuchsreihen an den Gold-Zinkoxid Partikeln bei mehreren Energiedichten der Übergang vom ausschließlichen Heizen der Gold-Komponente zum Heizen beider Komponenten genauer eingrenzen. Anschließend könnten ähnliche Systeme dahingehend untersucht werden, ob sich der Wärmeübergang bei anderen Materialien abhängig von der Energiedichte der Laserpulse abweichend verhält. Ein Beispiel für ein solches System, für das bereits eine Synthese (ohne ZIF-8 Matrix) existiert und daher einfach zu untersuchen wäre, könnten Hetero-Partikel bestehend aus einer quasi-sphärischen Gold-Komponente und einer angebondenen stäbchenförmigen Nickeloxid-(NiO-) Komponente sein.^[144] Bei diesem System könnte nach gelungener Einkapselung in die ZIF-8 Matrix analog zu den Au-ZnO die Gold-Komponente geheizt werden und der Wärmeübergang auf die NiO-Komponente untersucht werden. Da der Wärmeleitungskoeffizient von NiO mit etwa $20 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$ ^[145] leicht unter dem von Zinkoxid ($34 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$) liegt, ist es möglich, dass hier ein unterschiedliches Verhalten abhängig von der Energiedichte der Bestrahlung beobachtet werden kann. Die analoge Geometrie beider Systeme würde außerdem einen direkten Vergleich der Wärmeübertragung unter Berücksichtigung eventuell möglicher Einflüsse der Geometrie berücksichtigen.

Ein weiterer interessanter Aspekt in Bezug auf die Wärmeübertragung am Interface zwischen geheizten Partikel und MOF-Matrix ist die Auswirkung der Strukturierung (Kristallinität, Porosität) des Materials auf die Wärmeübertragung. Dazu müssten weitere Materialien gefunden werden, in die sich die Partikel einkapseln und noch heizen lassen. Dazu könnten weitere MOFs mit unterschiedlichen Gerüst-Eigenschaften (größere oder kleinere Poren) erprobt werden. Ein alternativer Weg könnte auch die Modifikation des vorhandenen Matrix-Materials durch selektives Herauslösen von Komponenten des Materials sein. Oder es könnten Templatmethoden bei der Synthese verwendet werden, die den Einbau strukturiert orientierter Komponenten umfassen, die nach der Synthese wieder entfernt werden. Ebenfalls ist es generell interessant, die heizbare Komponente der Hetero-Kern-Partikel gegen ein weiteres Material auszutauschen. Dabei bieten sich weitere metallische Partikel an. Mit einem in der Literatur beschriebenen System aus einer sphärischen Platin- und einer damit verbundenen, stäbchenförmigen NiO-Komponente wäre ein morphologisch zu den Au-NiO und Au-ZnO Partikeln analoges System synthetisierbar und eventuell auch in ZIF-8 einkapselbar.^[144] Eventuell ist hier auch eine Pt-ZnO Kombination gleicher Morphologie möglich. Da Platin im Vergleich zu Gold ($314 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$) eine geringere thermische Leitfähigkeit ($78 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$) aufweist, sollte bei der Bestrahlung einer heizbaren Komponente aus Platin eine geringere Wärmeentwicklung in deren Umgebung beobachtbar sein. Allerdings besteht hier das Problem, dass die Plasmonenlage von Platin bei kleinen Partikeln nicht im sichtbaren Bereich liegt und dass größere Partikel verwendet werden müssten.^[146] Generell müsste ein Weg gefunden werden, die Ergebnisse der bei einer anderen Wellenlänge durchgeführten Experimente adäquat mit denen der bei 532 nm gemachten Experimente zu vergleichen.

Abgesehen von Hetero-Partikelsystemen können auch weitere Komposit-Partikel mit einem einzelnen Kern aus beispielsweise Platin hergestellt und bestrahlt werden, um in einer zu der vorgestellten analogen Studie die Wärmentwicklung quantitativ zu untersuchen und zu vergleichen. Hier würden sich im Grunde alle plasmonisch heizbaren Partikel (z.B. Ag, Pd, Ni, Cu oder entsprechende Legierungen)^[147–149] mit einer Resonanz, bei der die ZIF-8 Struktur noch durchlässig ist, für Bestrahlungsexperimente anbieten, sofern es gelingt, diese nicht agglomeriert, sondern als einzelne Kerne einzukapseln. Da prinzipiell auch halbleitende Materialien mit Laserpulsen geheizt werden können, wäre bei Verwendung der richtigen Materialkombination und Wellenlänge des heizenden Lasers vielleicht ein Vergleich

der Heizprozesse bei leitenden und halbleitenden Materialien anhand der MOF-Matrix möglich. In Bezug auf die plasmonisch heizbaren Materialien wäre beispielsweise zunächst die Optimierung der vorgestellten Synthesen von $\text{Cu}_{1.1}\text{Se}@ZIF$ oder $\text{Cu}_{1.1}\text{S}@ZIF$ Partikeln und deren Bestrahlung bei 1064 nm interessant, um die Auswirkungen der Verwendung einer anderen Laser-Wellenlänge auf die bestrahlten Systeme zu untersuchen und mit den hier gewonnenen Erkenntnissen zu vergleichen.

Für einen direkten Vergleich der Auswirkungen auf die Partikel und die ZIF-8 Matrix sind des Weiteren Dual-Plasmonische Systeme interessant, bei denen beide Komponenten klar voneinander getrennte Resonanzfrequenzen aufweisen (beispielsweise $\text{Au-Cu}_{1.1}\text{S}$, Au-ITO , $\text{Au-Fe}_2\text{O}_3$) oder sich aufgrund der Morphologie mehrere plasmonische Moden bei unterschiedlichen Wellenlängen ergeben (beispielsweise Gold-Stäbchen, Gold-Würfel, Silber-Plättchen, Palladium-Plättchen).

Eine Einkapselung solcher anisotroper Partikel^[111,147] ist aus einem weiteren Grund sehr interessant: Werden beispielsweise stäbchenförmige Gold-Partikel oder prismenartige Silber-Partikel plasmonisch angeregt, bildet sich ein den plasmonischen Moden entsprechendes anisotropisches elektrisches Wechselfeld in der Umgebung der Partikel aus.^[150] Wenn die Intensität dieses Wechselfeldes nach einer Laserbestrahlung der Partikel innerhalb der ZIF-8 Matrix hoch genug ist, um diese thermisch zu zersetzen, könnten Kavitäten in der Matrix entstehen, die der Form des Wechselfeldes entsprechen.^[151,152] Abgesehen davon könnten auch die bei lasergeheizten anisotropen Partikeln ablaufenden Morphologieveränderungen beim Schmelzen indirekt beobachtet und untersucht werden. Ein weiterer umfangreicher Variationsbereich der hier gezeigten Methode zur indirekten Temperaturbestimmung in der Umgebung lasergeheizter Partikel liegt in der Verwendung weiterer metall-organischer Gerüstverbindungen als temperatursensitive Matrizen. Zur Einkapselung der heizbaren Kern-Partikel könnten Gerüstverbindungen mit einer vom ZIF-8 abweichenden Zersetzungstemperatur eingesetzt werden, um niedrigere oder höhere Temperaturbereiche genauer zu untersuchen. Auch könnten funktionalisierte Gerüstverbindungen zur Untersuchung und Visualisierung der entstehenden Temperaturprofile eingesetzt werden. Hierbei könnten im gleichen Zuge auch mögliche Anwendungen der Komposit-Systeme als lasergeheizte Katalysatoren oder zur laserinduzierten Wirkstofffreisetzung untersucht werden. Um die theoretische Beschreibung der bei der Bestrahlung induzierten Temperaturprofile weiter zu verfolgen und die Temperaturen exakter bestimmen zu können, ließe sich die Temperatur örtlich und zeitlich anhand der Finite-Elemente-Methode numerisch mit einer Wärmeleitungsgleichung auch in unterschiedlichen Geometrien des geheizten Systems simulieren.^[152–155] Auch könnte ein Simulationsansatz auf molekularer Ebene anhand von Moleküldynamik-Simulationen in kleineren Modellsystemen verfolgt werden.^[156,157] Neben der Bestimmung der Temperaturen könnten so auch die Fragmentierungsprozesse der erhitzten Kerne und der Zersetzungsprozess der ZIF-8 Struktur unter Einwirkung der hohen Temperaturen mechanistisch untersucht werden.

7.3 Ausblick (Teil III)

Die vergleichende Diskussion der Ergebnisse der beiden Ansätze zur Temperaturabschätzung in der Umgebung der lasergeheizten Partikel anhand der ARRHENIUS-Gleichung und der FOURIER-Gleichung hat gezeigt, dass sich die ermittelten Temperaturen in beiden Ansätzen in Einklang bringen lassen und diese ebenfalls mit den anhand der TEM-Aufnahmen, den XPS-Messungen, den DLS-Messungen und spektroskopisch erhaltenen Schlussfolgerungen in Bezug auf die bei bestimmten Energiedichten herrschenden Temperaturen und eintretenden Prozesse übereinstimmen. Der beide Ansätze übergreifende Vergleich des experimentellen Umsatzes an Farbstoffmolekülen in der Umgebung und an der Oberfläche der Partikel mit dem theoretisch abschätzbaren Umsatz zeigt, dass letztendlich trotz der stattfindenden attraktiven Interaktion zwischen Farbstoffmolekülen und Partikeloberfläche nur ein geringer Bruchteil der Moleküle zersetzt werden kann. Die Moleküle werden höchstwahrscheinlich durch die Heizeffekte (Gasexpansion beim Verdampfen von Lösemittel, Explosion der Partikel beim Sieden,

konvektive Strömungen) zu schnell von den geheizten Partikeln weg bewegt werden.

Die Kongruenz der Temperaturwerte, die anhand der beiden Ansätze erhalten werden konnten, lässt sich einerseits anhand weiterer, umfassenderer Studien bei Verwendung der hier angewendeten Modelle weiter und genauer überprüfen. Andererseits gilt es, die nötigen Annahmen durch die genauere theoretische Kenntnis der bei und nach dem Heizen der Partikel ablaufenden Prozesse zu reduzieren oder weitere theoretische Ansätze anzuwenden. Dies würde beispielsweise bei der Verwendung der Farbstoff-Zersetzung eine weitere theoretische Analyse mit nicht-linearen ARRHENIUS-Modellen oder vergleichbaren kinetischen Theorien umfassen. Des Weiteren ist es für eine genauere Bestimmung der Temperatur nötig, mehr über den Zersetzungsprozess der Moleküle in Erfahrung zu bringen. Die Kenntnis eines möglichen Zersetzungsmechanismus und der Struktur eines aktivierten Komplexes würde beispielsweise auch die Analyse und Temperaturbestimmung anhand der EYRING-Theorie ermöglichen. Auch könnte bei Kenntnis des Zersetzungs Vorganges die Aktivierungsenergie *ab initio* berechnet und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen werden. Ebenso ist eine weitere experimentelle Validierung der kinetischen und thermodynamischen Parameter der Systeme anhand von weiteren Methoden nötig, um genauere Vorhersagen machen zu können und Werte zu erhalten, die bei ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der Laserbestrahlung vorherrschen, gültig sind.

Die genauere theoretische Untersuchung der Adsorption und der bei der Bestrahlung wahrscheinlich stattfindenden Desorption der Farbstoffmoleküle an und von der Partikeloberfläche könnte genauere Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten für die Farbstoffumsätze liefern. Die möglichen Konfigurationen der Moleküle bei der Adsorption, sowie die Adsorptionsenergien an unterschiedlichen Facetten der Partikeloberfläche könnten mit *ab initio* Methoden ermittelt werden und es könnten molekuldynamische oder Finite-Elemente-Simulationen auf Basis der experimentellen Temperaturen und der theoretischen Desorptionsenergien durchgeführt werden.

Dabei könnten auch Effekte der konvektiven Strömungen und Gasbildungen aus dem Lösungsmittel mit einbezogen werden. Eine experimentelle Methode zur Untersuchung der dynamischen Desorption von Farbstoffen, die zuvor an der Partikeloberfläche von heizbaren Partikeln adsorbiert sind, könnte die mikroskopische Thermophorese oder eine Abwandlung dieser Methode darstellen. Bei der Methode werden fluoreszierende Moleküle spektrometrisch durch ein Mikroskop betrachtet und es kann eine Diffusion der Moleküle, ausgelöst durch das Aufheizen des Messpunktes, anhand eines IR-Lasers gemessen werden. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Masse der diffundierenden Moleküle oder auch Proteine ziehen.^[158] Ähnlich könnte man mittels eines Lasers mit Wellenlänge im Vis Bereich die Gold-Partikel plasmonisch heizen und die Diffusion von fluoreszierenden Molekülen beobachten, die an die Partikel adsorbieren und zusätzlich nicht vom Laser direkt angeregt werden. Einen weiteren zu untersuchenden Punkt stellt die stärkere Streuung und Re-Absorption größerer Partikel dar. Literaturrecherche und die spektroskopische Untersuchung der Verteilung des gestreuten Laserlichts in mehreren Streuwinkeln könnten Aufschluss über die dadurch zusätzlich aufgenommene Energie und die dadurch entstehende Wärmemenge liefern. Entsprechende Berechnungen und Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Anregung und der möglichen erneuten Anregung durch Streulicht der Partikel wären hier ebenfalls sinnvoll.

Anhang

8.1 Blockdiagramme der LabView-Steuersoftware

In Abb. 8.1 ist ein Beispiel für die Kommunikation zwischen Laser und Steuercomputer gezeigt. Es wird eine serielle RS232-Verbindung mit einer Datenrate von 9600 Baud an der COM3 Schnittstelle des Rechners etabliert. Dabei hat die Verbindung eine Blocklänge von 8 Byte und keine Parität. Zusätzlich ist ein Terminierungssymbol (TermChar) für einen Datensatz definiert. Dem Verbindungsaufbau folgt die Übertragung des Steuerbefehls in Textform (Hier: 'SS', was der Befehl für die Abgabe eines Einzelpulses ist). Anschließend wird die Verbindung getrennt ('VISA C'). Auf diese Weise lassen sich dem Laser unterschiedliche Kommandos übermitteln. Eine Übersicht über die wichtigsten Kommandos und deren Textkürzel ist in Tabelle 6 gegeben.

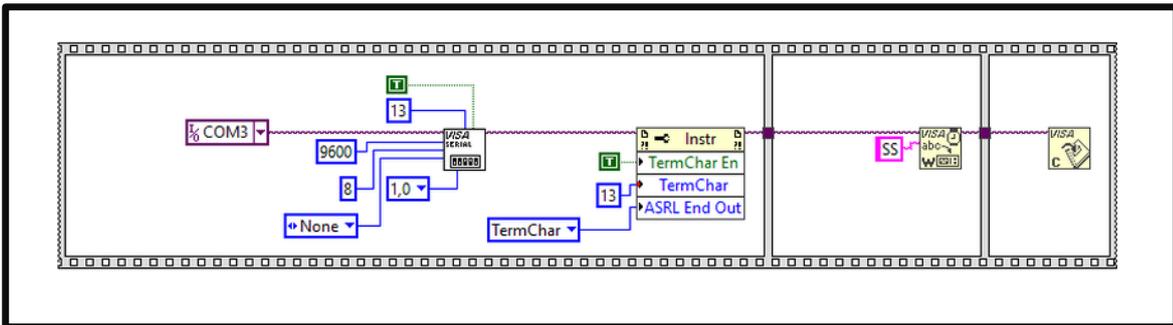


Abbildung 8.1: Codeblock-Beispiel für die Kommunikation zwischen Laser und Rechner. Eine serielle Verbindung wird an Schnittstelle COM3 aufgebaut und ein Textkommando übermittelt.

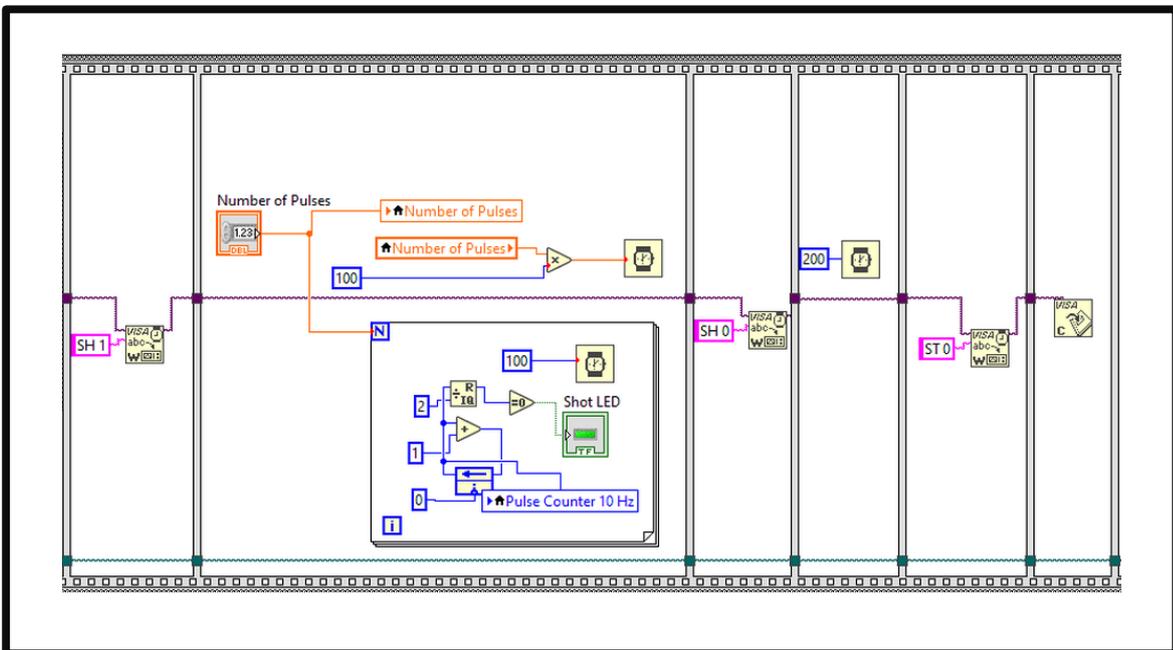


Abbildung 8.2: Codeblock-Beispiel für den Zählmechanismus des 10 Hertz Modus. Nach Öffnen des Shutters wird ein Block induziert der für die Zeitspanne, welche der Anzahl der Pulse mal 100 ms entspricht. Während dieser Zeitspanne pulst der Laser mit 10 Hertz Wiederholrate und es wird ein Zähler hochgezählt, der in der Benutzeroberfläche zu sehen ist.

In Abb. 8.2 ist der Zählmechanismus des 10 Hertz Modus dargestellt. Nach Starten der Blitzlichtlampe und Ablauf der Wartezeit zum Einpendeln des Lasers wird der Shutter geöffnet 'SH 1' und ein Block induziert, welcher für die Wartezeit, welche sich aus der Angabe der Pulsanzahl (Number of Pulses) mal

Tabelle 6: Auflistung der Textkommandos, mit denen der Laser über eine serielle Verbindung gesteuert werden kann.

Kommando	Textkürzel
Abgabe eines Einzelpulses	SS
Shutter öffnen	SH 1
Shutter schließen	SH 0
Blitzlichtlampe starten	ST 1
Blitzlichtlampe stoppen	ST 0
Spannung der Blitzlichtlampe ändern (X.XX entspricht dem Spannungswert)	VA X.XX
Abfrage des internen Pulszählers	SC
Wechsel zum Single Shot Modus	PD 000
Wechsel zum 10 Hertz Modus	PD 001

100 ms ergibt, ausgeführt wird. Innerhalb dieser Wartezeit wird N mal (was der Pulsanzahl entspricht) alle 100 ms eine Variable hochgezählt und an den Pulszähler der Benutzeroberfläche weitergegeben (Pulse Counter 10 Hz). Nach Ablauf der Programmschleife wird der Shutter wieder geschlossen 'SH 0' und die Blitzlichtlampe abgeschaltet ('VISA C') und die Verbindung wird beendet ('VISA C').

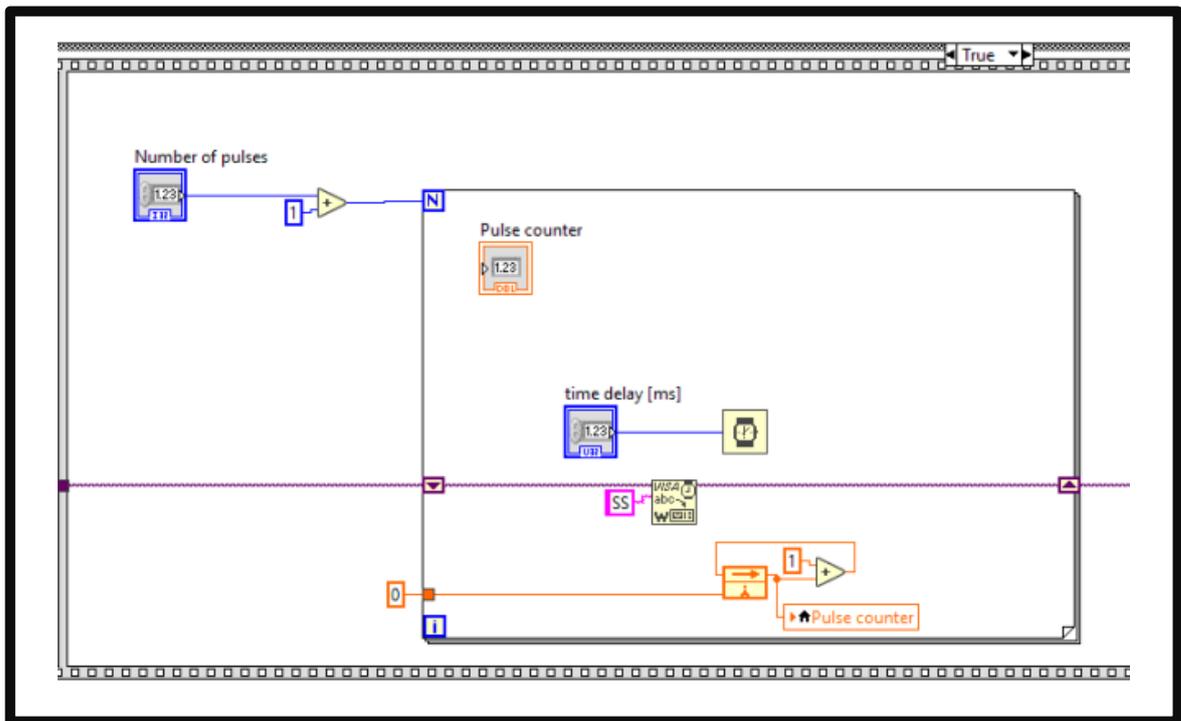


Abbildung 8.3: Codeblock-Beispiel für den Zählmechanismus des Single Shot Modus. In einem Programm-block wird nach Starten der Blitzlichtlampe und Öffnen des Shutters der Anzahl der Pulse entsprechend ein weiterer Block wiederholt, in dem ein Kommando für einen Einzelpuls gegeben wird und eine der angegebenen Wiederholrate entsprechende Zeit gewartet wird. Dabei wird ein Zähler hochgezählt, der die Anzahl der Pulse wiedergibt.

Die Abb. 8.3 zeigt den Zählmechanismus des Single Shot Modus. Wie beim 10 Hertz Modus wird zunächst die Blitzlichtlampe eingeschaltet und nach der Einpendelphase der Shutter geöffnet. Anschließend wird ein Block induziert, in dem N -mal, wobei N der Anzahl an angegebenen Pulsen entspricht, ein weiterer Block ausgeführt wird. In diesem Block wird zunächst das Kommando für einen Einzelpuls 'SS' an den Laser übertragen und dann die Zeitspanne, die der angegebenen Wiederholrate entspricht (time delay), gewartet. Zusätzlich wird auch hier eine Variable hochgezählt und

an die Pulsanzeige in der Benutzeroberfläche gesendet. Nach Beendigung der Schleife wird ebenfalls der Shutter geschlossen und die Blitzlichtlampe abgestellt.

8.2 Chemikalienliste

Tabelle 7: Liste der verwendeten Chemikalien I

Name	Reinheit	Anbieter	CAS-Nummer	Menge	
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen	99%	Sigma Aldrich	119-64-2	1	L
Gefahrenzeichen	GHS07 GHS08 GHS09	H-Sätze	H304 H315 H319 H351 H411	P-Sätze	P273 P281 P301+P310 P305+P351+P338 P331
2-Methylimidazol	98%	Sigma Aldrich	693-98-1	100	g
Gefahrenzeichen	GHS05 GHS07 GHS08	H-Sätze	H302 H314 H351 H360	P-Sätze	P201 P280 P303+P361+P353 P304+P340+P310 P305+P351+P338 P308+P313
Aceton	99.80%	Acros	67-64-1	1	L
Gefahrenzeichen	GHS02 GHS07	H-Sätze	H225 H319 H336 H066	P-Sätze	P210 P261 P305+P351+P338
Boran- <i>tert</i> -Butylamin-Komplex	97%	Alfa Aesar	7337-45-3	10	g
Gefahrenzeichen	GHS06	H-Sätze	H301 H311 H315 H319 H335	P-Sätze	P261 P301+P319 P305+P351+P338 P361 P405 P510A
Chloroform	99%	Sigma Aldrich	67-66-3	2.5	L
Gefahrenzeichen	GHS07 GHS08	H-Sätze	H302 H315 H351 H373	P-Sätze	P281
Kupfer(I)-Chlorid	99.99%	Acros	7758-89-6	10	g
Gefahrenzeichen	GHS05 GHS07 GHS09	H-Sätze	H302 H315 H318 H410	P-Sätze	P273 P280 P305+P351+P338 P501
Dichlorbenzol	99%	Sigma Aldrich	95-50-1	1	L
Gefahrenzeichen	GHS07 GHS09	H-Sätze	H302 H315 H319 H335 H410	P-Sätze	P261 P273 P305+P351+P338 P5201
Ethanol	99.80%	Roth	64-17-5	25	L
Gefahrenzeichen	GHS02	H-Sätze	H225	P-Sätze	P210 P233
Goldsäure	99.99%	Alfa Aesar	16961-25-4	5	g
Gefahrenzeichen	GHS05 GHS08	H-Sätze	H302 H314 H318	P-Sätze	P280 P305+P351+P338 P311
Isopropanol	p.a.	Roth	67-63-0	2.5	L
Gefahrenzeichen	GHS02 GHS07	H-Sätze	H225 H319 H336	P-Sätze	P210 P261 P305+P351+P338
Kaliumhydroxid	85%	Sigma Aldrich	1310-58-3	500	g
Gefahrenzeichen	GHS05 GHS07	H-Sätze	H290 H302 H314	P-Sätze	P280 P305+P351+P338 P310
Kaliummonophosphat	98%	Sigma Aldrich	7778-77-0	500	g
Gefahrenzeichen	-	H-Sätze	-	P-Sätze	-
Kaliumdiphosphat	98%	Sigma Aldrich	7758-11-4	500	g
Gefahrenzeichen	-	H-Sätze	-	P-Sätze	-
Kupfer(II)-acetylacetonat	>99,9%	Sigma Aldrich	13395-16-9	50	g
Gefahrenzeichen	GHS07	H-Sätze	H315 H319 H335	P-Sätze	P261 P305+P351+P338

Tabelle 8: Liste der verwendeten Chemikalien II

Name	Reinheit	Anbieter	CAS-Nummer	Menge	
Mercaptopropionsäure99% (MPA)		Sigma Aldrich	107-96-0	500	g
Gefahrenzeichen	GHS05 GHS06	H-Sätze	H301 H314	P-Sätze	P280 P301+P310 P305+P351+P338 P310
Methanol	99.80%	Sigma Aldrich	67-56-1	2.5	L
Gefahrenzeichen	GHS02 GHS06 GHS08	H-Sätze	H225 H310 H311 H331 H370	P-Sätze	P210 P260 P280 P301+P310 P307+P311
Natriumcitrat	99%	ABCR	6132-04-3	500	g
Gefahrenzeichen	keine	H-Sätze	keine	P-Sätze	keine
n-Hexan	p.a.	Sigma Aldrich	110-54-3	2.5	L
Gefahrenzeichen	GHS02 GHS07 GHS08 GHS09	H-Sätze	H225 H315 H373 H304 H336 H361f H411	P-Sätze	P210 P261 P273 P281 P301+P310 P331
Octadecen	90%	Sigma Aldrich	112-88-9	1	L
Gefahrenzeichen	GHS08	H-Sätze	H304	P-Sätze	P301+P310+P331
Oleylamin	80-90 %	Acros	112-90-3	100	mL
Gefahrenzeichen	GHS05 GHS07 GHS08 GHS09	H-Sätze	H302 H304 H314 H335 H373 H410	P-Sätze	P260 P280 P301+310 P303+P361+P353 P304+P340+P310 P305+P351+P338
Phenylmethanol	99-100,5%	Sigma Aldrich	100-51-6	1	L
Gefahrenzeichen	GHS07	H-Sätze	H302+H332 H319	P-Sätze	P261 P301+P312+P330 P304+P340+P312 P305+P351+P338
PVP; $M_W = 55.000$		Sigma Aldrich	9003-39-8	100	g
Gefahrenzeichen	keine	H-Sätze	keine	P-Sätze	keine
Schwefel	99.98%	Sigma Aldrich	7704-34-9	50	g
Gefahrenzeichen	GHS07	H-Sätze	H315	P-Sätze	keine
Selen	99.999%	Alfa Aesar	7782-49-2	50	g
Gefahrenzeichen	GHS06 GHS08	H-Sätze	H301 H331 H373 H413	P-Sätze	P261 P301+P310 P311
Toluol	p.a.	Merck	108-88-3	2.5	L
Gefahrenzeichen	GHS02 GHS07 GHS08	H-Sätze	H225 H315 H373 H304 H336 H361d	P-Sätze	P210 P261 P281 P301+P310 P331
Zinknitrat	>99 %	Sigma Aldrich	10196-18-6	500	g
Gefahrenzeichen	GHS03 GHS07	H-Sätze	H272 H302 H315 H319 H335	P-Sätze	P220 P261 P305+P351+P338

8.3 Python-Skript zur Berechnung der zeitlichen Temperaturprofile

```

import numpy as np
import xlwt
from xlwt import Workbook

#set parameters T0=ambient temperature Ts=starting temperatures tau=time constants
#corresponding to particle sizes t=starting time ts=time step (seconds)

Ts = 293
T0 = [885,1475,2657,4431,8572,11994]
tau =
    [3.24024713990769E-14,5.1843954238244E-13,3.24024713985537E-12,8.29503267794047E-12,1.30E-11
,1.86638235250982E-11]
t = 1E-15
ts = 1E-15
A = 0
C = 0
B = 0

```

```

n = 1

# i=position in tau-list j= position in T0-list
# by change of i and j combinations of time constants and starting temperatures can be
  changed
i = 0
j = 0

# Workbook is created for excel file
wb = Workbook()

# add_sheet is used to create sheet.
sheet1 = wb.add_sheet('Sheet 1')

# writing header in excel file
print ('tau=' ,tau[i])
print ('T0=' ,T0[j])
sheet1.write(0, 0, 'tau=')
sheet1.write(0, 1, tau[i])
sheet1.write(0, 2, 'T0=')
sheet1.write(0, 3, T0[j])

# calculation begins data is being written into file
while True:
n = n + 1
A = Ts + (T0[j]-Ts)
B = np.exp(-np.divide(t, tau[i]))
C = np.multiply(A,B)
print (t,C)
t = t + ts
sheet1.write(n, 0, t)
sheet1.write(n, 1, C)
if C <= Ts:
break

# data is being saved with i and j values in filename
wb.save('plot'+str(i)+str(j)+'.xls')

```

8.4 Spektren der Bestrahlung von unterschiedlich großen Gold-Partikeln mit Auramin und Tartrazin

Die Spektren vor und nach der Bestrahlung unterschiedlich großer Gold-Partikel mit Auramin und Tartrazin sind in Abb. 8.5 für Auramin und in Abb. 8.4 für Tartrazin dargestellt. Es sind die bei Beimischung von Auramin typischen Veränderungen der Plasmonenbande vor der Bestrahlung erkennbar. Allerdings zeigt sich hier, dass neben der stark verschobenen und verbreiterten Bande der großen Agglomerate eine zweite Bande an der Position der für die reinen Partikel typischen Wellenlänge bestehen bleibt. Daher ist es möglich, dass nur ein Anteil der größeren Partikel in Lösung als Agglomerate vorliegt. Bei der Zugabe von Tartrazin sind keine Veränderungen der Plasmonenbande der Au-NP vor der Bestrahlung erkennbar. Nach der Bestrahlung sind die Veränderungen der Spektren bei jeder Partikelgröße ähnlich stark ausgeprägt. Die Abnahme der Farbstoffbande nimmt mit der

Zunahme der Energiedichte ebenfalls zu, bis bei der höchsten untersuchten Energiedichte kaum noch Farbstoff vorhanden ist. Dementsprechend kann auch erneut bei diesen Partikeln beobachtet werden, wie die Plasmonenbande bei in der Lösung nur noch sehr wenig vorhandenem Farbstoff zu der für größere Au-NP typischen Position bei etwa 530 nm zurückgekehrt ist.

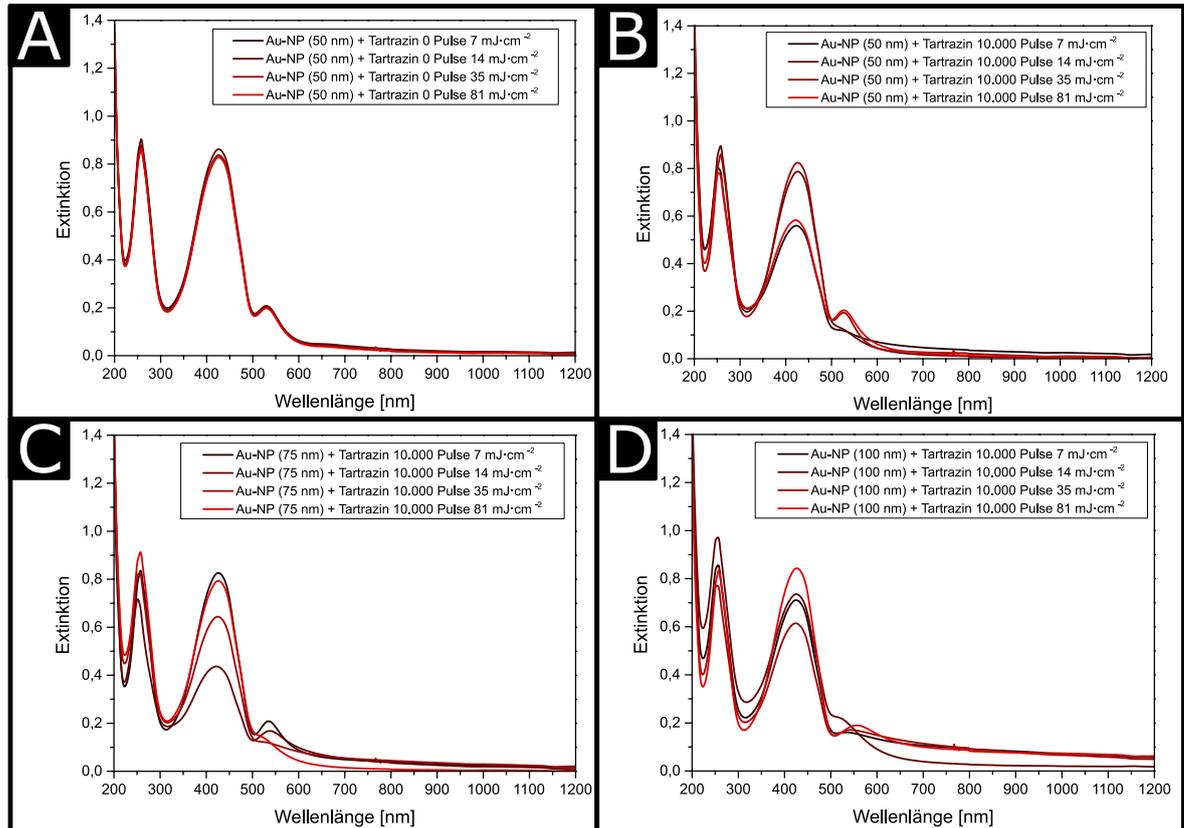


Abbildung 8.4: (A): Exemplarische Spektren der Partikel-Farbstoff Mischungen mit 50 nm großen Au-NP gemischt mit Tartrazin vor der Bestrahlung. (B bis D): Spektren der Mischungen mit 50 nm, 75 nm und 100 nm großen Au-NP und Auramin nach Bestrahlung bei unterschiedlichen Laser-Intensitäten. Die Bande des Farbstoffs nimmt mit steigender Laser Energiedichte ab.

Bei der Bestrahlung der Lösungen mit Au-NP und Tartrazin zeigen sich nur geringfügige Veränderungen der Plasmonenbande. Die Abnahme der Farbstoff Bande nimmt hier im Gegensatz zu der Bande des Auramins nicht kontinuierlich mit der Erhöhung der Energiedichte zu. Bei sehr hohen Energiedichten lässt die Abnahme drastisch nach. Diese Abnahme kann mit den beobachteten drastischen Morphologieveränderungen der Partikel bei entsprechenden Energiedichten in Verbindung gebracht werden. Werden die Partikel durch den Zerfall der größeren Partikel immer kleiner und werden diese kleinen Partikel auch nicht durch den Einfluss des Farbstoffes in größeren Agglomeraten gehalten, nimmt die Heizeffizienz der Partikel entsprechend ab, da kleinere Partikel entweder weniger Laserstrahlung in Wärme umwandeln oder die Wärme bei kleineren Partikeln weniger effektiv gespeichert werden kann.

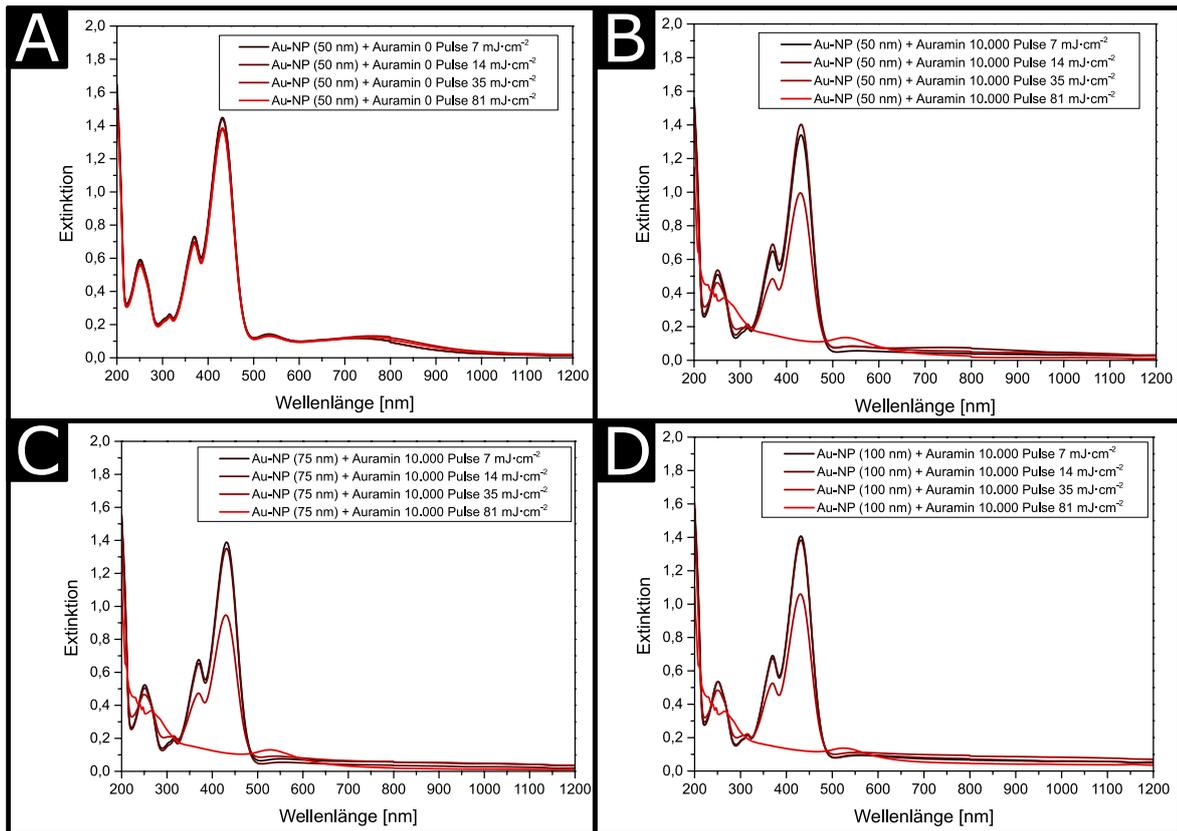


Abbildung 8.5: (A): Exemplarische Spektren der Partikel-Farbstoff Mischungen mit 50 nm großen Au-NP gemischt mit Auramin vor der Bestrahlung. (B bis D): Spektren der Mischungen mit 50 nm, 75 nm und 100 nm großen Au-NP und Auramin nach Bestrahlung bei unterschiedlichen Laser-Intensitäten. Die Abnahme des Farbstoff-Peaks ist bei allen Partikelgrößen ähnlich und nimmt bei Erhöhung der Energiedichte stark zu, bis bei der höchsten Energiedichte fast der gesamte Farbstoff umgesetzt ist.

8.5 Beeinflussung anderer Syntheseparameter zur Kontrolle der Goldkern-Anzahl im Au@ZIF-System

Die Beeinflussung der Synthesetemperatur bzw. der ZIF-8-Wachstumskinetik mit hohen Konzentrationen von Goldkernen hat keinen Einfluss auf die Anzahl der Kerne pro ZIF-8 Kristallit und führt immer noch zu Partikeln mit einer großen Anzahl von Goldkernen. Auch die Reaktionszeit hat nur sehr bedingt einen Einfluss auf die Kern-Anzahl. Bei sehr kurzen Reaktionszeiten können sich kleine Kristallite mit entsprechend wenigen Kernen ergeben.

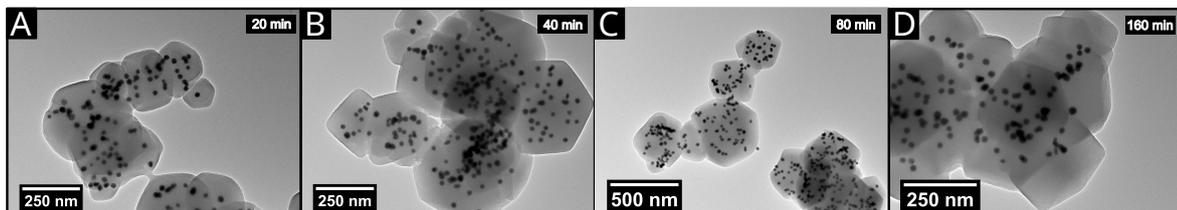


Abbildung 8.6: (A-B): TEM-Aufnahmen von Au@ZIF Partikeln nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (20, 40, 80 und 160 min). Die Anzahl der Gold-Kerne pro ZIF-8 Kristall ändert sich nur geringfügig, wenn sehr kurze Reaktionszeiten gewählt werden. Es entstehen dann durchschnittlich etwas kleinere Kristallite.

Im Allgemeinen scheinen die Gold-Partikel durch das Wachstum der ZIF-8 Kristallite nicht beeinträchtigt zu werden und behalten ihre ursprüngliche Größe und Form. Laut Literaturbeispielen lässt sich die Kristallit-Größe der ZIF-Partikel durch die Zugabe von kleinen Mengen an strukturdirigieren-

den Argenzen wie beispielsweise Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) zu kleineren Kristalliten hin beeinflussen.^[159] Dies ließ sich zwar für die Bildung von kleineren reinen ZIF-8 Kristalliten mit kubischer Morphologie bestätigen, jedoch konnten in den gemachten Synthesen mit quasi-sphärischen Gold-Partikeln keine Kerne innerhalb der Partikel festgestellt werden (siehe Abb. 8.7). Allerdings wurden in der entsprechenden Literatur auch kubische und oktaedrische Partikel mit anderen Kristallfacetten verwendet, was der Grund für das Ausbleiben des Aufwachsens der Kristallite auf die anders gearteten Gold-Partikel bei Zugabe von CTAB sein könnte.

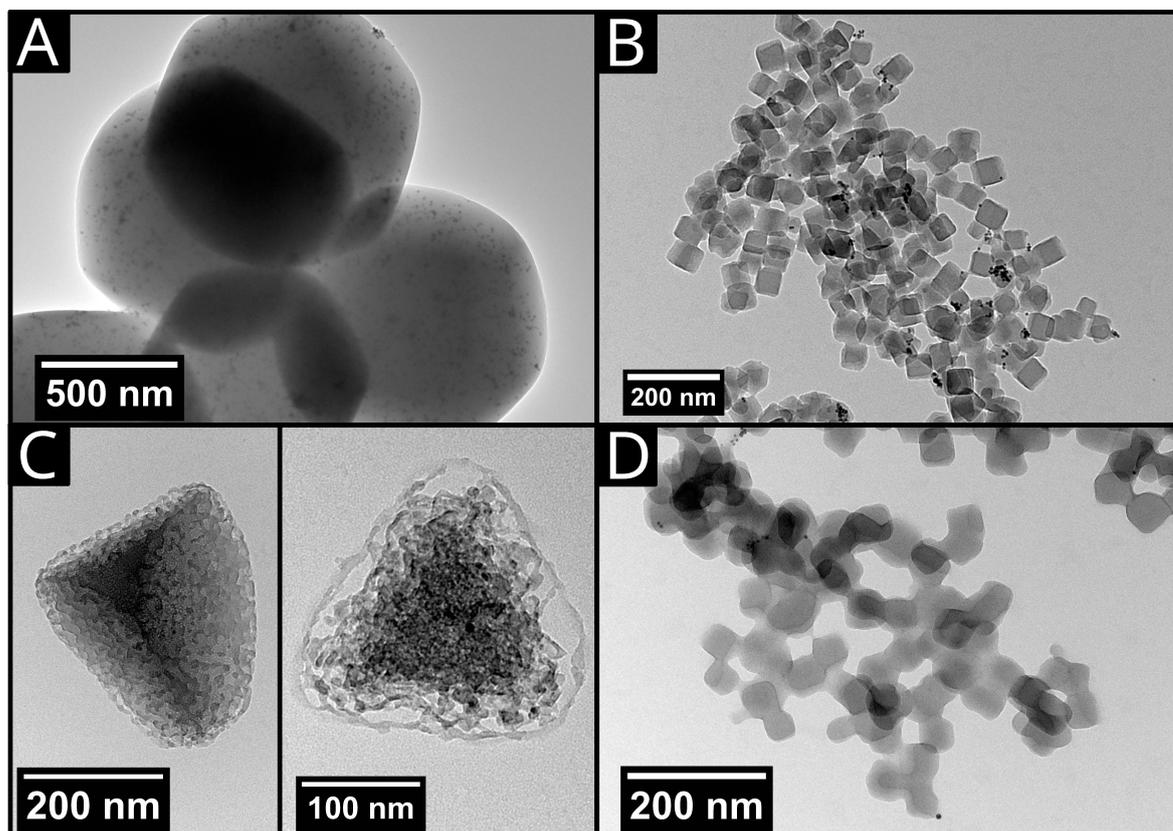


Abbildung 8.7: (A und C): TEM-Aufnahmen von Au@ZIF Partikeln mit 6 nm großen Gold-Partikeln eingekapselt in den ZIF-8 Kristalliten. Nach Bestrahlung dieser Partikel mit 5000 Pulsen bei $70 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ zeigen sich ZIF-8 Kristallite mit Schwamm-ähnlicher Struktur. (B und D): TEM Aufnahmen der Partikel einer Au@ZIF Synthese mit Zugabe von CTAB. Die Morphologie der insgesamt kleiner ausfallenden Kristallite ändert sich drastisch von rhombendodekaedrischer Form zu kubischer Form. Trotz der PVP-Beschichtung der Gold-Partikel lassen sich so gut wie keine Gold-Kerne innerhalb der Kristallite finden.

Bei der Verwendung von sehr kleinen Gold-Partikeln (6 nm) bei der Synthese der Komposit-Partikel konnte festgestellt werden, dass sich diese über das ganze Volumen der Kristallite verteilen und nach der Bestrahlung mit hoher Laser-Energiedichte in Schwamm-ähnlichen Strukturen der ZIF-Kristallite resultieren können, bei denen sich die kleinen aufgeheizten Gold-Partikel aus den Kristalliten gebrannt haben.

8.6 Abschätzung des Energieverlustes der Laserpulse bei Bestrahlung durch eine 1 cm Küvette mit Komposit-Partikeln

Da bei der UV-Vis Untersuchung eine starke Streuung des sichtbaren Lichts an den in Methanol gelösten Komposit und ZIF-8 Partikeln festgestellt werden konnte, wurden die Proben der Au@ZIF Partikel auch im Laseraufbau auf ihre Durchlässigkeit für die Nanosekunden-Laserpulse untersucht. Dazu wurde bei der Bestrahlung identisch präparierter Proben der Au@ZIF Partikel mit wenigen

Gold-Kernen die Energie der Laserpulse nach Durchgang durch die Partikelprobe mit der Energie bei gleichen Lasereinstellungen (Filter und Spannung der Blitzlichtlampe) ohne Probe verglichen. Die Auftragung der dabei erhaltenen Daten ist in Abb. 8.8 dargestellt. Die gemessene Energie der Pulse ohne Probe steigt direkt linear mit der erwarteten Energie der Pulse an (schwarze Gerade). Wird dagegen die Energie der Pulse an gleicher Stelle mit einer Partikelprobe im Strahlengang gemessen, ergeben sich durchgängig kleinere Werte (rote Gerade). Wird die Differenz der Energiewerte zwischen den Messungen mit und ohne Probe im Strahlengang ermittelt, ergibt sich ein prozentualer Unterschied von 55-65% bei jeder eingestellten Energie der Pulse beziehungsweise Energiedichte. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich mit der erhöhten Streuung auch die absorbierte Energiemenge pro Partikel ändert, ist es wahrscheinlich, dass die Partikel und insbesondere deren heizbare Goldkerne während der Bestrahlung nicht jedes Mal mit exakt der gleichen Energie getroffen werden und sich dementsprechend auch abweichende Temperaturverteilungen um die Partikel ergeben können. Dies ist ein erster wichtiger bei der Auswertung der Experimente zu beachtender Faktor, der die Genauigkeit der Bestimmung der Wärmemenge und Temperatur an den Gold-Kernen bei einer gegebenen Energiedichte erheblich beeinflussen kann. Bei einer Abweichung von bis zu 60% der Energie zu kleineren Werten, kann es zu einer Unterschätzung der Höhe der Temperatur beziehungsweise der Wärmemenge kommen.

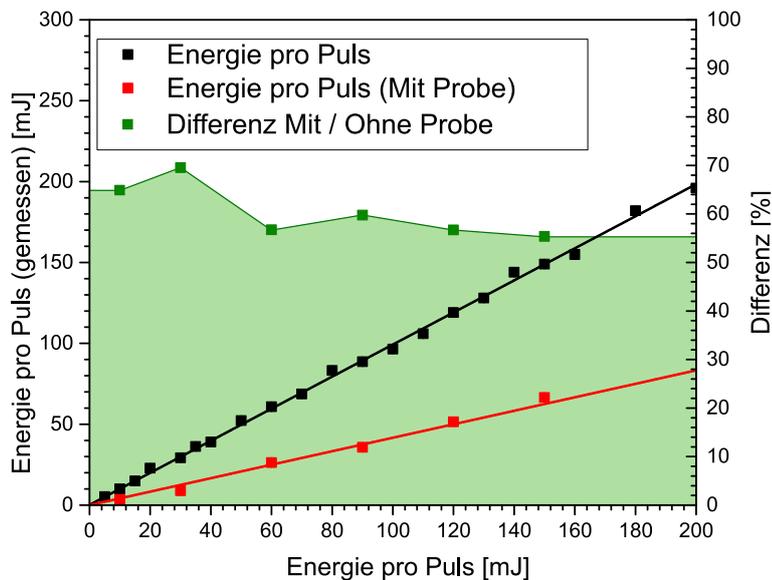


Abbildung 8.8: Auftragung der erwarteten und gemessenen Energie der Laserpulse am Energie-Meter des Laseraufbaus. Die Energie pro Puls steigt direkt proportional an und zeigt keine Abweichungen. Wird eine Küvette mit einer Probe der Au@ZIF Partikel in den Strahlengang eingebracht, ergibt sich eine konstant bei 60% bleibende Verringerung der am Energie-Meter ankommenden Energie der Pulse. (Adaptiert aus [110])

Um diese Variation der auf die Partikel treffenden Energie auszugleichen, ist es einerseits nötig, die Probe bei der Bestrahlung sehr gut zu durchmischen, damit die Partikel gleichmäßig verteilt sind und sich nicht bei jedem Puls an der gleichen Position befinden. Zusätzlich hilft hier auch eine hohe Anzahl an Pulsen für ein Bestrahlungsexperiment, da dadurch gewährleistet wird, dass wirklich jedes Partikel mindestens einmal getroffen wird. Es hätten auch zusätzlich sehr schmale Küvetten für die Bestrahlungsexperimente verwendet werden können, um die Abnahme der Energie über die Dicke der Küvette hinweg zu umgehen. Da aber für die meisten Analysemethoden eine größere Menge an Partikellösung benötigt wurde und die Durchmischung nicht mithilfe eines Rührfisches verbessert werden konnte, wurden die üblichen Küvetten mit 1 cm Durchmesser und 3 mL Fassungsvermögen verwendet.

8.7 Abschätzung der Temperaturprofile: Annahme von 750 K am Kavitätenrand

Neben der Abschätzung der Temperatur an der Partikeloberfläche und der Temperaturprofile auf Grundlage der FOURIER-Gleichung und der Randbedingung, dass die Temperatur in weiter Entfernung von der Partikeloberfläche auf die Umgebungstemperatur von 293 K abgesunken sein soll, wurden weitere Berechnungen angestellt, die auf einer anderen Randbedingung beruhen. Diese setzt die Temperatur am Rand der bei einer bestimmten Energiedichte entstehenden Kavitäten auf die Zersetzungstemperatur von 750 K fest. Die sich daraus ergebenden Temperaturen an der Partikeloberfläche sind in Abb. 8.9 aufgetragen und die dazugehörigen Temperaturprofile in Abb. 8.10 dargestellt.

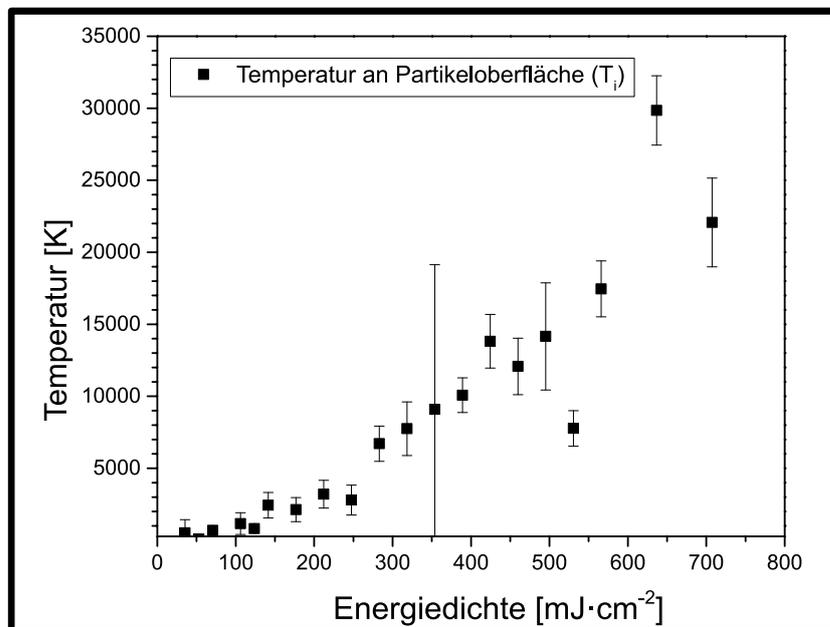


Abbildung 8.9: Die anhand des Modells auf Grundlage der FOURIER-Gleichung ermittelten Temperaturen nehmen schnell mit ansteigender Energiedichte zu und erreichen sehr hohe Werte, die weit über die Schmelz- und Siedetemperatur des Goldes und sogar über die Plasma-Bildungstemperatur von 10.000 Kelvin gehen.

Generell wird bei der Annahme von 750 K am Kavitätenrand bei kleineren Entfernungen die Umgebungstemperatur (293 K) erreicht als bei der Festsetzung der Umgebungstemperatur durch eine Randbedingung (A). Ähnliches ist auch für das Erreichen der Zersetzungstemperatur der ZIF-Matrix (B) erkennbar. Hier steigen die Werte im Bereich zwischen $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei der Randbedingung von 293 K in der Umgebung stark an und liegen ab diesem Energiedichtebereich über den Werten, die bei Anwendung der anderen Randbedingung erhalten werden. Die in (C) dargestellten Temperaturen an der Partikeloberfläche, die aus der Anwendung der beiden Randbedingungen erhalten werden, ähneln sich bis zu einer Energiedichte von etwa $250 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

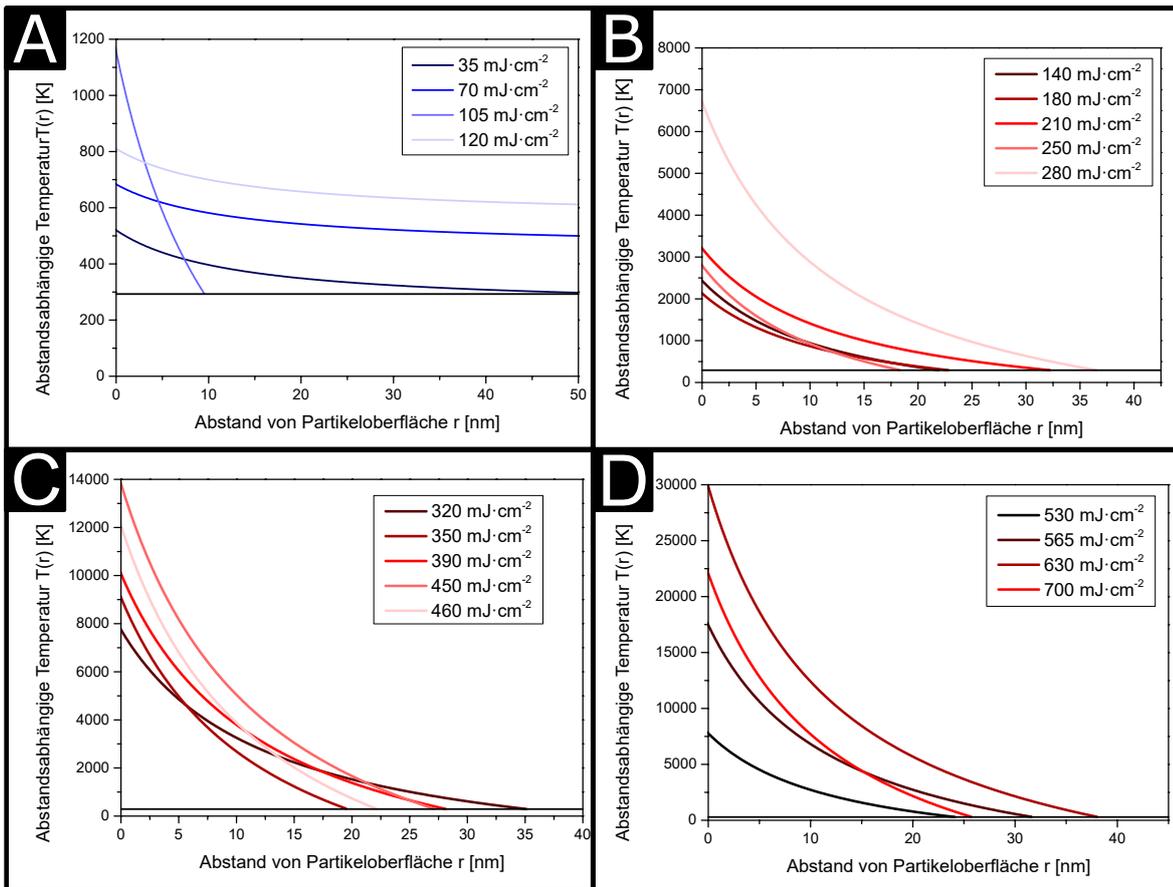


Abbildung 8.10: (A-D): Anhand der umgestellten FOURIER-Gleichung und der Randbedingung von 750 K am Kavitätenrand ermittelte Temperaturprofile. Die Profile laufen nicht gegen die Umgebungstemperatur als Grenzwert, aber die Temperaturen fallen auch bei hohen Energiedichten innerhalb von 50-100 nm schnell von mehreren zehntausend Kelvin auf einen Wert nahe der Umgebungstemperatur ab. Es zeigt sich keine kontinuierliche Zunahme der Temperaturen in den Temperaturprofilen mit steigender Energiedichte. Diskontinuierliche Sprünge zu deutlich höheren oder niedrigeren Temperaturen als erwartet werden durch bereits vorhandene kleinere statistische Abweichungen in den Volumina der Kavitäten, welche die Grundlage zu deren Berechnung bilden, deutlich sichtbar.

Bei höheren Energiedichten wird die Differenz der erhaltenen Werte mit zunehmender Energiedichte kontinuierlich größer. Dabei liegen die anhand der Randbedingung für 293 K erhaltenen Werte immer über denen der anderen Randbedingung. Die Temperaturen, die bei Anwendung der Randbedingung von 293 K in der Umgebung an den Kavitätenrändern gelten, steigen ab einer Energiedichte von $150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf Werte, die deutlich über 750 K liegen. Diese wesentlich höheren Temperaturen bei diesen Abständen von der Partikeloberfläche implizieren die Bildung von wesentlich größeren Kavitäten oder eine Diskrepanz zwischen dem realen System und der Beschreibung durch das hier noch sehr einfach gehaltene theoretische Modell auf Grundlage der FOURIER-Gleichung.

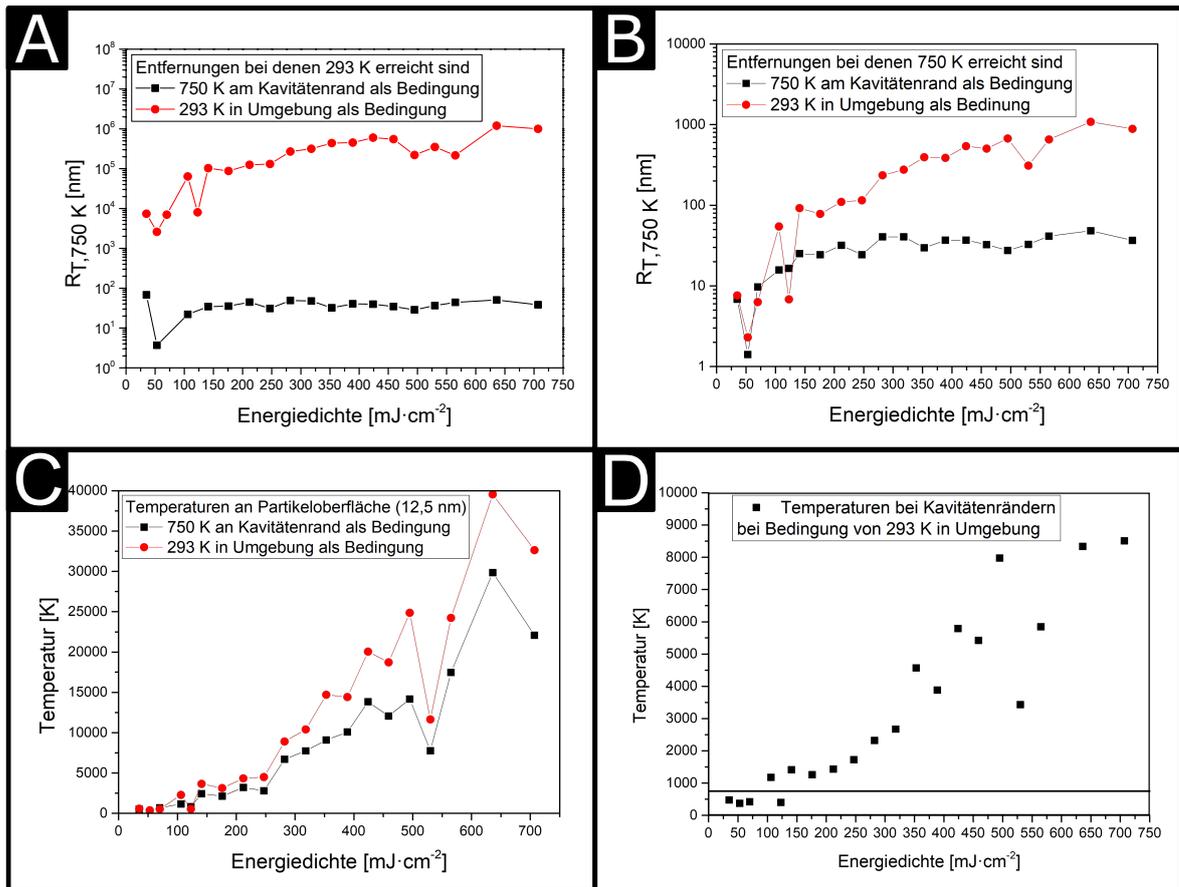


Abbildung 8.11: (A-D): Vergleiche der bei der Abschätzung der Temperaturprofile bei Verwendung zweier unterschiedlicher Randbedingungen erhaltenen Ergebnisse. Die Umgebungs-temperatur wird bei 293 K in der Umgebung als Randbedingung schneller bei kleineren Abständen erreicht (A). Die Zersetzungstemperatur folgt einer ähnlichen Tendenz (B). Die Temperaturen an der Partikeloberfläche steigen mit zunehmender Energiedichte unterschiedlich stark an und fallen bei 293 K in der Umgebung als Randbedingung generell höher aus (C), was auch in (D) erkennbar ist.

8.8 Einkapselung und Bestrahlung von Kupferselenid, Kupfersulfid und Gold-Kupfer-sulfid Partikeln

Um die Anwendung der Methode zur indirekten Beobachtung der laserinduzierten Heizeffekte auf weitere Materialien und insbesondere auch auf eine weitere Laserwellenlänge zu erweitern, wurden ebenfalls Versuche unternommen, dem Au@ZIF System ähnliche Komposit-Partikel mit plasmonischen Materialien herzustellen, die anstatt im Bereich von 532 nm im nahen Infrarot-Bereich bei etwa 1000 nm aktiv heizbar sind. Ein System mit optischer Aktivität in diesem Wellenlängenbereich zu untersuchen, könnte hilfreiche neue Erkenntnisse in Bezug auf mögliche Anwendungen solcher Systeme im medizinischen Bereich zur thermischen Zersetzung von bösartigem Tumorgewebe liefern.^[160,161] Außerdem ist es möglich, dass sich die Intensität der Heizprozesse bei Verwendung anderer plasmonischer Materialien und anderen Anregungswellenlängen vollständig anders ausprägt und abhängig von der Energiedichte der Laserpulse höhere oder niedrigere Temperaturen an der Partikeloberfläche erreicht werden. Ebenso kann die Geschwindigkeit der Heiz- und Abkühlungsprozesse mit dem Material variieren und es können breitere oder noch schmalere Temperaturprofile dabei entstehen.

Kupferselenid@ZIF-Partikel Innerhalb der Arbeitsgruppe wurde bereits in Bezug auf die Einkapselung von im NIR-Bereich aktiven plasmonischen Partikeln in ZIF-8 Kristallite Vorarbeit geleistet.^[68] Daher wurde zunächst versucht, diese anhand der Synthese von Kupferselenid Partikeln,

eingekapselt in ZIF-8 Kristalliten ($\text{Cu}_{2-x}\text{Se}@ZIF$), zu reproduzieren. Dazu wurden die Kupferselenid Partikel der in der Literatur beschriebenen Synthese folgend hergestellt (siehe 4.1.1, Synthese von Kupferselenid-Partikeln). Das UV-Vis Spektrum und die TEM-Aufnahmen der so erhaltenen Partikel sind in Abb. 8.12A und B dargestellt. Am UV-Vis Spektrum ist die optische Aktivität der Partikel anhand der im Bereich um 600 bis 1200 nm auftretenden Plasmonenbande des Cu_{2-x}Se -Materials erkennbar. Auf den TEM-Aufnahmen erscheinen die Partikel in quasi-sphärischer Form mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 10 nm. Der Synthese folgend wurden die Partikel als nächstes mit dem Polymer PVP beschichtet, wie es auch für die eingekapselten Gold-Partikel getan wurde. Hier weicht die Synthesevorschrift für die Cu_{2-x}Se -Partikel deutlich von der für die Gold-Partikel ab. Die Reaktionszeit des Polymers mit der Oberfläche der Cu_{2-x}Se -Partikel ist scheinbar sehr viel länger als die für die Gold-Partikel. Die Cu_{2-x}Se -Partikel müssen laut der Synthesevorschrift mehrere Tage mit der PVP-Lösung gerührt werden, wobei bei den Gold-Partikeln lediglich 24 Stunden und weniger ausreichen, um vollständig beschichtete Partikel zu erhalten. So kann es aufgrund des gelingenden Aufwachsens des ZIF-8 vermutet werden. Der Bedeckungsgrad wurde jedoch nicht analytisch bestimmt. Ein UV-Vis Spektrum der Cu_{2-x}Se -Partikel nach der Beschichtungsprozedur ist in Abb. 8.12A aufgetragen. Die Plasmonenbande ist in diesem Spektrum im Vergleich zu dem der unbeschichteten Partikel stark bathochrom verschoben und hat deutlich an Intensität verloren. Dies lässt sich einerseits durch die durch das Polymer veränderte dielektrische Umgebung an der Oberfläche der Partikel erklären, welche eine stärkere Dämpfung der Plasmonenoszillation hervorruft. Andererseits ist es bei dem Material auch möglich, dass sich die Zusammensetzung der Cu_{2-x}Se -Phase innerhalb der Zeit des Beschichtungsprozesses durch äußere Einflüsse verändert hat. Dem wurde versucht entgegenzuwirken, indem dieser Schritt der Synthese innerhalb einer Glovebox unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt wurde.

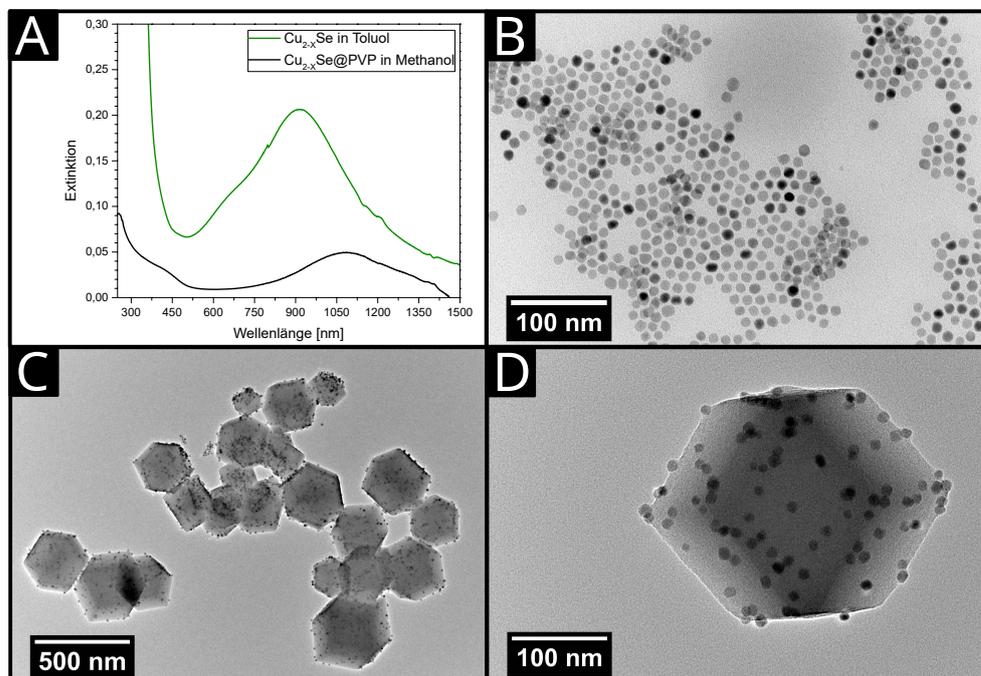


Abbildung 8.12: (A): UV-Vis Spektren der Kupferselenid Partikel. Die Plasmonenresonanz ist nach der Beschichtung mit PVP und Überführung in Methanol stark verschoben und hat an Intensität verloren. (B): TEM-Aufnahmen der Kupferselenid-Partikel nach der Beschichtung mit PVP. Die Partikel liegen getrennt mit scharfer Größenverteilung bei ca. 5nm vor. (C und D): TEM-Aufnahmen der Komposit-Partikel. Die Kupferselenid-Partikel liegen nur auf der Oberfläche der ZIF-8 Kristallite vor.

Werden die mit PVP beschichteten Cu_{2-x}Se -Partikel zur Synthese der $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}@ZIF$ Komposit-Partikel verwendet, ergeben sich die in den TEM-Aufnahmen in Abb. 8.12C und D zu sehenden Par-

tikel. Es sind die für die ZIF-8 Struktur charakteristischen Kristallite mit rhombendodekaedrischer Form erkennbar. Auch die Cu_{2-x}Se -Partikel sind nach der Synthese der Kristallite noch vorhanden und haben ihre Morphologie und Größe nicht verändert. Allerdings hat es den Anschein, dass die meisten der Cu_{2-x}Se -Partikel lediglich auf der Oberfläche der ZIF-Kristallite anhaften und sich nicht in deren Raum-Mitte, vollständig eingekapselt, befinden. Die hohe Anzahl und ungleichmäßige Verteilung der Cu_{2-x}Se -Partikel an der Oberfläche der ZIF-Kristallite macht diese Komposit-Partikel ungeeignet für sinnvolle Bestrahlungsexperimente. Einerseits ergibt sich aus der Anzahl und Verteilung der heizbaren Cu_{2-x}Se -Partikel ähnlich wie bei den ersten Versuchen mit dem Au@ZIF System das Problem, dass sich die entstehenden Temperaturprofile beim Heizen überlagern würden und eine Interpretation ungemein erschweren würden. Dazu kommt, dass die lediglich an der Oberfläche der Kristallite befindlichen Partikel wahrscheinlich ein anderes Abkühlungsverhalten zeigen, als wenn sie sich komplett eingekapselt innerhalb der ZIF-Matrix befinden würden. Da mit der Synthese für diese Komposit-Partikel zunächst keine für die Bestrahlungsexperimente idealen Partikel erhalten werden konnten, wurden Synthesen mit einem weiteren NIR-aktiven plasmonischen Material (Kupfersulfid) untersucht.

Kupfersulfid@ZIF-Partikel Um das bei der Synthese der Cu_{2-x}Se @ZIF-Partikel auftretende Problem der nur an der Oberfläche der ZIF-Kristallite lokalisierten plasmonisch heizbaren Partikel zu lösen und andererseits um Komposit-Partikel zu erhalten, die den Au@ZIF Partikeln in Bezug auf die Größe der heizbaren Kerne ähneln, wurden Kupfersulfid Partikel hergestellt und analog zu den Cu_{2-x}Se -Partikeln in weiteren Syntheseschritten mit PVP beschichtet und mit der ZIF-8 Struktur kombiniert (siehe 4.1.2, Synthese von Covellit $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ Partikeln). Die UV-Vis Spektren und TEM-Aufnahmen der dabei erhaltenen Partikel und Komposit-Systeme sind in Abbildung Abb. 8.13 dargestellt. Die nach der verwendeten Literatursynthese erhaltenen $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikel (TEM-Aufnahme als eingesetzte Abbildung in (C)) ähneln in ihrer Morphologie und Größe (etwa 10 nm) den Cu_{2-x}Se -Partikeln des vorangehenden Abschnitts. Es zeigt sich auch hier, dass die $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikel dieser Größe selbst nach der mehrtägigen Beschichtungsprozedur mit PVP anscheinend dazu neigen, sich lediglich an der Oberfläche der ZIF-8 Kristallite festzusetzen (C und D). Allerdings ist eine Unterscheidung anhand der vorliegenden TEM-Aufnahmen diesbezüglich nicht ganz eindeutig. Es ist auch möglich, dass die Kern-Partikel gleichmäßig über Volumen und Oberfläche der Kristallite verteilt sind. Dann müssten jedoch eindeutigere Kontrastabstufungen in der Darstellung der Kern-Partikel erkennbar sein, was nicht eindeutig der Fall ist. Der Grund für die anscheinend bevorzugte Verteilung der Partikel auf der Oberfläche der Kristallite könnte hier ebenfalls eine zu geringe Menge von PVP auf der Partikeloberfläche sein, wodurch eine genügend hohe Affinität der ZIF-8 Komponenten zur Oberfläche nicht gegeben ist und die Kristallisation der Struktur nicht so stattfindet, dass die Partikel letztendlich komplett eingekapselt vorliegen.

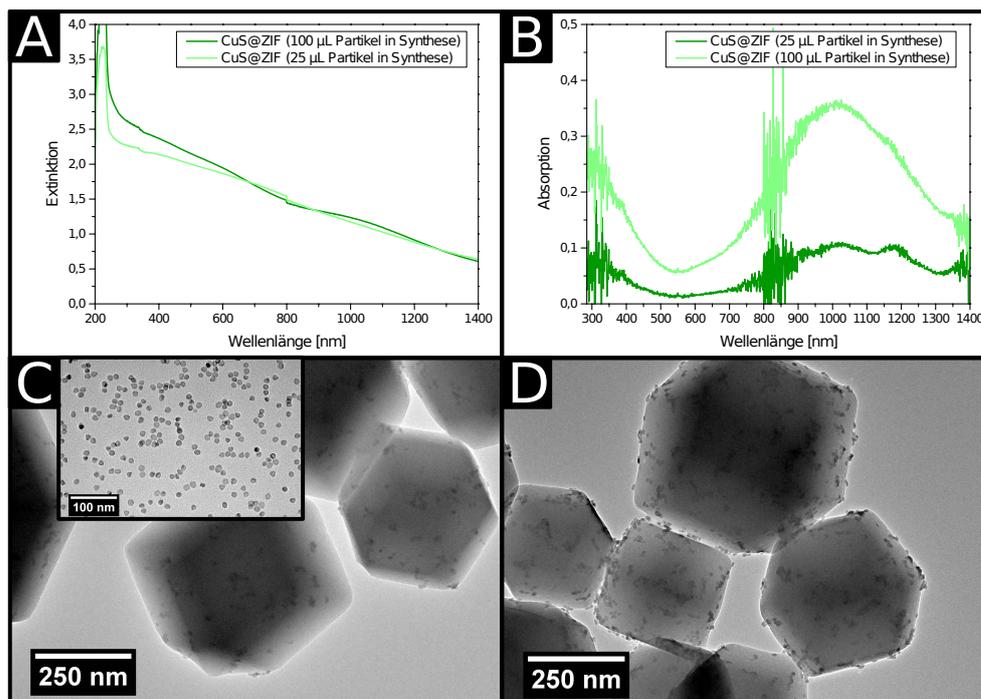


Abbildung 8.13: (A:) Extinktionsspektren der $\text{Cu}_{1.1}\text{S}@ZIF$ Komposit-Partikel mit unterschiedlichen Mengen an $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikel in der Synthese. Die Plasmonenbande ist bei etwa 1000 nm neben der Streuung der Partikel schwach erkennbar. In den Absorptionsspektren der gleichen Partikelproben (B) ist die Absorption des Kupfersulfids eindeutig bei 1050 nm ausgeprägt. (C:) TEM-Aufnahmen der $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikel (eingesetzte Abbildung) und der Komposit-Partikel mit wenig $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikel in der Synthese. (D:) Komposit-Partikel mit größerer Menge an $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln als heizbare Kerne. Beide Synthesen haben ZIF-8 Kristallite mit $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln auf der Oberfläche ergeben.

Die von den hergestellten $\text{Cu}_{1.1}\text{S}@ZIF$ Komposit-Partikeln aufgenommenen UV-Vis Spektren zeigen, dass die Proben der Partikel analog zu den Gold enthaltenen Komposit-Partikeln ebenfalls aufgrund der sehr (100-300 nm) groß ausfallenden ZIF-8 Kristallite stark streuen. Daher ist die Plasmonenbande der $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Kerne in den Proben der Komposit-Partikel nur sehr schwach zu erkennen. Durch eine Variation der Menge an eingesetzten $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln als Kerne bei der Synthese der Kristallite lässt sich jedoch auch die Änderung der Intensität der durch die Streuung hindurch sichtbaren Bande der Plasmonenresonanz im Bereich von 900-1200 nm erkennen (Abb. 8.13A) und kann damit eindeutig den $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Kernen zugeordnet werden. Die Änderung der Menge an $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Kernen macht sich auch auf den entsprechenden TEM-Aufnahmen bemerkbar. Es finden sich weniger $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikel auf den Kristalliten, wenn in der Synthese auch weniger eingesetzt wurden (C: geringere Menge an $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln, D: größere Menge an $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln).

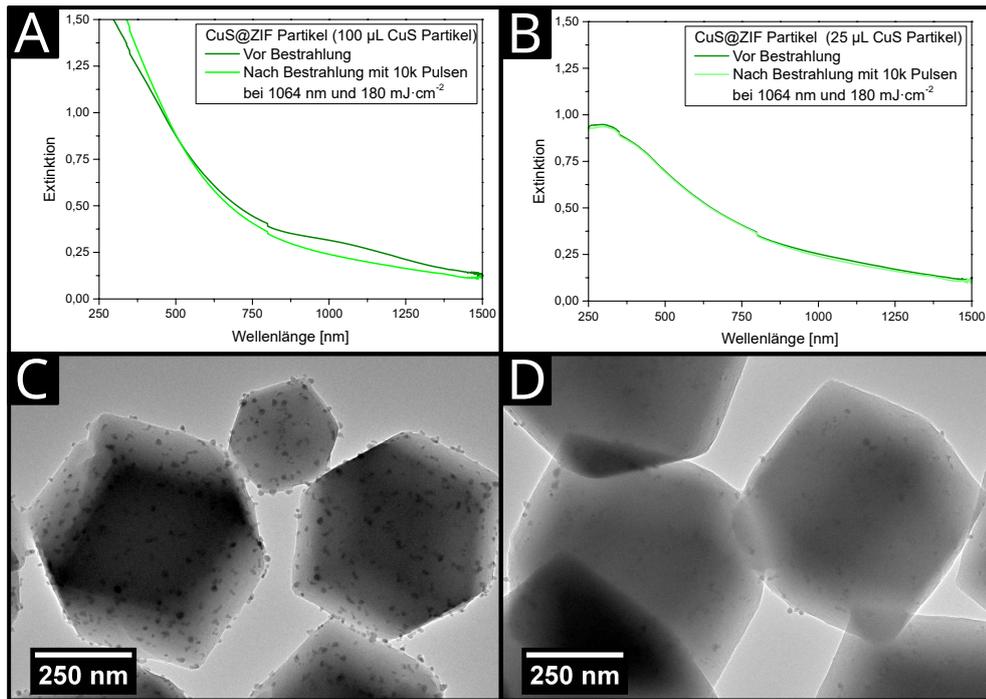


Abbildung 8.14: (A und B:) In den Extinktionsspektren der mit 10k Pulsen bei $180 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlten Komposit-Partikel nimmt die Extinktion der $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Komponente bei 1000 nm ab. Die TEM-Aufnahmen der Partikel nach der Bestrahlung (C und D) zeigen, dass sich die $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel weiterhin auf der Oberfläche der ZIF-8 Kristallite befinden.

Die Bande der Plasmonenresonanz ist schließlich eindeutig erkennbar, wenn die Spektren der Partikel im Absorptions-Modus aufgenommen werden (Abb. 8.13B) und liegt in einem passenden Bereich, um mit Laserpulsen einer Wellenlänge von 1064 nm zu interagieren. Bei dieser Interaktion sollten erwartungsgemäß die angeregten $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel ähnlich wie die Gold-Partikel im Au@ZIF -System aufgeheizt werden und abhängig von der Laser-Energiedichte eine gewisse Menge an Material in ihrer Umgebung thermisch zersetzen. Um dieser Vermutung experimentell nachzugehen, wurden $\text{Cu}_{1,1}\text{S@ZIF}$ -Partikel mit unterschiedlichen Mengen an $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Kernen analog zu den Au@ZIF -Partikeln mit 10.000, fünf Nanosekunden andauernden, Laserpulsen mit einer Wellenlänge von 1064 nm bei einer Energiedichte von $180 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestrahlt. Dabei wurden vor und nach der Bestrahlung UV-Vis Spektren der Proben aufgenommen. Diese Extinktionsspektren lassen bei geringer Kern-Anzahl die Plasmonenbande der $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel kaum erkennen und dementsprechend ist nach der Bestrahlung auch kein Unterschied sichtbar (Abb. 8.14B). Liegen jedoch mehr Kerne in der Probe vor, ist die Bande trotz der starken Streuung der Komposit-Partikel im Bereich um 1000 nm vor der Bestrahlung sichtbar. Nach der Bestrahlung ist hier die Intensität der Bande stark vermindert und kaum noch erkennbar. Diese Änderung des Spektrums durch den Einfluss der Laserstrahlung lässt nach Betrachtung der Auswirkungen auf die Gold-Partikel des Au@ZIF Systems vermuten, dass die $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel ähnlich wie diese geschmolzen wurden und ihre Morphologie verändert haben und bei dieser Energiedichte in kleinere Partikel fragmentiert sind (vgl. Abb. 5.66). Werden jedoch die nach der Bestrahlung dieser Partikel erhaltenen TEM-Aufnahmen betrachtet (Abb. 8.14C und D), ergibt sich ein erheblich abweichendes Bild. Im Gegensatz zu den bestrahlten Gold enthaltenden Komposit-Partikeln liegen die bestrahlten Kupfersulfid enthaltenden Partikel nahezu unverändert vor. Es sind auf den TEM-Aufnahmen keine Kavitäten oder sonstige Formveränderungen der ZIF-8 Kristallite zu finden. Auch die Kupfersulfid-Partikel selbst weisen keine klaren Unterschiede in Morphologie und Größe auf. Bei manchen Partikeln scheint es so, als könnten sie durch einen möglichen Schmelzprozess von quasi-sphärischer Form zu vollständig runden Partikeln umgewandelt worden sein. Auch lassen sich auf den TEM-Aufnahmen der bestrahlten Partikel keine durch etwaige Heizprozesse von den Kristalliten

abgefallene, alleine in der Lösung vorliegende $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel finden. Diese erheblichen Unterschiede in den Auswirkungen der Laserstrahlung auf die beiden Partikelsysteme können eine Vielzahl an unterschiedlichen Gründen haben. Einer der wahrscheinlichsten Gründe für die beim $\text{Cu}_{1,1}\text{S}@ZIF$ System ausbleibende Zersetzung der ZIF-8 Struktur ist die ausschließliche Ansammlung der $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel an der Oberfläche der Kristallite. Durch die nur teilweise gegebene direkte Verknüpfung der Partikeloberfläche mit der ZIF-Matrix kann sich eine Abstrahlung der entstehenden Wärmemenge, die bevorzugt über das Lösemittel um die Partikel herum stattfindet, ergeben haben. Da das Lösemittel Methanol eine leicht höhere Wärmeleitfähigkeit ($0,200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) als die ZIF-Matrix ($0,156 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) aufweist, ist es sehr plausibel, dass der Großteil der Wärmemenge so an das Lösemittel abgegeben und die Matrix nicht genug erwärmt wurde, um zersetzt zu werden. Anderenfalls können diese Beobachtungen auch Indizien dafür sein, dass das $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Material bei gleicher Energiedichte nur sehr viel geringere Temperaturen erreicht als Gold oder dass die Energie der Laserpulse bei einer Wellenlänge von 1064 nm in sehr viel geringerem Maße in thermische Energie von den $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikeln umgewandelt wird. Auch ist es möglich, dass hier die Größe der Partikel eine wichtige Rolle spielt und die Partikel zu klein sind, um hohe Temperaturen und breitere Temperaturprofile aufzubauen, da sie die Wärmemenge über ihre im Verhältnis zum Volumen sehr große Oberfläche zu schnell abgeben.

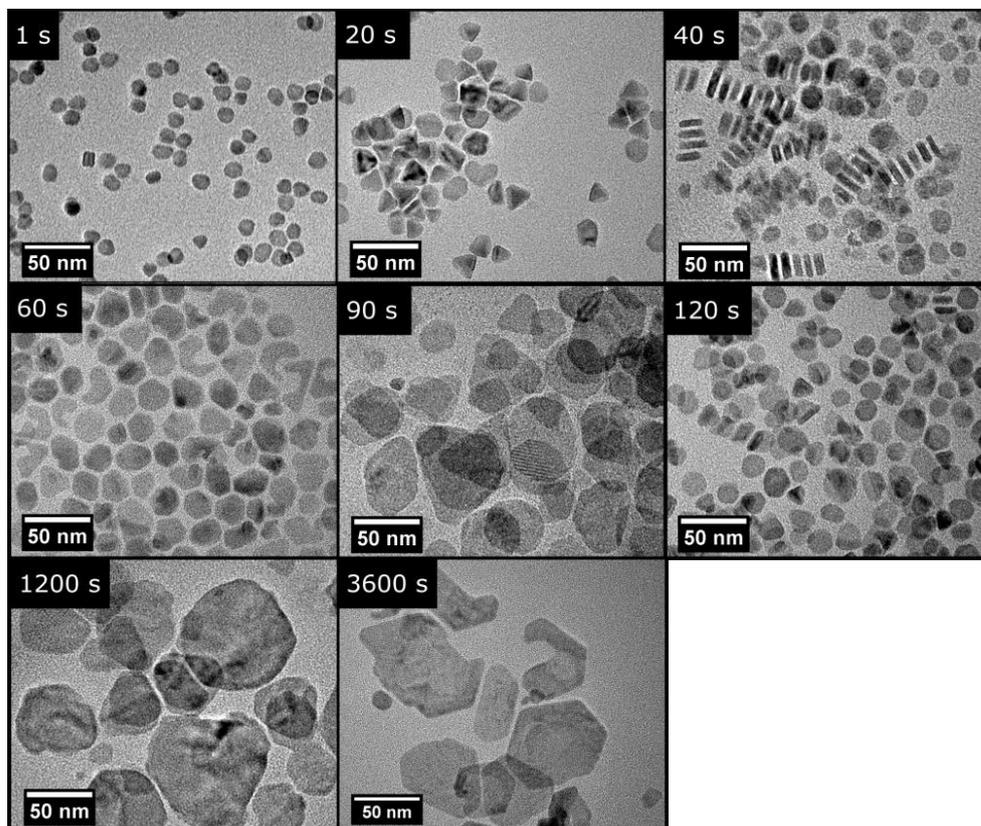


Abbildung 8.15: TEM-Aufnahmen der mit unterschiedlichen Injektionsdauern synthetisierten $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel. Die Partikel wachsen mit steigender Injektionsdauer anisotrop und bilden immer größere häufig dreieckige oder hexagonale Plättchen. Bei manchen Proben lässt sich eine Stapelung der Partikel entlang ihrer Querachse (Stacking) beobachten.

Daher wurden weitere Synthesen der $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel durchgeführt, bei denen die Dauer der Zugabe an Schwefel während der Partikelsynthese variiert wurde, um die resultierende Partikelgröße zu beeinflussen. TEM-Aufnahmen nach Synthesen mit unterschiedlichen Schwefel-Injektionsraten sind in Abb. 8.15 dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, dass sich mit der Verlängerung der Dauer der Schwefel-Zugabe von einer Sekunde (sofortige Zugabe) auf über 3600 Sekunden (Zugabe mit Spritzenpumpe) die Morphologie und Größe der erhaltenen Partikel deutlich verändert. Während die Partikel bei

sehr kurzen Injektionszeiten noch quasi-sphärisch vorliegen, bilden sich bei längeren Injektionsdauern immer größer werdende Plättchen in meist hexagonaler oder dreieckiger Form aus. Die Zunahme der mittleren Partikelgröße lässt sich anhand der Auswertung der TEM-Aufnahmen und an DLS-Messungen der Partikelproben bestätigen (siehe Abb. 8.16A und B). Beide Messmethoden geben eine kontinuierlich steigende Partikelgröße an, wobei die durch DLS-Messungen erhaltenen Partikelgrößen ab etwa 60 nm beginnen, voneinander abzuweichen. Die Werte der DLS-Messungen fallen hier generell größer aus als die der TEM-Auswertungen. Dies weist darauf hin, dass die größeren Partikel wahrscheinlich eher dazu neigen, größere Agglomerate in Lösung zu bilden. Da der Anteil an Grundfläche im Vergleich zur Kantenfläche mit der Plättchengröße zunimmt, ist es möglich, dass die Partikel mit größerer Grundfläche aufgrund einer geringeren Bedeckung mit Ligandmolekülen schlechter stabilisiert sind. Dass die Partikel generell dazu neigen, anhand der Grundflächen zu interagieren, zeigt sich anhand einiger TEM-Bilder von Partikelproben, die mit einer Injektionszeit von etwa 40 Sekunden erhalten wurden. Hier sind Stapel von aneinanderheftenden Partikeln zu erkennen (Stacking). Bei noch größeren Partikeln ist dieses Verhalten allerdings nicht weiter in hohem Maße beobachtbar.

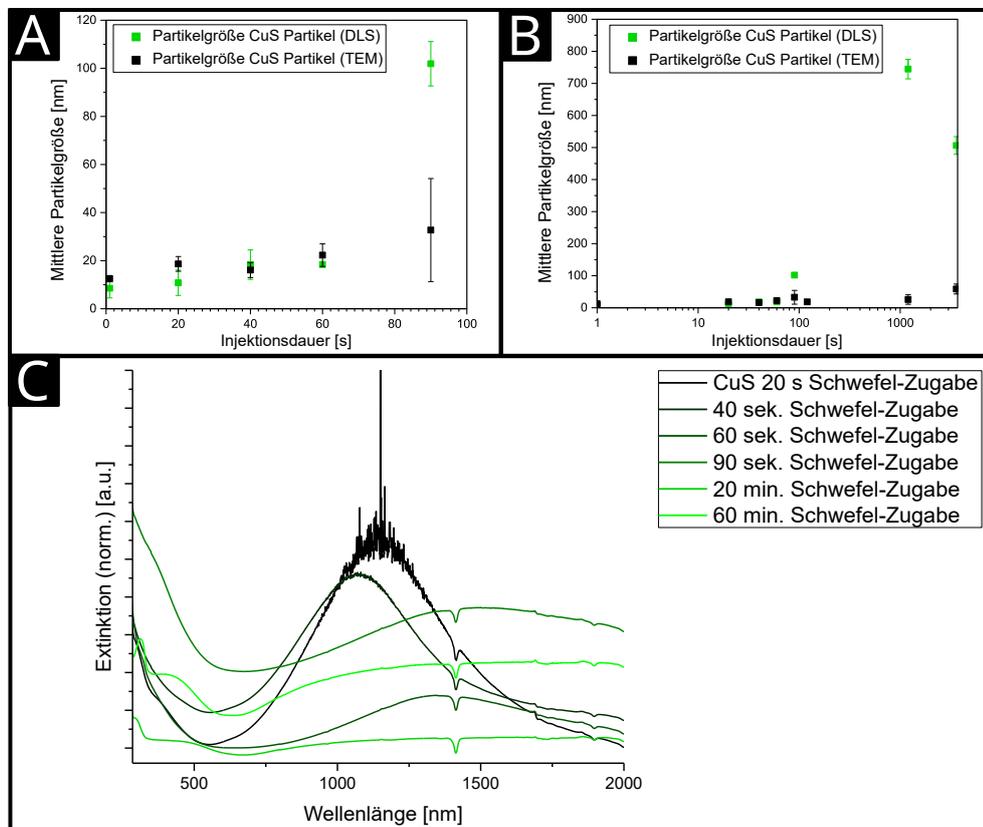


Abbildung 8.16: (A und B:) Mittlere Partikelgrößen (TEM und DLS-Werte) von $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln nach Synthesen unterschiedlich langer Schwefel-Zugabe. Eine längere Injektionsdauer führt zu größeren $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln. Der Größe der Partikel entsprechend verschiebt sich die Plasmonenresonanz zu größeren Wellenlängen.

Werden die UV-Vis Spektren dieser unterschiedlich großen $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Plättchen (Abb. 8.18C) betrachtet, zeigt sich, dass die Variation der Größe der Plättchen sich auch auf deren Plasmonenresonanz auswirkt. Steigt die Plättchengröße mit zunehmender Injektionsdauer des Schwefels an, verschiebt sich die bei den sehr kleinen Partikeln bei etwa 1100 nm liegende Bande der Plasmonenresonanz immer stärker bathochrom, bis sie einen Bereich von 1500 nm bis 2000 nm erreicht hat. Dabei nimmt allerdings die Breite der Bande stark zu und die Intensität vermindert sich zusätzlich. Dabei kann die Zunahme der Breite mit der Zunahme der Breite der Partikelgrößenverteilung in Zusammenhang gebracht werden. Entsprechend lässt sich die abnehmende Intensität mit der abnehmenden Partikelanzahl in den Proben

begründen, zusätzlich kann auch eine mit der Partikelgröße zunehmende Dämpfung der Plasmonenoszillation hier zur Intensitätsabnahme beitragen. Um letztendlich Komposit-Partikel zu erhalten, die in ihrer Morphologie den Partikeln des Au@ZIF Systems ähnlich sind, wurden die $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel, die eine ähnliche mittlere Partikelgröße wie die verwendeten Gold-Partikel von etwa 20 nm aufweisen, ausgewählt und die weiteren Syntheseschritte (Beschichtung mit PVP und Wachstum der ZIF-8 Kristallite) mit diesen Partikeln durchgeführt. TEM-Bilder der so erhaltenen $\text{Cu}_{1,1}\text{S}@ZIF$ Komposit-Partikel sind in Abb. 8.17 dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich die $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikel bei Verwendung der etwas größeren Kerne zu einem größeren Anteil komplett eingekapselt in den ZIF-8 Kristalliten befinden, jedoch meistens in Agglomeraten eingeschlossen wurden und sich nicht wie bei den Au@ZIF Partikeln voneinander getrennt in der Mitte der Kristallite befinden. Da aufgrund dieser Morphologie der Partikel und der sich damit ergebenden Probleme in Bezug auf die Interpretation der sich vermutlich ausbildenden Temperaturverteilungen diese noch nicht als geeignet angesehen wurden, wurden diese bislang auch noch nicht anhand von Bestrahlungsexperimenten weiter untersucht.

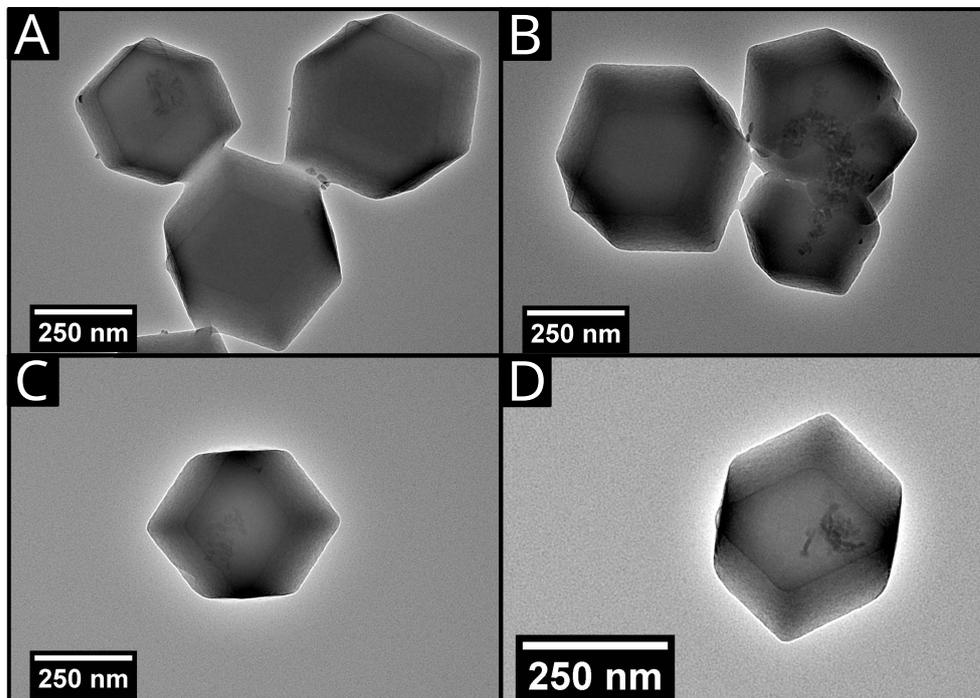


Abbildung 8.17: (A-D): TEM-Aufnahmen von $\text{Cu}_{1,1}\text{S}@ZIF$ Komposit-Partikeln mit 20 nm großen $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Kernen. Die $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Kerne sind nur zu Anteilen innerhalb der ZIF-8 Kristallite zu finden und liegen meistens agglomeriert vor. Die Partikel entsprechen aber noch nicht den idealen Bedingungen für sinnvolle Bestrahlungsexperimente.

Neben der Einkapselung von einkomponentigen $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ -Partikeln in die ZIF-8 Kristallite wurde weiterhin versucht, ein weiteres mehrkomponentiges Partikelsystem einzukapseln. Dazu wurden Hetero-Partikel aus den zwei unterschiedlichen plasmonischen Materialien Kupfersulfid und Gold mit dual-plasmonischen Eigenschaften ($\text{Au-Cu}_{1,1}\text{S}$ Partikel) ausgewählt. Diese konnten ebenfalls wie die bereits behandelten Partikel nach der Synthese mit PVP beschichtet werden und bei der Herstellung der ZIF-8 Kristallite in unterschiedlichen Konzentrationen der Synthese hinzugefügt werden. Die unterschiedlichen Konzentrationen an eingesetzten $\text{Au-Cu}_{1,1}\text{S}$ Partikeln als Kerne sind anhand der Extinktionsspektren der erhaltenen Proben (Abb. 8.18A) aufgrund der Streuung der ZIF-8 Kristallite kaum erkennbar, wie es für diese Art von Komposit-Partikeln charakteristisch ist. Im Extinktionsspektrum der reinen $\text{Au-Cu}_{1,1}\text{S}$ Partikel sind die Plasmonenbanden beider Materialien deutlich erkennbar. Die Bande der Gold-Komponente liegt hier bei etwa 530 nm und die der Kupfersulfid-Komponente lässt sich im Bereich zwischen 900 nm und 1300 nm erkennen. Werden die Absorptionsspektren der

Partikel aufgenommen (Abb. 8.18B), sind die unterschiedlichen Konzentrationen an $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln anhand der variierenden Intensitäten der Plasmonenbanden festzumachen, die nun klar bei jeder Partikelprobe trotz der streuenden Wirkung der ZIF-8 Kristallite zu erkennen sind. Bei Betrachtung der TEM-Aufnahmen der entsprechenden Komposit-Partikel (Abb. 8.18C und D) zeigt sich, dass hier die Kern-Partikel auch bei unterschiedlichen Konzentrationen in der ZIF-8 Synthese (C geringe Konzentration, D höhere Konzentration) dazu neigen, während des Kristallisationsprozesses agglomeriert vorzuliegen und dementsprechend ungleichmäßig in den resultierenden Kristalliten verteilt sind. Dafür ist ein Großteil der zu findenden Partikel vollständig in die Kristallite eingekapselt und hat seine ursprüngliche Form nicht verloren. Die Proben weisen anhand der TEM-Aufnahmen jedoch einen sehr hohen Anteil an Kristalliten auf, die gar keine Kern-Partikel enthalten. Ähnlich wie bei den erhaltenen Komposit-Partikeln des $\text{Cu}_{1.1}\text{S}@ZIF$ Systems konnten aufgrund der nicht optimalen Partikelmorphologie mit diesen Partikeln keine sinnvollen Bestrahlungsexperimente durchgeführt werden.

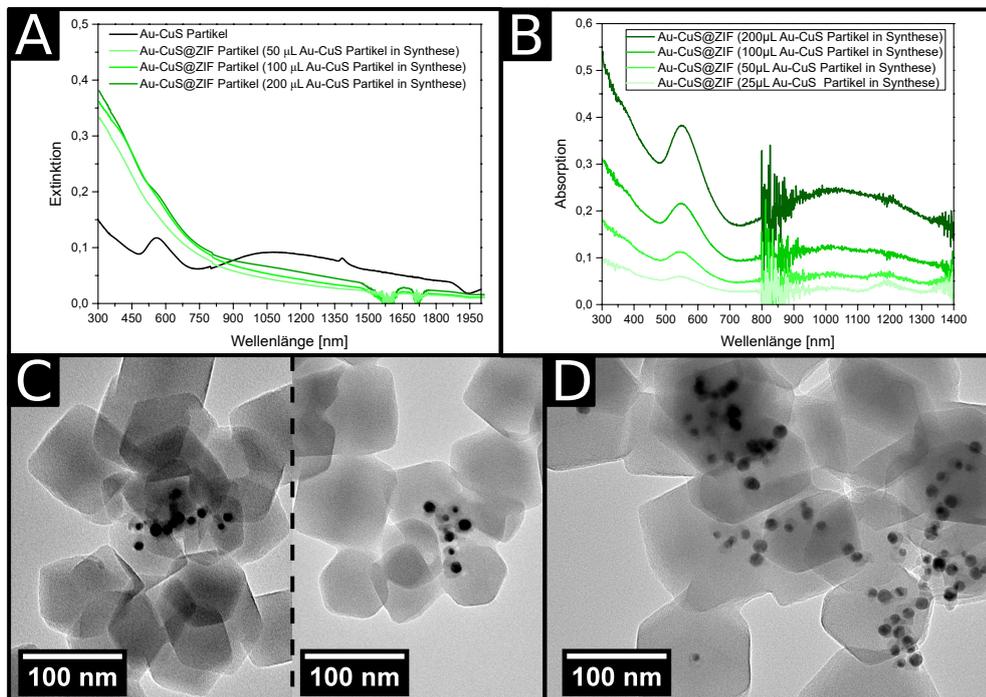


Abbildung 8.18: (A): Extinktions-Spektrum der $\text{Au-Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikel (schwarz) mit zwei plasmonischen Resonanzen (Gold: 532 nm; $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$: 1050 nm) und Spektren der $\text{Au-Cu}_{1.1}\text{S}@ZIF$ Komposit-Partikel. Die plasmonischen Features werden hier aufgrund der geringen Partikelkonzentration von der Streuung der ZIF-Kristallite überdeckt. (B): Absorptions-Spektren der $\text{Cu}_{1.1}\text{S}@ZIF$ Partikel mit unterschiedlichen Mengen an $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ -Partikeln in der Synthese der ZIF-8 Kristallite. Trotz der Streuung der ZIF-8 Kristallite sind hier beide Plasmonenresonanzen in von der $\text{Au-Cu}_{1.1}\text{S}$ Partikelmenge abhängiger Intensität deutlich sichtbar. (C und D): TEM-Aufnahmen der $\text{Au-Cu}_{1.1}\text{S}$ Partikel nach der Synthese der ZIF-8 Kristallite. Die Partikel liegen hauptsächlich vollständig in den Kristalliten eingekapselt vor, sind dabei aber agglomeriert und nur in einem sehr geringen Anteil der Kristallite zu finden.

Es konnte gezeigt werden, dass es generell möglich ist, Kupfersulfid-Partikel mit einer Plasmonenresonanz im NIR-Bereich und damit im für medizinische Anwendungen sinnvollen biologischen Fenster des Spektrums unter Erhaltung dieser Eigenschaft in ZIF-8 Kristallite einzukapseln. Zusätzlich wurde eine Synthesemethode angewendet, mit der sich die Morphologie und damit auch die plasmonischen Eigenschaften der Kupfersulfid-Partikel beeinflussen und einstellen lassen.

8.8.1 Berechnung der zeitlichen Temperaturprofile

Somit wird anhand des NEWTONSchen Abkühlungsgesetzes eine Gleichung für die zeitlichen Temperaturverläufe bei unterschiedlichen Start-Temperaturen und Partikelgrößen erhalten (Gl. 8.8.1). Da der Temperaturbereich, der durch die Experimente abgeschätzt werden konnte, Temperaturen zwischen Raumtemperatur und über 10.000 Kelvin umfasst, ist es wahrscheinlich, dass die Parameter des Systems sich mit der Temperatur stark ändern. Daher können die anhand dieser Gleichung gewonnenen zeitlichen Profile zumindest bei sehr hohen Temperaturen nicht den tatsächlich erzeugten Verläufen exakt entsprechen.

$$T(t) = T_{umg} + (T(0) - T_{umg}) e^{-t/\tau} \quad (8.8.1)$$

$$\text{mit: } \tau = \frac{m \cdot c}{h \cdot A} \quad (8.8.2)$$

$T(t)$ = Zeitliches Temperaturprofil

T_{umg} = Umgebungstemperatur (293 K)

m = Masse des Partikels

$T(0)$ = Start-Temperatur an der Partikeloberfläche

c = spezifische Wärmekapazität des Partikels

$h = h_{Leit} + h_{Konv} + h_{Strahl}$ = Wärmeleitungskoeffizient

Um die zeitlichen Temperaturprofile für unterschiedliche Partikelgrößen und Energiedichten zu erhalten, müssen die bei den Energiedichten erhaltenen Partikeltemperaturen als Ausgangstemperaturen ($T(0)$) für die Abkühlungsprofile eingesetzt werden und für jede Partikelgröße die entsprechende Oberfläche (A) und Masse (m) der Partikel in der Zeitkonstante (τ) berücksichtigt werden. Um die Zeitkonstanten zu bestimmen, muss zunächst der Wärmeleitungskoeffizient für jede Partikelgröße und jede Anfangstemperatur bestimmt werden. Dieser setzt sich aus den Koeffizienten für die Wärmeleitung (h_{Leit}), die Konvektion (h_{Konv}) und die Wärmestrahlung (h_{Strahl}) zusammen. Der Wärmeleitungskoeffizient ist über die Wärmeleitfähigkeit des geheizten Körpers, also des Nanopartikels (Bei Raumtemperatur: $\lambda_{Au} = 314 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)^[162] und dessen Durchmesser (s) bestimmt (Gl. 8.8.3). Experimentelle Werte für die Wärmeleitfähigkeit von Gold bei erhöhten Temperaturen bis 900 K sowie eine Extrapolation dieser Werte für noch höhere Temperaturen bis zu 5000 K ist im Anhang im Abschnitt 8.9 zu finden. Werden diese Werte im Weiteren für die Abschätzungen bei den entsprechenden Start-Temperaturen verwendet, ergeben sich Werte für den Koeffizienten (h_{Leit}), die sich in den Größenordnungen zwischen $2,1 \cdot 10^8 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und $5,7 \cdot 10^{10} \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ bewegen und damit bei Weitem den größten Anteil zum gesamten Wärmeleitungskoeffizienten (h_{Ges}) beisteuern. Eine tabellarische Übersicht dieser Werte und der Werte der anderen Wärmeleitungskoeffizienten findet sich im Anhang im Abschnitt 8.10 wieder.

$$h_{leit} = \frac{\lambda_{Au}}{s} \quad (8.8.3)$$

Der konvektive Wärmeleitungskoeffizient des Partikel-Wasser Systems ist definiert über die Nußelt-Zahl (Nu) als

$$h_{Konv} = \frac{Nu \cdot \lambda_{H_2O}}{L} \quad (8.8.4)$$

wobei ($\lambda_{H_2O} = 0,6 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)^[162] die Wärmeleitfähigkeit des Wassers darstellt und (L) die charakteristische Länge des Systems ist. Die charakteristische Länge entspricht der Länge der von dem konvektiven Fluid überflossenen Fläche. Diese soll hier anhand des Umfangs des Partikels angenähert werden. Des Weiteren soll angenommen werden, dass sich die Strömung um das sich bei Raum-

temperatur in der wässrigen Lösung bewegenden Partikels laminar verhält. In diesem Fall kann die NUSSELT-Zahl anhand der REYNOLDS-Zahl (Re) und der PRANDTL-Zahl (Pr) mit

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Pr} \quad (8.8.5)$$

$$\text{mit: } Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (8.8.6)$$

bestimmt werden. Die PRANDTL-Zahl für Wasser bei Raumtemperatur beträgt 6,99.^[50] Die REYNOLDS-Zahl ergibt sich mit der Dichte und der Viskosität von Wasser bei Raumtemperatur, der charakteristischen Länge des Systems und der Flussgeschwindigkeit der Flüssigkeit. Diese kann anhand der thermischen Geschwindigkeit (Gl. 8.8.7) eines Gold-Partikels entsprechender Größe bestimmt werden, da diese bei Bewegung des Partikels der Flussgeschwindigkeit des Wassers am Partikel vorbei entspricht.

$$c_{NP} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}} \quad (8.8.7)$$

Wird die Wärmeleitfähigkeit von Wasser für die Berechnung der h_{Konv} Koeffizienten verwendet, ergeben sich Werte im Bereich zwischen $26000 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und $4000 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und sind damit deutlich kleiner als die Werte des Wärmeleitungskoeffizienten. Wird die Wärmeleitfähigkeit des Wassers durch die von Wasserdampf ($\lambda_{Dampf} = 0,025 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)^[163] ersetzt, bewegen sich die Werte des h_{Konv} Koeffizienten zwischen $400 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ und $100 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$. Da auch diese Werte wesentlich kleiner als die des h_{Leit} Koeffizienten sind, wirkt sich die Änderung der Wärmeleitfähigkeit zwischen Wasser und Wasserdampf innerhalb dieses Modells nur in sehr geringem Maße auf den gesamten Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten aus. Die fast identischen Koeffizienten resultieren demnach in den gleichen Abkühlzeiten und zeitlichen Temperaturprofilen. Der Beitrag der strahlungsbedingten Wärmeleitung kann anhand der Umgebungstemperatur ($T_{Umg} = 293 \text{ K}$), des Emissionsgrades von Gold ($\epsilon \approx 0,5$) und der STEFAN-BOLTZMANN-Konstante ($\sigma_{SB} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ WK}^{-4}\text{m}^{-2}$)^[164] abgeschätzt werden (Gl. 8.8.8). Der Beitrag zur gesamten Wärmeleitung ist hier am geringsten, da die Koeffizienten sich im Bereich von $0,1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ befinden und die anderen Koeffizienten wesentlich größer ausfallen.

$$h_{Strahl} = 4T_{Umg}^3 \cdot \epsilon \cdot \sigma_{SB} \quad (8.8.8)$$

Mit diesen Parametern ergibt sich für jede Partikelgröße und Start-Temperatur eine Zeitkonstante (τ , siehe Tabellen im Abschnitt 8.10 für die erhaltenen Werte) die anhand von Gleichung 8.8.1 auf die Start-Temperatur angewendet werden kann. In Abschnitt 8.3 findet sich ein Python-Code, mit dem die Temperaturkurven für gegebene Parameter berechnet werden können.

8.9 Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von Gold

Um anhand der NEWTONSchen Abkühlungsgleichung zeitliche Temperaturprofile für die Abkühlung der Lasergeheizten Gold-Partikel bestimmen zu können, wird die Wärmeleitfähigkeit von Gold benötigt. Diese hat einen üblicherweise verwendeten Wert von $314 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Bei veränderter Temperatur ändert sich dieser Wert. Weitere experimentell ermittelten Werte sind in Abb. 8.19 dargestellt.^[165] Eine lineare Abnahme der Werte ist hier erkennbar.

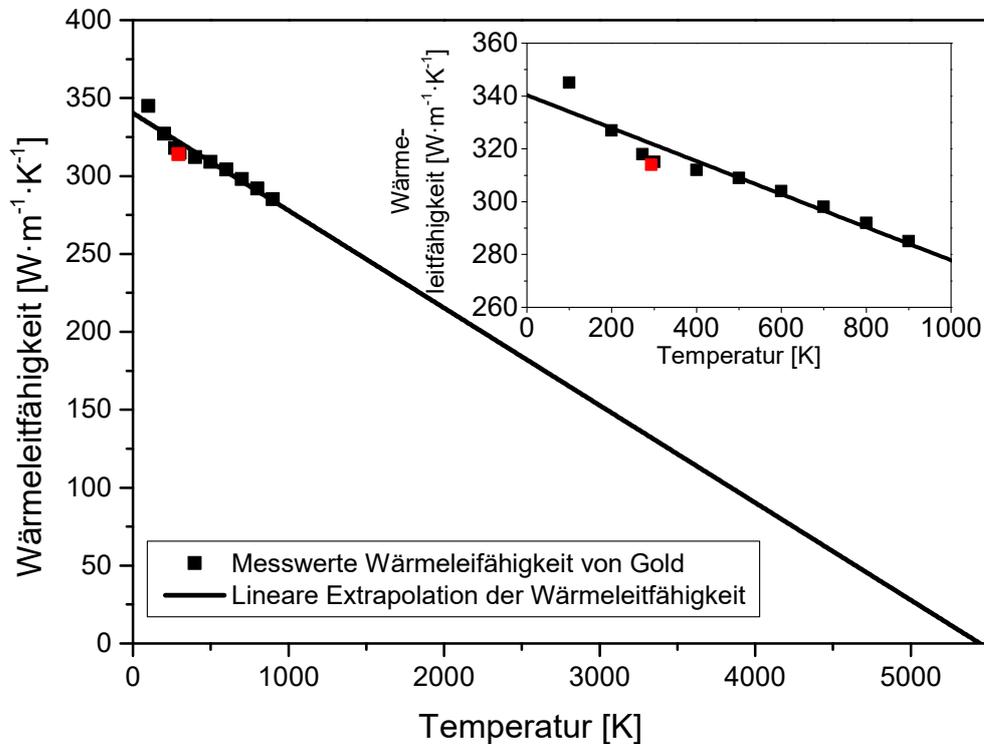


Abbildung 8.19: Auftragung experimenteller Werte der Wärmeleitfähigkeit von Gold bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Wert bei Raumtemperatur ist rot markiert. Die experimentellen Werte sind bis zu einer Temperatur von 900 K angegeben. Bei höheren Temperaturen wurde die Wärmeleitfähigkeit bis zu einer Temperatur von 5000 K durch einen linearen Fit extrapoliert.

Um Temperaturprofile unter Berücksichtigung der Abnahme der Wärmeleitfähigkeit auch bei Temperaturen über 900 K machen zu können, wurden die vorhandenen Werte linear angepasst und unter der Annahme, dass die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit linear verläuft, extrapoliert. Die Annahme eines linearen Verlaufes ist hier eine starke Vereinfachung, da in dem Bereich über 900 K Phasenumwandlungsprozesse des Goldes einsetzen und sich das Verhalten von geschmolzenem Gold nicht mit dem von festen Gold direkt miteinander vergleichen lässt. Daher ist es möglich, dass die Wärmeleitfähigkeit ab der Schmelztemperatur nicht mehr linear oder mit anderer Steigung abnimmt. Gleiches gilt wiederum beim Erreichen der Siedetemperatur des Goldes.

8.10 Wärmeleitungskoeffizienten und Zeitkonstanten für Newtonsche Abkühlungsgleichung

Tabelle 9: Wärmeleitungskoeffizienten und Zeitkonstanten bei Verwendung der thermischen Leitfähigkeit von Wasserdampf

Start-Temp.	885 K	1180 K	1475 K	2067 K	2362 K	2657 K	3249 K	3839 K	4432 K	5024 K
5 nm										
h_{Leit}	5,70E+10	5,33E+10	4,95E+10	4,22E+10	3,85E+10	3,48E+10	2,75E+10	2,01E+10	1,26E+10	5,18E+09
h_{Konv}	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350
h_{Strahl}	1,14E-01									
h_{Ges}	5,70E+10	5,33E+10	4,95E+10	4,22E+10	3,85E+10	3,48E+10	2,75E+10	2,01E+10	1,26E+10	5,18E+09
Zeitkonstante	3,62E-14	3,86E-14	4,16E-14	4,88E-14	5,36E-14	5,92E-14	7,50E-14	1,03E-13	1,63E-13	3,97E-13
20 nm										
h_{Leit}	1,42E+10	1,33E+10	1,24E+10	1,06E+10	9,61E+09	8,70E+09	6,87E+09	5,01E+09	3,16E+09	1,30E+09
h_{Konv}	1087,5	1087,5	1087,5	1087,5	1087,5	1087,5	1087,5	1087,5	1087,5	1087,5
h_{Strahl}	1,14E-01									
h_{Ges}	1,42E+10	1,33E+10	1,24E+10	1,06E+10	9,61E+09	8,70E+09	6,87E+09	5,01E+09	3,16E+09	1,30E+09
Zeitkonstante	5,79E-13	6,18E-13	6,66E-13	7,81E-13	8,57E-13	9,47E-13	1,20E-12	1,64E-12	2,61E-12	6,36E-12
50 nm										
h_{Leit}	5,70E+09	5,33E+09	4,95E+09	4,22E+09	3,85E+09	3,48E+09	2,75E+09	2,01E+09	1,26E+09	5,18E+08
h_{Konv}	435	435	435	435	435	435	435	435	435	435
h_{Strahl}	1,14E-01									
h_{Ges}	5,70E+09	5,33E+09	4,95E+09	4,22E+09	3,85E+09	3,48E+09	2,75E+09	2,01E+09	1,26E+09	5,18E+08
Zeitkonstante	3,62E-12	3,86E-12	4,16E-12	4,88E-12	5,36E-12	5,92E-12	7,50E-12	1,03E-11	1,63E-11	3,97E-11
80 nm										
h_{Leit}	3,56E+09	3,33E+09	3,10E+09	2,64E+09	2,40E+09	2,18E+09	1,72E+09	1,25E+09	7,89E+08	3,24E+08
h_{Konv}	271,875	271,875	271,875	271,875	271,875	271,875	271,875	271,875	271,875	271,875
h_{Strahl}	1,14E-01									
h_{Ges}	3,56E+09	3,33E+09	3,10E+09	2,64E+09	2,40E+09	2,18E+09	1,72E+09	1,25E+09	7,89E+08	3,24E+08
Zeitkonstante	9,26E-12	9,89E-12	1,06E-11	1,25E-11	1,37E-11	1,52E-11	1,92E-11	2,63E-11	4,18E-11	1,02E-10
100 nm										
h_{Leit}	2,85E+09	2,67E+09	2,48E+09	2,11E+09	1,92E+09	1,74E+09	1,37E+09	1,00E+09	6,31E+08	2,59E+08
h_{Konv}	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5	217,5
h_{Strahl}	1,14E-01									
h_{Ges}	2,85E+09	2,67E+09	2,48E+09	2,11E+09	1,92E+09	1,74E+09	1,37E+09	1,00E+09	6,31E+08	2,59E+08
Zeitkonstante	1,45E-11	1,55E-11	1,66E-11	1,95E-11	2,14E-11	2,37E-11	3,00E-11	4,11E-11	6,53E-11	1,59E-10
120 nm										
h_{Leit}	2,37E+09	2,22E+09	2,06E+09	2,06E+09	1,60E+09	1,45E+09	1,15E+09	8,36E+08	5,26E+08	2,16E+08
h_{Konv}	181,25	181,25	181,25	181,25	181,25	181,25	181,25	181,25	181,25	181,25
h_{Strahl}	1,14E-01									
h_{Ges}	2,37E+09	2,22E+09	2,06E+09	2,06E+09	1,60E+09	1,45E+09	1,15E+09	8,36E+08	5,26E+08	2,16E+08
Zeitkonstante	2,08E-11	2,23E-11	2,40E-11	2,40E-11	3,09E-11	3,41E-11	4,32E-11	5,92E-11	9,41E-11	2,29E-10

Tabelle 10: Wärmeleitungskoeffizienten und Zeitkonstanten bei Verwendung der thermischen Leitfähigkeit von Wasser

Start-Temp.	885 K	1180 K	1475 K	2067 K	2362 K	2657 K	3249 K	3839 K	4432 K	5024 K
5 nm										
<i>h_{Leit}</i>	5,70E+10	5,33E+10	4,95E+10	4,22E+10	3,85E+10	3,48E+10	2,75E+10	2,01E+10	1,26E+10	5,18E+09
<i>h_{Konv}</i>	104400	104400	104400	104400	104400	104400	104400	104400	104400	104400
<i>h_{Strahl}</i>	1,14E-01									
<i>h_{Ges}</i>	5,70E+10	5,33E+10	4,95E+10	4,22E+10	3,85E+10	3,48E+10	2,75E+10	2,01E+10	1,26E+10	5,18E+09
Zeitkonstante	3,62E-14	3,86E-14	4,16E-14	4,88E-14	5,36E-14	5,92E-14	7,50E-14	1,03E-13	1,63E-13	3,97E-13
20 nm										
<i>h_{Leit}</i>	1,42E+10	1,33E+10	1,24E+10	1,06E+10	9,61E+09	8,70E+09	6,87E+09	5,01E+09	3,16E+09	1,30E+09
<i>h_{Konv}</i>	26100	26100	26100	26100	26100	26100	26100	26100	26100	26100
<i>h_{Strahl}</i>	1,14E-01									
<i>h_{Ges}</i>	1,42E+10	1,33E+10	1,24E+10	1,06E+10	9,61E+09	8,70E+09	6,87E+09	5,01E+09	3,16E+09	1,30E+09
Zeitkonstante	5,79E-13	6,18E-13	6,66E-13	7,81E-13	8,57E-13	9,47E-13	1,20E-12	1,64E-12	2,61E-12	6,36E-12
50 nm										
<i>h_{Leit}</i>	5,70E+09	5,33E+09	4,95E+09	4,22E+09	3,85E+09	3,48E+09	2,75E+09	2,01E+09	1,26E+09	5,18E+08
<i>h_{Konv}</i>	10440	10440	10440	10440	10440	10440	10440	10440	10440	10440
<i>h_{Strahl}</i>	1,14E-01									
<i>h_{Ges}</i>	5,70E+09	5,33E+09	4,95E+09	4,22E+09	3,85E+09	3,48E+09	2,75E+09	2,01E+09	1,26E+09	5,18E+08
Zeitkonstante	3,62E-12	3,86E-12	4,16E-12	4,88E-12	5,36E-12	5,92E-12	7,50E-12	1,03E-11	1,63E-11	3,97E-11
80 nm										
<i>h_{Leit}</i>	3,56E+09	3,33E+09	3,10E+09	2,64E+09	2,40E+09	2,18E+09	1,72E+09	1,25E+09	7,89E+08	3,24E+08
<i>h_{Konv}</i>	6525	6525	6525	6525	6525	6525	6525	6525	6525	6525
<i>h_{Strahl}</i>	1,14E-01									
<i>h_{Ges}</i>	3,56E+09	3,33E+09	3,10E+09	2,64E+09	2,40E+09	2,18E+09	1,72E+09	1,25E+09	7,89E+08	3,24E+08
Zeitkonstante	9,26E-12	9,89E-12	1,06E-11	1,25E-11	1,37E-11	1,52E-11	1,92E-11	2,63E-11	4,18E-11	1,02E-10
100 nm										
<i>h_{Leit}</i>	2,85E+09	2,67E+09	2,48E+09	2,11E+09	1,92E+09	1,74E+09	1,37E+09	1,00E+09	6,31E+08	2,59E+08
<i>h_{Konv}</i>	5220	5220	5220	5220	5220	5220	5220	5220	5220	5220
<i>h_{Strahl}</i>	1,14E-01									
<i>h_{Ges}</i>	2,85E+09	2,67E+09	2,48E+09	2,11E+09	1,92E+09	1,74E+09	1,37E+09	1,00E+09	6,31E+08	2,59E+08
Zeitkonstante	1,45E-11	1,55E-11	1,66E-11	1,95E-11	2,14E-11	2,37E-11	3,00E-11	4,11E-11	6,53E-11	1,59E-10
120 nm										
<i>h_{Leit}</i>	2,37E+09	2,22E+09	2,06E+09	2,06E+09	1,60E+09	1,45E+09	1,15E+09	8,36E+08	5,26E+08	2,16E+08
<i>h_{Konv}</i>	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350	4350
<i>h_{Strahl}</i>	1,14E-01									
<i>h_{Ges}</i>	2,37E+09	2,22E+09	2,06E+09	2,06E+09	1,60E+09	1,45E+09	1,15E+09	8,36E+08	5,26E+08	2,16E+08
Zeitkonstante	2,08E-11	2,23E-11	2,40E-11	2,40E-11	3,09E-11	3,41E-11	4,32E-11	5,92E-11	9,41E-11	2,29E-10

8.11 Zeitliche Temperaturprofile und Abkühlzeiten mit konstanter Wärmeleitfähigkeit

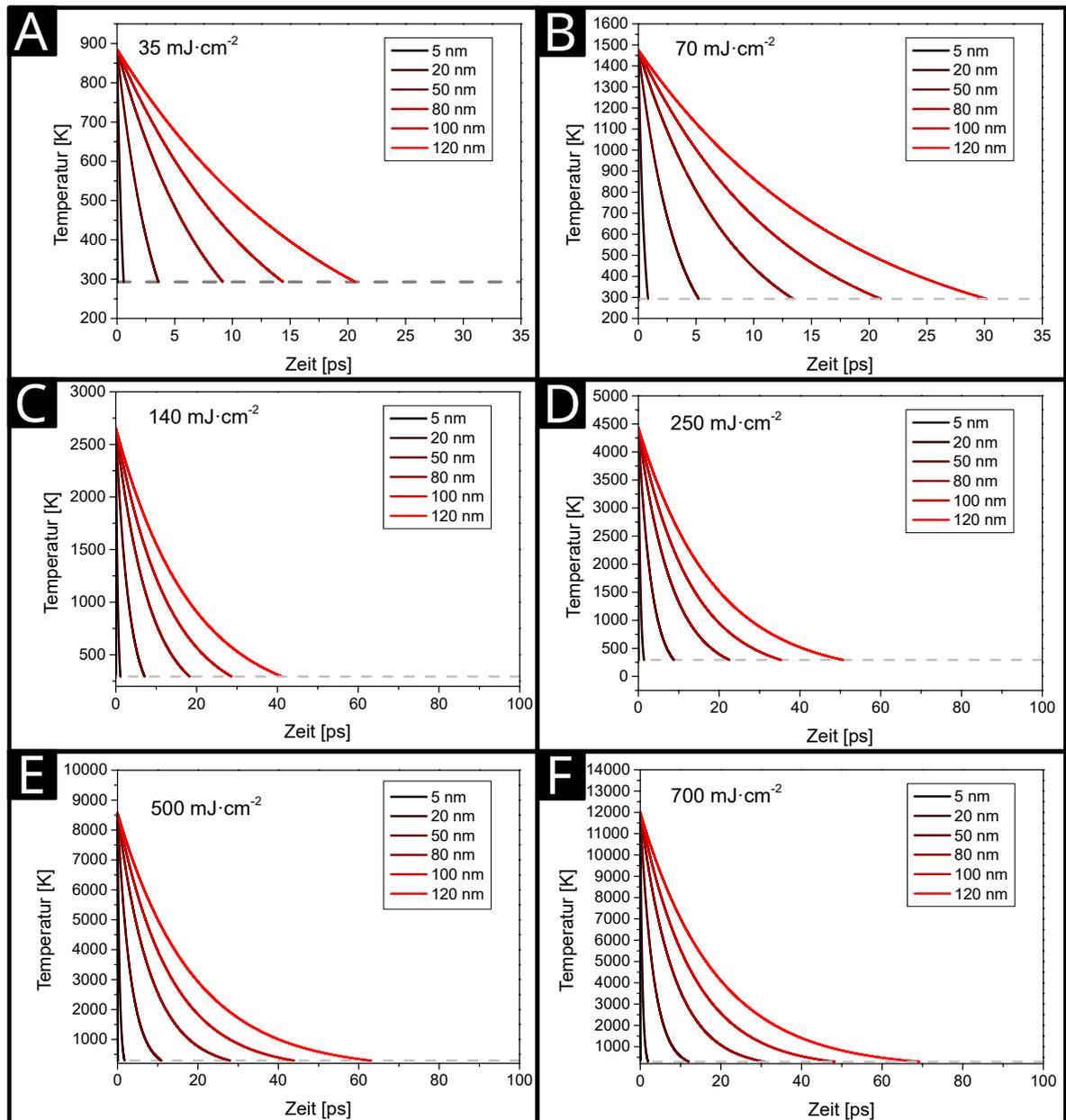


Abbildung 8.20: (A-F): Theoretische Abschätzungen der zeitlichen Temperaturprofile beim Abkühlen unterschiedlicher Größe nach Heizen bei unterschiedlichen Energiedichten. Die zeitliche Größenordnung der Abkühlprozesse liegt mit einigen Picosekunden im gleichen Größenbereich wie die Relaxationszeiten für die Phonon-Phonon Wechselwirkungen (vgl. Abb. 2.11 und 2.9). Mit zunehmender Energiedichte und Partikelgröße nimmt die Start-Temperatur und die Breite der zeitlichen Temperaturverteilungen stark zu. Dauert es bei geringen Energiedichten bei sehr kleinen Partikeln nur etwa 0,1 ps, bis die Raumtemperatur (293 K) wieder erreicht ist, kann es bei 120 nm großen Partikeln dagegen bis zu 20 ps dauern, bis diese wieder abgekühlt sind. Die Energiedichte hat ebenfalls einen Einfluss auf die Dauer des Abkühlungsprozesses. Wird diese und dem entsprechend auch die Ausgangstemperatur erhöht, verlängert sich der Abkühlungsprozess bei großen Partikeln von 20 ps auf bis zu 70 ps. Bei kleinen Partikeln wird die Dauer des Abkühlungsprozesses durch die Energiedichte nur geringfügig beeinflusst.

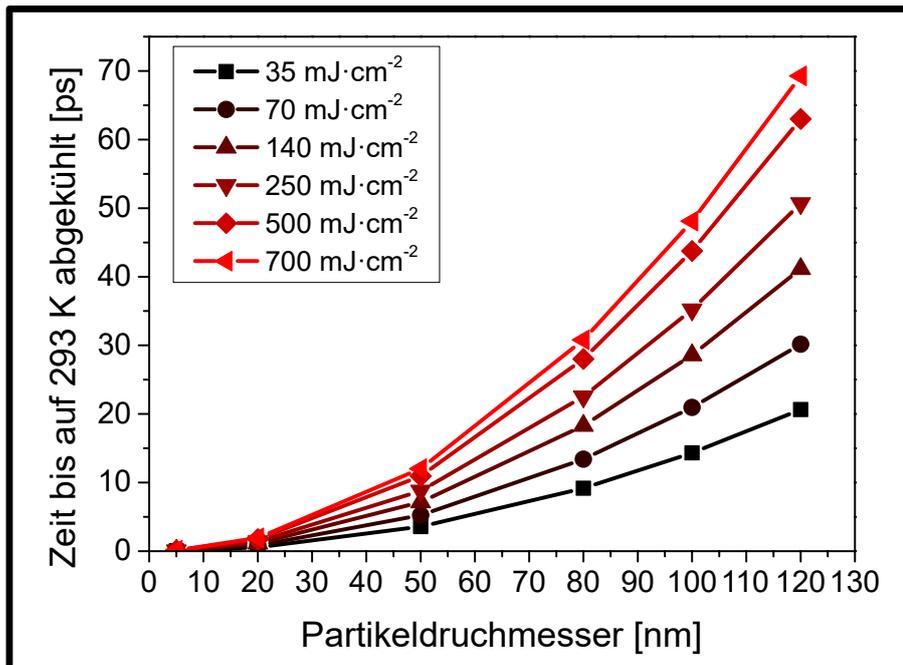


Abbildung 8.21: Abgeschätzte Abkühlungsdauer von bei unterschiedlichen Energiedichten geheizten Gold-Partikeln variierender Größe. Mit zunehmenden Partikeldurchmessern steigt die benötigte Zeit zur Abkühlung der Partikel auf Raumtemperatur aufgrund des kleineren Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses stark an, wodurch theoretisch höhere Reaktionsraten bei der Farbstoffzersetzung mit diesen Partikeln möglich sein sollten.

Tabelle 11: Zeitkonstanten und Abkühlzeiten für die anhand des NEWTONSchen Abkühlungsgesetzes berechnete Abkühlung aufgeheizter Gold-Partikel unterschiedlicher Größe bei mehreren Laser-Energiedichten. Die Abkühlzeiten befinden sich im Picosekundenbereich und nehmen mit steigender Partikelgröße und Ausgangstemperatur zu.

	Zeitkonst. (τ)	35 mJ · cm ⁻²	70 mJ · cm ⁻²	140 mJ · cm ⁻²	250 mJ · cm ⁻²	500 mJ · cm ⁻²	700 mJ · cm ⁻²
T_0		885 K	1475 K	2657 K	4431 K	8572 K	11994 K
5 nm	3,24E-14	0,04 ps	0,05 ps	0,07 ps	0,09 ps	0,11 ps	0,12 ps
20 nm	5,18E-13	0,57 ps	0,84 ps	1,14 ps	1,41 ps	1,75 ps	1,92 ps
50 nm	3,24E-12	3,58 ps	5,24 ps	7,14 ps	8,80 ps	10,94 ps	12,03 ps
80 nm	8,30E-12	9,17 ps	13,41 ps	18,29 ps	22,53 ps	28,00 ps	30,79 ps
100 nm	1,30E-11	14,33 ps	20,95 ps	28,58 ps	35,20 ps	43,76 ps	48,11 ps
120 nm	1,87E-11	20,63 ps	30,17 ps	41,15 ps	50,70 ps	63,01 ps	69,28 ps

Abbildungsverzeichnis

2.1	Plasmonische Anregung im Gold Partikel durch EM-Feld	14
2.2	Vergleich quasi-statisches Regime und dynamisches Regime	17
2.3	Schema unterschiedliche Felder (Mie-Theorie)	19
2.4	Schwingungsmoden im dynamischen Regime (Mie-Theorie)	21
2.5	Schema Einflüsse auf die LOPR	23
2.6	Relaxation im Halbleiter	28
2.7	Relaxationsprozesse im Nanopartikel	30
2.8	Schema Thermalisierung des Elektronengases	32
2.9	Messung zu Lebenszeit der Elektron-Elektron Wechselwirkung	33
2.10	Schema Fermi-Kugel Elektron-Elektron Wechselwirkungen	34
2.11	Messungen zu Elektron-Phonon Wechselwirkungen	35
2.12	Schema Normal- und Umklapp-Prozesse	37
2.13	Schemata zu Absorption, Emission und stimulierter Emission	46
2.14	Termschema zur Anregung und Emission bei Rubin- und Nd:YAG-Lasern	47
2.15	Zeitliche Profile von Pump- und Laserleitung, Inversion und Resonatorverlusten	49
2.16	Aufbau der Güteschalung im Nd:YAG-Laser	50
2.17	Reaktionsverläufe und Aktivierungsenergie	52
2.18	Deformierte Arrhenius-Auftragungen	56

3.1	Laseraufbau (Methoden)	58
3.2	Steuersoftware (Benutzeroberfläche)	59
5.1	Strukturen der Farbstoffe, UV-Vis Spektren, Prinzip der Zersetzung von Farbstoffen an Au-NPs, Spektren Farbstoff/Nanopartikel Mischungen	69
5.2	UV-Vis Spektren von Au-NP unterschiedlicher Größe in Wasser	71
5.3	Wässrige Gold Nanopartikel: Lagen der Plasmonenbanden und Partikelgrößen	72
5.4	TEM Aufnahmen und Größenverteilungen Au-NP, wässrig (Größen 20-120 nm)	73
5.5	TEM Aufnahmen Au-NP, organisch und wässrig (6 nm)	74
5.6	TEM Aufnahmen Einfluss des Elektronenstrahls (Au-NP 6 nm)	75
5.7	pH-Wert-abhängiges Zeta-Potential und Lage der Plasmonenbanden	75
5.8	UV-Vis Spektren der Farbstoffe mit Puffer	76
5.9	UV-Vis Spektren der Gold-Partikel mit Puffer	77
5.10	UV-Vis Spektren der Farbstoffe mit Puffer	78
5.11	Bestrahlung Auramin und Tartrazin ohne Partikel	79
5.12	Spektren, TEM Bilder Beispielerperimente Auramin, Thioflavin 6nm Gold-Partikel	80
5.13	TEM Größenverteilungen Beispielerperimente Auramin, Thioflavin 6nm Gold-Partikel	81
5.14	Spektren, Beispielerperimente Yellow 2G, Tartrazin 6nm Gold-Partikel	82
5.15	Referenzbestrahlung Au-NP (6nm)	83
5.16	XPS-Messungen für Gold und Kohlenstoff, Au-NP (MPS)	85
5.17	XPS-Messungen für Sauerstoff und Schwefel, Au-NP (MPS)	87
5.18	Schema Reaktionsgeschwindigkeiten	88
5.19	Bestimmung molare Extinktionskoeffizienten	89
5.20	Darstellungen der 3D-Modelle der Farbstoffmoleküle und deren Fläche	91
5.21	Theoretische Abschätzung von Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz pro Puls	92
5.22	Reaktionsgeschwindigkeiten vs. Farbstoffkonzentration (Alle Farbstoffe)	94
5.23	Reaktionsgeschwindigkeiten vs. Farbstoffkonzentration (Auramin)	95
5.24	Reaktionsgeschwindigkeiten vs. Farbstoffkonzentration (Thioflavin)	95
5.25	Spektren und Auftragung der Farbstoff-Peak Intensität mit zunehmender Pulsanzahl	96
5.26	Abnahme der Farbstoff Konzentration mit steigender Pulsanzahl	97
5.27	Fotos Küvetten Au-NP und Auramin vor und nach Bestrahlung	98
5.28	Spektren von Au-NP und Auramin nach Bestrahlung unterschiedliche Energiedichte. Energieverlauf am Energies-Meter.	99
5.29	TEM-Bilder Au-NP (6 nm) nach Bestrahlung ohne Farbstoff 1	100
5.30	TEM-Bilder Au-NP (6 nm) nach Bestrahlung ohne Farbstoff 2	101
5.31	Spektren Bestrahlung Au-NP und Thioflavin, unterschiedliche Energiedichten.	102
5.32	Spektren Bestrahlung Au-NP und Auramin, unterschiedliche Energiedichten.	103
5.33	TEM-Bilder Bestrahlung Au-NP und Auramin, unterschiedliche Energiedichten. 1	104
5.34	TEM-Bilder Bestrahlung Au-NP und Auramin, unterschiedliche Energiedichten. 2	105
5.35	ARRHENIUS-ähnliche Auftragung Auramin, alle Intensitätsbereiche	107
5.36	Zeta Potential der unterschiedlich großen Au-NP	108
5.37	DLS Partikelgröße unterschiedlich großer Partikel vor und nach Bestrahlung (FB), Auramin und Tartrazin	109
5.38	ARRHENIUS-ähnliche Auftragung für unterschiedlich große Partikel und Auramin bzw. Tartrazin	110
5.39	Reaktionsgeschwindigkeit pro Partikeloberfläche unterschiedlich große Partikel, Auramin und Tartrazin	112
5.40	UV-Vis Spektren 100 nm Au-NP Bestrahlt (BB)	114
5.41	DLS Partikelgröße 100 nm großer Partikel nach Bestrahlung (BB), Unterschiedliche Energiedichten	115
5.42	Vergleich der DLS Partikelgröße unterschiedlich großer Partikel vor und nach Bestrahlung (FB und BB), Auramin und Tartrazin	115
5.43	Vergleich UV-Vis Spektren der unterschiedlich großen Gold-Partikel mit Auramin und Tartrazin (FB und BB)	116
5.44	Schematische Darstellung der Aggregatbildung bei unterschiedlichen Strahldurchmessern	118
5.45	TEM-Aufnahmen und Größenverteilungen Bestrahlung 100 nm Au-NP Tartrazin und Auramin	119
5.46	Reaktionsgeschwindigkeit Pro Partikeloberfläche unterschiedliche Au-NP Größen, Auramin und Tartrazin	121
5.47	Reaktionsgeschwindigkeit Pro Partikeloberfläche unterschiedliche Au-NP Größen, Auramin und Tartrazin	122
5.48	Reaktionsgeschwindigkeit Pro Partikeloberfläche unterschiedliche Au-NP Größen aufgezogener und fokussierter Strahl, Auramin	123
5.49	Thermogravimetrie-Kurven der Farbstoffe	126
5.50	Auswertung Kissinger Methode Auramin	127
5.51	Auswertung Kissinger Methode Thioflavin	127
5.52	ARRHENIUS-ähnliche Auftragnungen und Trendlinien, Auramin	128
5.53	ARRHENIUS-ähnliche Auftragnungen und Trendlinien, Auramin Kombiniert	129
5.54	Arrhenius-ähnliche Auftragung und Trendlinie, Thioflavin	130
5.55	Nicht-lineare Anpassungen der Reaktionsgeschwindigkeitsmesswerte	130
5.56	Temperaturabschätzung lineare Anpassung Arrhenius, Auramin	132
5.57	Temperaturabschätzung lineare Anpassung Arrhenius, Thioflavin	132
5.58	Temperaturabschätzung nicht-lineare Anpassung nach Arrhenius, Thioflavin	133
5.59	Zusammenfassung große Au-NP	136
5.60	Zusammenfassung kleine Au-NP	136
5.61	Zusammenfassung Au-NP, Kationische Farbstoffe	137
5.62	Temperaturabschätzung Arrhenius, Thioflavin	137
5.63	UV-Vis Au@ZIF, Schema Bestrahlung Au@ZIF Partikel	139
5.64	UV-Vis, Bestrahlung Au@ZIF viele Gold-Kerne	140
5.65	UV-Vis Absorptions-Spektren Bestrahlung Au@ZIF Partikel	141

5.66	UV-Vis und TEM, Bestrahlung Au@ZIF viele Gold-Kerne	142
5.67	UV-Vis Extinktion Bestrahlung ZIF Partikel	142
5.68	TEM-Aufnahmen ZIF-8 Partikel vor und nach Bestrahlung	143
5.69	Charakterisierung Gold-Partikel für Au@ZIF	144
5.70	Anzahl Gold-Kerne Au@ZIF	145
5.71	UV-Vis, TEM Au-ZnO und Au-ZnO@ZIF Partikel	145
5.72	EDX-Mappings, Au@ZIF vor Bestrahlung	147
5.73	EDX-Spektrum Au@ZIF, vor Bestrahlung	147
5.74	EDX-Mappings, Au@ZIF nach Bestrahlung	148
5.75	EDX-Spektrum Au@ZIF, nach Bestrahlung	148
5.76	Röntgendiffraktogramme Au@ZIF	150
5.77	Röntgendiffraktogramme Au-ZnO@ZIF, Au-ZnO, Au	151
5.78	XPS-Messungen Au@ZIF, Au-ZnO@ZIF, Au-ZnO, Au, Au 4f	153
5.79	XPS-Messungen Au@ZIF, Au-ZnO@ZIF, Au-ZnO, Au, N 1s	154
5.80	XPS-Messungen Au@ZIF, Au-ZnO@ZIF, Au-ZnO, Au, Zn 2p3	155
5.81	TEM-Aufnahmen Kavitäten in Au@ZIF Partikeln	157
5.82	Partikelgröße und Energiedichte, Au@ZIF, Partikel in Tunnel	158
5.83	Größenverteilungen Kavitäten Au@ZIF I	159
5.84	Größenverteilungen Kavitäten Au@ZIF II	160
5.85	Kavitätendurchmesser und Wärmemenge, Laser Energiedichte	161
5.86	TGA/DSC, Zersetzungsenthalpie ZIF	163
5.87	Schema und Auftragung R_T -Abstände	164
5.88	Anwendung Fourier-Gleichung, Temperatur an Partikeloberfläche	166
5.89	Temperaturprofile, Fourier-Gleichung	167
5.90	Schema und TEM-Aufnahmen zur Bestrahlung der Au-ZnO@ZIF Partikel	169
5.91	Zusammenfassung Au@ZIF Temperaturen, Energiedichten, R_T -Werte	171
5.92	Zusammenfassung weiterer Kern@ZIF-8 Systeme, Bestrahlung der Au-ZnO@ZIF-8	172
5.93	Vergleich TEM-Aufnahmen bestrahlter Gold-Partikel	173
5.94	Schematischer Vergleich der Temperaturprofile großer und kleiner Partikel	174
5.95	Schematischer Vergleich der Streuung und Re-Absorption bei großen und kleinen Gold-Partikeln	175
5.96	Vergleich der mit Arrhenius- und Fourier-Ansatz abgeschätzten Oberflächentemperaturen	178
5.97	Theoretische Abschätzungen der zeitlichen Temperaturprofile bei Abkühlen der Partikel	182
5.98	Abkühlzeiten von geheizten Partikeln unterschiedlicher Größe	183
5.99	Umsatz pro Puls bei unterschiedlichen Konzentrationen und geheizten Volumina	184
5.100	Vergleich Moleküle in Volumen und auf Oberfläche	186
5.101	Umsatz pro Puls bei unterschiedlichen Konzentrationen und geheizten Volumina	187
8.1	Steuersoftware (Codeblock A)	196
8.2	Steuersoftware (Codeblock B)	196
8.3	Steuersoftware (Codeblock C)	197
8.4	UV-Vis Spektren Bestrahlungsexperimente unterschiedliche Partikelgrößen und Energiedichten mit Tartrazin (BB)	201
8.5	UV-Vis Spektren Bestrahlungsexperimente unterschiedliche Partikelgrößen und Energiedichten mit Auramin (BB)	202
8.6	TEM Au@ZIF Reaktionszeiten	202
8.7	TEM Au@ZIF 6 nm Au-NP, Synthese mit CTAB	203
8.8	Energie-Meter Daten Au@ZIF Bestrahlung	204
8.9	Anwendung Fourier-Gleichung, Temperatur an Partikeloberfläche (750 K)	205
8.10	Temperaturprofile, Fourier-Gleichung (750 K)	206
8.11	Vergleiche Temperaturprofile, Fourier-Gleichung	207
8.12	UV-Vis und TEM-Aufnahmen, Kupferselenid-Partikel	208
8.13	UV-Vis und TEM, Kupfersulfid-Partikel und Cu _{1,1} S@ZIF-Partikel	210
8.14	UV-Vis Spektren und TEM-Aufnahmen Bestrahlung Cu _{1,1} S@ZIF-Partikel	211
8.15	TEM-Aufnahmen unterschiedlich große Cu _{1,1} S-Partikel	212
8.16	Partikelgrößen, UV-Vis Spektren Cu _{1,1} S unterschiedliche Größen	213
8.17	TEM-Aufnahmen Cu _{1,1} S@ZIF Partikel große Cu _{1,1} S Partikeln	214
8.18	TEM-Aufnahmen, UV-Vis Spektren Au-Cu _{1,1} S@ZIF Partikel	215
8.19	Temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit von Gold	218
8.20	Theoretische Abschätzungen der zeitlichen Temperaturprofile bei Abkühlen der Partikel	221
8.21	Abkühlzeiten von geheizten Partikeln unterschiedlicher Größe	222

Literaturverzeichnis

- [1] Muhammad Nawaz Tahir, Filipe Natalio, Musa Ali Cambaz, Martin Panthöfer, Robert Branscheid, Ute Kolb, and Wolfgang Tremel. Controlled synthesis of linear and branched au@zno hybrid nanocrystals and their photocatalytic properties. *Nanoscale*, 5:9944, 2013. ISSN 2040-3364. doi: 10.1039/c3nr02817h. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3nr02817h>.
- [2] V. P. Dinesh, P. Biji, Anuradha Ashok, S. K. Dhara, M. Kamruddin, A. K. Tyagi, and Baldev Raj. Plasmon-mediated, highly enhanced photocatalytic degradation of industrial textile dyes using hybrid zno@ag core-shell nanorods. *RSC Advances*, 4:58930–58940, 2014. ISSN 20462069. doi: 10.1039/c4ra09405k. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA09405K>.
- [3] Naima Narband, Madeeha Uppal, Charles W. Dunnill, Geoffrey Hyett, Michael Wilson, and Ivan P. Parkin. The interaction between gold nanoparticles and cationic and anionic dyes: Enhanced uv-visible absorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11:10513–10518, 2009. ISSN 14639076. doi: 10.1039/b909714g.
- [4] Pratibha Bansal, Ganga Ram Chaudhary, and S. K. Mehta. Comparative study of catalytic activity of zro2 nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 280: 475–485, 2015. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.06.039. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.039>.
- [5] Souad A. Elfeky and Al Sayed A. Al-Sherbini. Photocatalytic decomposition of trypan blue over nanocomposite thin films. *Kinetics and Catalysis*, 52:391–396, 2011. ISSN 00231584. doi: 10.1134/S0023158411030037.
- [6] Andreas Riedinger, Pablo Guardia, Alberto Curcio, Miguel A. Garcia, Roberto Cingolani, Liberato Manna, and Teresa Pellegrino. Subnanometer local temperature probing and remotely controlled drug release based on azo-functionalized iron oxide nanoparticles. *Nano Letters*, 13:2399–2406, 2013. ISSN 15306984. doi: 10.1021/nl400188q.
- [7] Mozhddeh Peiravi, Hossein Eslami, Mojtaba Ansari, and Hadi Zare-Zardini. Magnetic hyperthermia: Potentials and limitations. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99:100269, 2022. ISSN 00194522. doi: 10.1016/j.jics.2021.100269. URL <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100269>.
- [8] Matthew D. Norris, Katja Seidel, and Andreas Kirschning. Externally induced drug release systems with magnetic nanoparticle carriers: An emerging field in nanomedicine. *Advanced Therapeutics*, 2:1–12, 2019. ISSN 23663987. doi: 10.1002/adtp.201800092.
- [9] E. Boulais, R. Lachaine, A. Hatf, and M. Meunier. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 17:26–49, 2013. ISSN 13895567. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.06.001. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2013.06.001>.
- [10] Wayne Lin and Catherine J. Murphy. A demonstration of le chatelier’s principle on the nanoscale. *ACS Central Science*, 3:1096–1102, 2017. ISSN 23747951. doi: 10.1021/acscentsci.7b00302.
- [11] Peiyuan Kang, Zhuo Chen, Steven O. Nielsen, Kenneth Hoyt, Sheena D’Arcy, Jeremiah J. Gassensmith, and Zhenpeng Qin. Molecular hyperthermia: Spatiotemporal protein unfolding and inactivation by nanosecond plasmonic heating. *Small*, 13:1–7, 2017. ISSN 16136829. doi: 10.1002/smll.201700841.
- [12] Hiromasa Niinomi, Teruki Sugiyama, Miho Tagawa, Mihoko Maruyama, Toru Ujihara, Takashige Omatsu, and Yusuke Mori. Plasmonic heating-assisted laser-induced crystallization from a naclO3 unsaturated mother solution. *Crystal Growth and Design*, 17:809–818, 2017. ISSN 15287505. doi: 10.1021/acs.cgd.6b01657.
- [13] David A. Hastman, Joseph S. Melinger, Guillermo Lasarte Aragonés, Paul D. Cunningham, Matthew Chiriboga, Zachary J. Salvato, Thomas M. Salvato, Carl W. Brown, Divita Mathur, Igor L. Medintz, Eunkeu Oh, and Sebastián A. Díaz. Femtosecond laser pulse excitation of dna-labeled gold nanoparticles: Establishing a quantitative local nanothermometer for biological applications. *ACS Nano*, 14:8570–8583, 2020. ISSN 1936086X. doi: 10.1021/acsnano.0c02899.
- [14] Christopher P. Kabb, R. Nicholas Carmean, and Brent S. Sumerlin. Probing the surface-localized hyperthermia of gold nanoparticles in a microwave field using polymeric thermometers. *Chemical Science*, 6:5662–5669, 2015. ISSN 20416539. doi: 10.1039/c5sc01535a.
- [15] Jaebeom Lee, Alexander O. Govorov, and Nicholas A. Kotov. Nanoparticle assemblies with molecular springs: A nanoscale thermometer. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44:7439–7442, 2005. ISSN 14337851. doi: 10.1002/anie.200501264.
- [16] Tiffany P. Gustafson, Qian Cao, Steven T. Wang, and Mikhail Y. Berezin. Design of irreversible optical nanothermometers for thermal ablations. *Chemical Communications*, 49:680–682, 2013. ISSN 1364548X. doi: 10.1039/c2cc37271a.
- [17] Stefano Freddi, Laura Sironi, Rocco D’Antuono, Diego Morone, Alice Donà, Elisa Cabrini, Laura D’Alfonso, Maddalena Collini, Piersandro Pallavicini, Giovanni Baldi, Daniela Maggioni, and Giuseppe Chirico. A molecular thermometer for nanoparticles for optical hyperthermia. *Nano Letters*, 13:2004–2010, 2013. ISSN 15306984. doi: 10.1021/nl400129v.
- [18] Wenbiao Xu, Wenzhong Liu, and Pu Zhang. Nanosecond-resolved temperature measurements using magnetic nanoparticles. *Review of Scientific Instruments*, 87, 2016. ISSN 10897623. doi: 10.1063/1.4948737.
- [19] Susumu Inasawa, Masakazu Sugiyama, Suguru Noda, and Yukio Yamaguchi. Spectroscopic study of laser-induced phase transition of gold nanoparticles on nanosecond time scales and longer. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:3114–3119, 2006. ISSN 15206106. doi: 10.1021/jp057175l.
- [20] Dou Xian-An, Sun Xiaoquan, Li Hua, and Chen Xiaodong. The study of transient bleaching effect of indirect bandgap semiconductors induced by femtosecond laser. *Optik*, 126:3267–3271, 2015. ISSN 00304026. doi: 10.1016/j.ijleo.2015.07.154. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.07.154>.
- [21] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer, 6., überar edition, 2013. ISBN 978-3-642-29944-5. doi: 10.1007/978-3-642-29944-5. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-29944-5>.
- [22] Lihui Chen, Haifeng Hu, Yuzhou Chen, Jing Gao, and Guohua Li. Plasmonic cu2-xs nanoparticles: A brief introduction of optical properties and applications. *Materials Advances*, 2:907–926, 2021. ISSN 26335409. doi: 10.1039/d0ma00837k.
- [23] P Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, 306:566–613, 1900. doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19003060312>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19003060312>.
- [24] K Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2013. ISBN 9783322940070. URL <https://books.google.de/books?id=kTnzBgAAQBAJ>.

- [25] A Sommerfeld and H Bethe. Elektrenkontheorie der metalle. *Journal of the Franklin Institute*, 223:545, 1937. ISSN 00160032. doi: 10.1016/s0016-0032(37)91593-x.
- [26] U Kreibig and M Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, erste aufl edition, 1995. ISBN 9780387578361. URL <https://books.google.de/books?id=jYhRAAAAMAAJ>.
- [27] A A Toropov and T V Shubina. *Plasmonic Effects in Metal-Semiconductor Nanostructures*. OUP Oxford, 2015. ISBN 9780191054006. URL <https://books.google.de/books?id=BUMNCAAQBAJ>.
- [28] C F Bohren and D R Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, 2008. ISBN 9783527618163. URL <https://books.google.de/books?id=ib3EMXXIRXUC>.
- [29] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330:377–445, 1908. doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19083300302>.
- [30] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19:409–453, 7 2000. ISSN 0144-235X. doi: 10.1080/01442350050034180. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01442350050034180>.
- [31] Vincenzo Amendola, Roberto Pilot, Marco Frasconi, Onofrio M. Maragò, and Maria Antonia Iati. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. *Journal of Physics Condensed Matter*, 29, 2017. ISSN 1361648X. doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.
- [32] S A Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007. ISBN 9780387378251. URL <https://books.google.de/books?id=yT2ux7TmDc8C>.
- [33] C Kittel and S Hunklinger. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2013. ISBN 9783486597554. URL <https://books.google.de/books?id=oNSbs04vNxYC>.
- [34] H Ibach and H Lüth. *Festkörperphysik: Eine Einführung in die Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642966095. URL <https://books.google.de/books?id=PN-GBwAAQBAJ>.
- [35] J. R. Meyer, F. J. Bartoli, and M. R. Kruer. Optical heating in semiconductors. *Physical Review B*, 21:1559–1568, 2 1980. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.21.1559. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.1559>.
- [36] J C Miller. *Laser Ablation: Principles and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642787201. URL https://books.google.de/books?id=zE_yCAAQBAJ.
- [37] W Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN 9783662490945. URL <https://books.google.de/books?id=tR5kDAAAQBAJ>.
- [38] Gerd Czycholl. *Grundlagen: Phononen und Elektronen in Kristallen*. Springer Spektrum, 4. auflage edition, 2016. ISBN 978-3-662-47140-1. doi: 10.1007/978-3-662-47141-8.
- [39] Wolfram 1925-2007 Brauer. *Theoretische Grundlagen der Halbleiterphysik*. Vieweg, 2., bearb. edition, 1977. URL <https://external.dandelon.com/download/attachments/dandelon/ids/DE0011EB17940D1FB6E22C12571DF00287CF3.pdf>.
- [40] Mildred Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Stephen Cronin, and Antonio Gomes Souza Filho. *Solid State Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 1. auflage edition, 2018. ISBN 978-3-662-55920-8. doi: 10.1007/978-3-662-55922-2. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-55922-2>.
- [41] Hermann Nienhaus. *Mechanik und Wärmelehre*. Springer Berlin Heidelberg, 1. auflage edition, 2017. ISBN 9783662453032. doi: 10.1515/9783110469134.
- [42] W. Kaminski. Hyperbolic heat conduction equation for materials with a nonhomogeneous inner structure. *Journal of Heat Transfer*, 112:555–560, 1990. ISSN 15288943. doi: 10.1115/1.2910422.
- [43] S. L. Sobolev. Nonlocal two-temperature model: Application to heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 94:138–144, 2016. ISSN 00179310. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.11.075. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.11.075>.
- [44] S. L. Sobolev and Weizhong Dai. Heat transport on ultrashort time and space scales in nanosized systems: Diffusive or wave-like? *Materials*, 15:4287, 2022. doi: 10.3390/ma15124287.
- [45] Renat R. Letfullin, Thomas F. George, Galen C. Duree, and Brett M. Bollinger. Ultrashort laser pulse heating of nanoparticles: Comparison of theoretical approaches. *Advances in Optical Technologies*, 2008, 2008. ISSN 16876393. doi: 10.1155/2008/251718.
- [46] J. K. Chen, J. E. Beraun, and C. L. Tham. Investigation of thermal response caused by pulse laser heating. *Numerical Heat Transfer; Part A: Applications*, 44:705–722, 2003. ISSN 15210634. doi: 10.1080/716100520.
- [47] Lan Jiang and Hai Lung Tsai. Improved two-temperature model and its application in ultrashort laser heating of metal films. *Journal of Heat Transfer*, 127:1167–1173, 2005. ISSN 00221481. doi: 10.1115/1.2035113.
- [48] M Vollmer. Newtons law of cooling revisited. *European Journal of Physics*, 30:1063–1084, 7 2009. doi: 10.1088/0143-0807/30/5/014. URL <https://doi.org/10.1088/0143-0807/30/5/014>.
- [49] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 1*. Springer, 6., überar edition, 2013. ISBN 978-3-642-25466-6. doi: 10.1007/978-3-642-25466-6. URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-25466-6>.
- [50] T L Bergman, T L Bergman, F P Incropera, D P DeWitt, and A S Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley, 2011. ISBN 9780470501979. URL <https://books.google.de/books?id=vvyloXEywMoC>.
- [51] Jürgen Eichler. *Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 8. auflage edition, 2015. ISBN 9783319998930.
- [52] Fritz Kurt Kneublihl, Markus Werner, and Sigrist Laser. *Teubner Studienbücher Physik - Laser*. Springer, 6. auflage edition, 2005. ISBN 9783835100329.

- [53] G Wedler and H J Freund. *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Wiley, 2019. ISBN 9783527827275. URL <https://books.google.de/books?id=WJ27DwAAQBAJ>.
- [54] M D Lechner. *Einführung in die Kinetik: Chemische Reaktionskinetik und Transporteigenschaften*. Springer Berlin Heidelberg, 2018. ISBN 9783662574553. URL <https://books.google.de/books?id=jIF8DwAAQBAJ>.
- [55] Roger L. Blaine and Homer E. Kissinger. Homer kissinger and the kissinger equation. *Thermochimica Acta*, 540:1–6, 2012. ISSN 00406031. doi: 10.1016/j.tca.2012.04.008. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.008>.
- [56] Micha Peleg, Mark D. Normand, and Maria G. Corradini. The arrhenius equation revisited. *Critical reviews in food science and nutrition*, 52:830–851, 2012. ISSN 15497852. doi: 10.1080/10408398.2012.667460.
- [57] Vincenzo Aquilanti, Kleber Carlos Mundim, Munusamy Elango, Steven Kleijn, and Toshio Kasai. Temperature dependence of chemical and biophysical rate processes: Phenomenological approach to deviations from arrhenius law. *Chemical Physics Letters*, 498:209–213, 2010. ISSN 00092614. doi: 10.1016/j.cplett.2010.08.035. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.035>.
- [58] M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability*, 90:395–404, 2005. ISSN 01413910. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004.
- [59] P. Šimon. Single-step kinetics approximation employing non-arrhenius temperature functions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79:703–708, 2005. ISSN 13886150. doi: 10.1007/s10973-005-0599-4.
- [60] Ivan Pacheco and Cristina Buzea. Nanomaterials and nanocomposites: Classification and toxicity, 2021. URL https://doi.org/10.1007/978-3-030-36268-3_1.
- [61] Sheng Peng, Youngmin Lee, Chao Wang, Hongfeng Yin, Sheng Dai, and Shouheng Sun. A facile synthesis of monodisperse au nanoparticles and their catalysis of co oxidation. *Nano Research*, 1:229–234, 2008. ISSN 1998-0124. doi: 10.1007/s12274-008-8026-3.
- [62] D. Hinrichs, R. Himstedt, and D. Dorfs. The size-selective interaction of key and lock nanocrystals driven by depletion attraction at the nanoscale. *Nanoscale*, 10:9899–9907, 2018. ISSN 20403372. doi: 10.1039/c8nr01893f.
- [63] Hitesh G. Bagaria, Earl T. Ada, Mohammed Shamsuzzoha, David E. Nikles, and Duane T. Johnson. Understanding mercapto ligand exchange on the surface of fept nanoparticles. *Langmuir*, 22:7732–7737, 2006. ISSN 07437463. doi: 10.1021/la0601399.
- [64] Torben Kodanek, Hadeel M. Banbela, Suraj Naskar, Patrick Adel, Nadja C. Bigall, and Dirk Dorfs. Phase transfer of 1- and 2-dimensional cd-based nanocrystals. *Nanoscale*, 7:19300–19309, 2015. ISSN 20403372. doi: 10.1039/c5nr06221g.
- [65] Neus G. Bastús, Joan Comenge, and Víctor Puntès. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: Size focusing versus ostwald ripening. *Langmuir*, 27:11098–11105, 2011. ISSN 15205827. doi: 10.1021/la201938u.
- [66] Guang Lu, Shaozhou Li, Zhen Guo, Omar K. Farha, Brad G. Hauser, Xiaoying Qi, Yi Wang, Xinyang Han, Xiaogang Liu, Joseph S. Duchene, Hua Zhang, Qichun Zhang, Xiaodong Chen, Jan Ma, Say Chye Joachim Loo, Wei D. Wei, Yanhui Yang, Joseph T. Hupp, and Fengwei Huo. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. *Nature Chemistry*, 4:310–316, 2012. ISSN 17554330. doi: 10.1038/nchem.1272.
- [67] Sasanka Deka, Alessandro Genovese, Yang Zhang, Karol Miszta, Giovanni Bertoni, Roman Krahne, Cinzia Giannini, and Liberato Manna. Phosphine-free synthesis of p-type copper(i) selenide nanocrystals in hot coordinating solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 132:8912–8914, 2010. ISSN 00027863. doi: 10.1021/ja103223x.
- [68] Andreas Wolf, Lisa Diestel, Franziska Lübckemann, Torben Kodanek, Tarek Mohamed, Jürgen Caro, and Dirk Dorfs. Plasmonic semiconductor nanoparticles in a metal-organic framework structure and their in situ cation exchange. *Chemistry of Materials*, 28:7511–7518, 2016. ISSN 15205002. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03425.
- [69] Chao Sun, Mengya Liu, Yu Zou, Jiandong Wei, and Jiang Jiang. Synthesis of plasmonic au-cus hybrid nanocrystals for photothermal transduction and chemical transformations. *RSC Advances*, 6:26374–26379, 2016. ISSN 20462069. doi: 10.1039/c6ra02425d.
- [70] Xiong Liu, Mark Atwater, Jinhai Wang, and Qun Huo. Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 58:3–7, 2007. ISSN 09277765. doi: 10.1016/j.colsurfb.2006.08.005.
- [71] Malvern. Malvern zetasizer zs dls user manual. *MAN0485 Issue 1.1 April 2013*, 67:13–1 – 13–3, 2013. ISSN 15206424.
- [72] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44:1272–1276, 12 2011. ISSN 00218898. doi: 10.1107/S0021889811038970/FULL. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1107/S0021889811038970> <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0021889811038970> <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1107/S0021889811038970>.
- [73] Saulius Graulis, Daniel Chateigner, Robert T. Downs, A. F.T. Yokochi, Miguel Quirós, Luca Lutterotti, Elena Manakova, Justas Butkus, Peter Moeck, and Armel Le Bail. Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures. *urn:issn:0021-8898*, 42:726–729, 5 2009. ISSN 0021-8898. doi: 10.1107/S0021889809016690. URL <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?kk5039>.
- [74] Rita Sandhu, Nishi Singh, Jyotika Dhankhar, Kamal Gandhi, and Rajan Sharma. Dynamic light scattering (dls) technique, principle, theoretical considerations and applications, 2018.
- [75] Xin Chen and Jianguo Wen. In situ wet-cell tem observation of gold nanoparticle motion in an aqueous solution. *Nanoscale Research Letters*, 7:1–6, 2012. ISSN 1556276X. doi: 10.1186/1556-276X-7-598.
- [76] Shabnam Samimi, Niloufar Maghsoudnia, Reza Baradaran Eftekhari, and Farid Dorkoosh. Chapter 3 - lipid-based nanoparticles for drug delivery systems, 2019. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128140314000039>.
- [77] John F Moulder, William F Stickle, Warren M Sobol, and Kenneth D Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, neuausgabe edition, 1992. ISBN 9780964812413.

- [78] Alistair McNeillie, Donald H. Brown, W. Ewen Smith, Martin Gibson, and Lewis Watson. X-ray photoelectron spectra of some gold compounds. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1:767–770, 1980. ISSN 14727773. doi: 10.1039/DT9800000767.
- [79] C. Battistoni, G. Mattogno, F. Cariati, L. Naldini, and A. Sgamellotti. Xps photoelectron spectra of cluster compounds of gold. *Inorganica Chimica Acta*, 24:207–210, 1977. ISSN 00201693. doi: 10.1016/S0020-1693(00)93875-1.
- [80] The international xpsdatabase of xps reference spectra, peak-fits, be tables, 2022. URL <https://xpsdatabase.com/carbon-c-z6/>.
- [81] X-ray photoelectron spectroscopy (xps) reference pages, 2022. URL <https://www.xpsfitting.com/>.
- [82] S. Wageh, Anwer A. Higazy, and Ahmed S. Hassouna. Optical properties and thermal degradation of cdse capped with 3-mercaptopropionic acid. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24:3049–3057, 2013. ISSN 09574522. doi: 10.1007/s10854-013-1210-6.
- [83] K. P. C. Vollhardt, Neil E. Schore, Holger Butenschoen, Kathrin-Maria Roy, and WILEY-VCH. *Organische Chemie*. Wiley-VCH, 6. auflage edition, 2020. ISBN 9783527345823.
- [84] Oxygen (o), z=8 - xpsdatabase - xps reference spectra and 6 be tables - spectra-base, 2022. URL <https://xpsdatabase.com/oxygen-o-z8/>.
- [85] Amol Chandekar, Sandip K. Sengupta, and James E. Whitten. Thermal stability of thiol and silane monolayers: A comparative study. *Applied Surface Science*, 256:2742–2749, 2010. ISSN 01694332. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.11.020.
- [86] Hungchun Tsai, Emily Hu, Kuoguang Perng, Minkar Chen, Jung Chun Wu, and Yee Shyi Chang. Instability of gold oxide au₂o₃. *Surface Science*, 537, 2003. ISSN 00396028. doi: 10.1016/S0039-6028(03)00640-X.
- [87] Sulfur (s), z=16 - xpsdatabase - xps reference spectra and 6 be tables - spectra-base, 2022. URL <https://xpsdatabase.com/sulfur-s-z16/>.
- [88] Anja Maria Steiner, Franziska Lissel, Andreas Fery, Jannika Lauth, and Marcus Scheele. Prospects of coupled organic-inorganic nanostructures for charge and energy transfer applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60:1152–1175, 2021. ISSN 15213773. doi: 10.1002/anie.201916402.
- [89] Avogadro Chemistry. Avogadro, 2016. URL <http://avogadro.cc/>.
- [90] Cristina Della Pina, Ermelinda Falletta, Michele Rossi, and Adriano Sacco. Selective deactivation of gold catalyst. *Journal of Catalysis*, 263:92–97, 2009. ISSN 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2009.01.014. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2009.01.014>.
- [91] J. Oudar. Sulfur adsorption and poisoning of metallic catalysts. *Catalysis Reviews*, 22:171–195, 1980. ISSN 15205703. doi: 10.1080/03602458008066533.
- [92] Yan Zhang, Xinjiang Cui, Feng Shi, and Youquan Deng. Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis. *Chemical Reviews*, 112:2467–2505, 2012. ISSN 00092665. doi: 10.1021/cr200260m.
- [93] Takeshi Tsuji, Tatsuya Yahata, Masato Yasutomo, Kazunobu Igawa, Masaharu Tsuji, Yoshie Ishikawa, and Naoto Koshizaki. Preparation and investigation of the formation mechanism of submicron-sized spherical particles of gold using laser ablation and laser irradiation in liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:3099–3107, 2013. ISSN 14639076. doi: 10.1039/c2cp44159d.
- [94] Akinori Takami, Hideaki Kurita, and Seiichiro Koda. Laser-induced size reduction of noble metal particles. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:1226–1232, 1999. ISSN 15206106. doi: 10.1021/jp983503o.
- [95] Susumu Inasawa, Masakazu Sugiyama, and Yukio Yamaguchi. Laser-induced shape transformation of gold nanoparticles below the melting point: The effect of surface melting. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:3104–3111, 2005. ISSN 15206106. doi: 10.1021/jp045167j.
- [96] Susumu Inasawa, Masakazu Sugiyama, Suguru Noda, and Yukio Yamaguchi. Spectroscopic study of laser-induced phase transition of gold nanoparticles on nanosecond time scales and longer. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:3114–3119, 2006. ISSN 15206106. doi: 10.1021/jp057175l.
- [97] Renat R. Letfullin, Charles Joenathan, Thomas F. George, and Vladimir P. Zharov. Laser-induced explosion of gold nanoparticles: Potential role for nanophotothermolysis of cancer. *Nanomedicine*, 1:473–480, 2006. ISSN 17435889. doi: 10.2217/17435889.1.4.473.
- [98] Min Hu and Gregory V. Hartland. Heat dissipation for au particles in aqueous solution: Relaxation time versus size. *Journal of Physical Chemistry B*, 106:7029–7033, 2002. ISSN 15205207. doi: 10.1021/jp020581CCC:22.00.
- [99] Rasmus Himstedt, Dominik Hinrichs, and Dirk Dorfs. Extinction coefficient of plasmonic nickel sulfide nanocrystals and gold-nickel sulfide core-shell nanoparticles. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233:3–14, 2019. ISSN 09429352. doi: 10.1515/zpch-2018-1165.
- [100] Dong Kwan Kim, Yoon Jo Hwang, Cheolho Yoon, Hye On Yoon, Ki Soo Chang, Gaehang Lee, Seungwoo Lee, and Gi Ra Yi. Experimental approach to the fundamental limit of the extinction coefficients of ultra-smooth and highly spherical gold nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:20786–20794, 2015. ISSN 14639076. doi: 10.1039/C5CP02968F.
- [101] Susumu Inasawa, Masakazu Sugiyama, and Yukio Yamaguchi. Laser-induced shape transformation of gold nanoparticles below the melting point: The effect of surface melting. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:3104–3111, 2005. ISSN 15206106. doi: 10.1021/jp045167j.
- [102] Philip A. MacFaul, Linette Ruston, and J. Matthew Wood. Activation energies for the decomposition of pharmaceuticals and their application to predicting hydrolytic stability in drug discovery. *MedChemComm*, 2:140–142, 2011. ISSN 20402503. doi: 10.1039/c0md00214c.
- [103] Mojtaba Shamsipur, Seied Mahdi Pourmortazavi, Ali Akbar Miran Beigi, Rouhollah Heydari, and Mina Khatibi. Thermal stability and decomposition kinetic studies of acyclovir and zidovudine drug compounds. *AAPS PharmSciTech*, 14:287–293, 2013. ISSN 15309932. doi: 10.1208/s12249-012-9916-y.

- [104] Andrei Rotaru, Anca Moanță, Gina Popa, P. Rotaru, and E. Segal. Thermal decomposition kinetics of some aromatic azomonoethers part iv. non-isothermal kinetics of 2-allyl-4-((4-(4-methylbenzyloxy)phenyl) diazenyl)phenol in air flow. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97:485–491, 2009. ISSN 15882926. doi: 10.1007/s10973-009-0214-1.
- [105] Daniel Werner and Shuichi Hashimoto. Improved working model for interpreting the excitation wavelength- and fluence-dependent response in pulsed laser-induced size reduction of aqueous gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:5063–5072, 2011. ISSN 19327447. doi: 10.1021/jp109255g.
- [106] Yiming Zhang, Julian R.G. Evans, and Shoufeng Yang. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56:328–337, 2011. ISSN 00219568. doi: 10.1021/je1011086.
- [107] K. Boboridis, G. Pottlacher, and H. Jäger. Determination of the critical point of gold. *International Journal of Thermophysics*, 20:1289–1297, 1999. ISSN 0195928X. doi: 10.1023/A:1022687811410.
- [108] N. M. Bulgakova and A. V. Bulgakov. Pulsed laser ablation of solids: Transition from normal vaporization to phase explosion. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 73:199–208, 2001. ISSN 09478396. doi: 10.1007/s003390000686.
- [109] Gestis-stoffdatenbank, 2022. URL <https://gestis.dguv.de/data?name=492709>.
- [110] Max Niemeyer, Patrick Bessel, Pascal Rusch, Rasmus Himstedt, Daniel Kranz, Hadir Borg, Nadja C Bigall, and Dirk Dorfs. Nanosecond pulsed laser-heated nanocrystals inside a metal-organic framework matrix. *ChemNanoMat*, 8:e202200169, 6 2022. ISSN 2199-692X. doi: 10.1002/cnma.202200169. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cnma.202200169> <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cnma.202200169>.
- [111] Guangchao Zheng, Sarah de Marchi, Vanesa López-Puente, Kadir Sentosun, Lakshminarayana Polavarapu, Ignacio Pérez-Juste, Eric H. Hill, Sara Bals, Luis M. Liz-Marzán, Isabel Pastoriza-Santos, and Jorge Pérez-Juste. Encapsulation of single plasmonic nanoparticles within zif-8 and sers analysis of the mof flexibility. *Small*, pages 3935–3943, 2016. ISSN 16136829. doi: 10.1002/sml.201600947.
- [112] M Otto. *Analytische Chemie*. Wiley, 2006. ISBN 9783527314164. URL <https://books.google.de/books?id=WufqAAAAAAAJ>.
- [113] Olga Karagiari, Marianne B. Lalonde, Wojciech Bury, Amy A. Sarjeant, Omar K. Farha, and Joseph T. Hupp. Opening zif-8: A catalytically active zeolitic imidazolate framework of sodalite topology with unsubstituted linkers. *Journal of the American Chemical Society*, 134:18790–18796, 2012. ISSN 00027863. doi: 10.1021/ja308786r.
- [114] Yu Te Liao, Jeffrey E. Chen, Yohei Isida, Tetsu Yonezawa, Wei Chen Chang, Saad M. Alshehri, Yusuke Yamauchi, and Kevin C.W. Wu. De novo synthesis of gold-nanoparticle-embedded, nitrogen-doped nanoporous carbon nanoparticles (au@nc) with enhanced reduction ability. *ChemCatChem*, 8:502–509, 2 2016. ISSN 18673899. doi: 10.1002/CCTC.201501020.
- [115] By H Okamoto and T B Massalski. The au-zn (gold-zinc) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10:59–69, 1989.
- [116] L Weber. Die struktur von zn o. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 58:398–403, 1923.
- [117] J.J. Pireaux, M Chtaib, J.P Delrue, P.A. Thiry, M Liehr, and R Caudano. Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: I. substrate impurity effects on molecular oxygen adsorption in ultra high vacuum. *Surface Science*, 141:211–220, 1984.
- [118] Brian R Strohmeier and David M Hercules. Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and gamma-alumina. *Journal of Catalysis*, 86:266–279, 1984. ISSN 0021-9517. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90372-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90372-5). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951784903725>.
- [119] N H Turner and A M Single. Determination of peak positions and areas from wide-scan xps spectra. *Surface and Interface Analysis*, 15:215–222, 1990. doi: <https://doi.org/10.1002/sia.740150305>. URL <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.740150305>.
- [120] J C Fuggle, E Källne, L M Watson, and D J Fabian. Electronic structure of aluminum and aluminum-noble-metal alloys studied by soft-x-ray and x-ray photoelectron spectroscopies. *Phys. Rev. B*, 16:750–761, 7 1977. doi: 10.1103/PhysRevB.16.750. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.750>.
- [121] D Chadwick and T Hashemi. Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys. *Corrosion Science*, 18:39–51, 1978. ISSN 0010-938X. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(78\)80074-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80074-2). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X78800742>.
- [122] Patrick Brant and Robert D. Feltham. X-ray photoelectron spectra of aryldiazo derivatives of transition metals. *Journal of Organometallic Chemistry*, 120, 1976. ISSN 0022328X. doi: 10.1016/S0022-328X(00)98062-8.
- [123] Jonas Baltusaitis, Pradeep M. Jayaweera, and Vicki H. Grassian. Xps study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11:8295–8305, 2009. ISSN 14639076. doi: 10.1039/b907584d.
- [124] Kanika Bharti, Shahbaz Ahmad Lone, Ankita Singh, Sandip Nathani, Partha Roy, and Kalyan K. Sadhu. Green synthesis of luminescent gold-zinc oxide nanocomposites: Cell imaging and visible light-induced dye degradation. *Frontiers in Chemistry*, 9:1–12, 2021. ISSN 22962646. doi: 10.3389/fchem.2021.639090.
- [125] S. W. Gaarenstroom and N. Winograd. Initial and final state effects in the esca spectra of cadmium and silver oxides. *The Journal of Chemical Physics*, 67:3500–3506, 1977. ISSN 00219606. doi: 10.1063/1.435347.
- [126] Stephen A Best, Patrick Brant, Robert D Feltham, Thomas B Rauchfuss, D Max Roundhill, and Richard A Walton. X-ray photoelectron spectra of inorganic molecules. 18. observations on sulfur 2p binding energies in transition metal complexes of sulfur-containing ligands. *Inorganic Chemistry*, 16:1976–1979, 8 1977. ISSN 0020-1669. doi: 10.1021/ic50174a030. URL <https://doi.org/10.1021/ic50174a030>. doi: 10.1021/ic50174a030.
- [127] Charles T Campbell, Karen A Daube, and J M White. Cu/zno (0001) and znoc/cu (111): model catalysts for methanol synthesis. *Surface science*, 182:458–476, 1987.

- [128] G Deroubaix and P Marcus. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides. *Surface and Interface Analysis*, 18:39–46, 1992.
- [129] M Hashida, H Mishima, S Tokita, and S Sakabe. Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond-pulse laser, 2009.
- [130] Jie Zhang, Yuzhong Yao, and Wei Kong. Coulomb explosion in nanosecond laser fields. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11:1100–1105, 2 2020. ISSN 19487185. doi: 10.1021/acs.jpcllett.0c00092.
- [131] Yuki Osaka, Satoshi Sugano, and Shuichi Hashimoto. Plasmonic-heating-induced nanofabrication on glass substrates. *Nanoscale*, 8:18187–18196, 2016. ISSN 20403372. doi: 10.1039/c6nr06543k.
- [132] Help online - origin help - lognormal, 2022. URL <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/LogNormal-FitFunc>.
- [133] Ekaterina Y. Lukianova-Hleb, Alexey N. Volkov, and Dmitri O. Lapotko. Laser pulse duration is critical for the generation of plasmonic nanobubbles. *Langmuir*, 30:7425–7434, 2014. ISSN 15205827. doi: 10.1021/la5015362.
- [134] Jin Chong Tan, Thomas D. Bennett, and Anthony K. Cheetham. Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107:9938–9943, 2010. ISSN 00278424. doi: 10.1073/pnas.1003205107.
- [135] Shuang Liu, Li Xian Sun, Yan Li Zhou, and Lan Tao Liu. Heat capacities and thermodynamic properties of a zn-based zeolitic imidazolate framework. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135:3191–3196, 2019. ISSN 15882926. doi: 10.1007/s10973-018-7605-0. URL <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7605-0>.
- [136] Xiaoliang Zhang and Jianwen Jiang. Thermal conductivity of zeolitic imidazolate framework-8: A molecular simulation study. *Journal of Physical Chemistry C*, 117:18441–18447, 2013. ISSN 19327447. doi: 10.1021/jp405156y.
- [137] Hristina Staleva, Sara E Skrabalak, Christopher R Carey, Thomas Kosel, Younan Xia, Gregory V Hartland, Catherine S Kealley, Michael B Cortie, Abbas I Maarof, Xiaohua Wu, Yugang Sun, Matthew Pelton, Haining Wang, Shengli Zou, Phys Chem, Chem Phys, Hiromi Okamoto, Phys Chem, Chem Phys, Matthew Rycenga, Kirk K Hou, Claire M Cobley, G Andrea, Pedro H C Camargo, Younan Xia, Jessica Rodríguez-fernández, Alison M Funston, Ramón A Álvarez puebla, Luis M Liz-marzán, Peter Zijlstra, James W M Chon, Min Gu, Phys Chem, Peter Zijlstra, James W M Chon, and Min Gu. Nanophotonics: Plasmonics and metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11:5866–5866, 2009. ISSN 14639076. doi: 10.1039/b911746f.
- [138] Shuichi Hashimoto, Daniel Werner, and Takayuki Uwada. Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13:28–54, 2012. ISSN 13895567. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.01.001. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.01.001>.
- [139] Ekaterina Lukianova-Hleb, Ying Hu, Loredana Latterini, Luigi Tarpani, Seunghyun Lee, Rebekah A. Drezek, Jason H. Hafner, and Dmitri O. Lapotko. Plasmonic nanobubbles as transient vapor nanobubbles generated around plasmonic nanoparticles. *ACS Nano*, 4:2109–2123, 2010. ISSN 1936086X. doi: 10.1021/nm1000222.
- [140] Hugh D Young and Roger A Freedman. *University Physics with Modern Physics in SI Units*. Pearson Education, 15. auflage edition, 2019. ISBN 9780321973610. [Young2019].
- [141] Tommi Tynell, Ashutosh Giri, John Gaskins, Patrick E. Hopkins, Paolo Mele, Koji Miyazaki, and Maarit Karppinen. Efficiently suppressed thermal conductivity in zno thin films via periodic introduction of organic layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 2:12150–12152, 2014. ISSN 20507496. doi: 10.1039/c4ta02381a.
- [142] R W Boyd. *Nonlinear Optics*. Elsevier Science, 2003. ISBN 9780080479750. URL <https://books.google.de/books?id=3vHb7WGXmSQC>.
- [143] Christian Köhler, Roland Guichard, Emmanuel Lorin, Szczepan Chelkowski, André D. Bandrauk, Luc Bergé, and Stefan Skupin. Saturation of the nonlinear refractive index in atomic gases. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 87, 4 2013. ISSN 10502947. doi: 10.1103/PhysRevA.87.043811.
- [144] Kenji Koga and Makoto Hirasawa. Gas-phase generation of noble metal-tipped nio nanorods by rapid thermal oxidation. *Materials Research Express*, 1, 12 2015. ISSN 20531591. doi: 10.1088/2053-1591/1/4/045021.
- [145] F B Lewis and N H Saunders. The thermal conductivity of nio and coo at the neel temperature. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6:2525–2532, 8 1973. ISSN 0022-3719. doi: 10.1088/0022-3719/6/15/012. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/6/15/012>.
- [146] Muhammad Safdar, Mehmet Ozaslan, Rozhgar A. Khailany, Sehrish Latif, Yasmeen Junejo, Muhammad Saeed, Mustafa S. Al-Attar, and Belan O. Kanabe. Synthesis, characterization and applications of a novel platinum-based nanoparticles: Catalytic, antibacterial and cytotoxic studies. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30: 2430–2439, 2020. ISSN 15741451. doi: 10.1007/s10904-019-01387-7. URL <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01387-7>.
- [147] Guangchao Zheng, Isabel Pastoriza-Santos, Jorge Pérez-Juste, and Luis M. Liz-Marzán. Plasmonic metal-organic frameworks. *SmartMat*, 2:446–465, 12 2021. ISSN 2688-819X. doi: 10.1002/smm2.1047. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smm2.1047>.
- [148] T. Thuy Trinh, Ryota Sato, Masanori Sakamoto, Yoshifumi Fujiyoshi, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, and Toshiharu Teranishi. Visible to near-infrared plasmon-enhanced catalytic activity of pd hexagonal nanoplates for the suzuki coupling reaction. *Nanoscale*, 7:12435–12444, 2015. ISSN 20403372. doi: 10.1039/c5nr03841c.
- [149] Samaneh Malek and Reza Poursalehi. Nanosecond pulsed laser heating of colloidal copper nanoparticles in water. volume 829, pages 263–267, 2014. ISBN 9783037859070. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.829.263.
- [150] Anchu Ashok, Arya Arackal, and George Jacob. Study of surface plasmon excitation on different structures of gold and silver. *Nanoscience and Nanotechnology*, 5:71–81, 2015. doi: 10.5923/j.nn.20150504.01. URL <http://journal.sapub.org/nn>.
- [151] V. J. Keast, C. J. Walhout, T. Pedersen, N. Shahcheraghi, M. B. Cortie, and D. R.G. Mitchell. Higher order plasmonic modes excited in ag triangular nanoplates by an electron beam. *Plasmonics*, 11:1081–1086, 2016. ISSN 15571963. doi: 10.1007/s11468-015-0145-6. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11468-015-0145-6>.

- [152] Guillaume Baffou, Romain Quidant, and F. Javier García De Abajo. Nanoscale control of optical heating in complex plasmonic systems. *ACS Nano*, 4:709–716, 2010. ISSN 19360851. doi: 10.1021/nn901144d.
- [153] P Nithiarasu, Roland Lewis, and K N Seetharamu. *Fundamentals of the finite element method for heat and mass transfer*. John Wiley and Sons, 5 2015. ISBN 978-0-470-75625-6.
- [154] Jeffrey M. McMahon, Anne Isabelle Henry, Kristin L. Wustholz, Michael J. Natan, R. Griffith Freeman, Richard P. Van Duyne, and George C. Schatz. Gold nanoparticle dimer plasmonics: Finite element method calculations of the electromagnetic enhancement to surface-enhanced raman spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394:1819–1825, 8 2009. ISSN 16182642. doi: 10.1007/s00216-009-2738-4.
- [155] Santiago Manrique-Bedoya, Mohammad Abdul-Moqueet, Priscilla Lopez, Tara Gray, Matthew Disiena, Andrew Locker, Sharon Kwee, Liang Tang, R. Lyle Hood, Yusheng Feng, Nicolas Large, and Kathryn M. Mayer. Multiphysics modeling of plasmonic photothermal heating effects in gold nanoparticles and nanoparticle arrays. *Journal of Physical Chemistry C*, 124:17172–17182, 8 2020. ISSN 19327455. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02443.
- [156] Pu Tian. Molecular dynamics simulations of nanoparticles. *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C*, 104:142–164, 2008. ISSN 02601826. doi: 10.1039/b703897f.
- [157] Junlei Sun, Pingan Liu, Mengjun Wang, and Junpeng Liu. Molecular dynamics simulations of melting iron nanoparticles with/without defects using a reaxff reactive force field. *Scientific Reports*, 10, 12 2020. doi: 10.1038/s41598-020-60416-5.
- [158] Moran Jerabek-Willemsen, Timon André, Randy Wanner, Heide Marie Roth, Stefan Duhr, Philipp Baaske, and Dennis Breitsprecher. Microscale thermophoresis: Interaction analysis and beyond. *Journal of Molecular Structure*, 1077:101–113, 2014. ISSN 0022-2860. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.03.009>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286014002750>. Fluorescence studies of biomolecular association processes.
- [159] Pan Hu, Jia Zhuang, Lien Yang Chou, Hiang Kwee Lee, Xing Yi Ling, Yu Chun Chuang, and Chia Kuang Tsung. Surfactant-directed atomic to mesoscale alignment: Metal nanocrystals encased individually in single-crystalline porous nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 136:10561–10564, 2014. ISSN 15205126. doi: 10.1021/ja5048522.
- [160] Seunghwan Yoo, Sun Woo Yoon, Woo Nam Jung, Moon Hyun Chung, Hyunjun Kim, Hagkeun Jeong, and Kyung Hwa Yoo. Photothermal inactivation of universal viral particles by localized surface plasmon resonance mediated heating filter membrane. *Scientific Reports*, 12:1–12, 2022. ISSN 20452322. doi: 10.1038/s41598-022-05738-2. URL <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05738-2>.
- [161] Michael B. Cortie, David L. Cortie, and Victoria Timchenko. Heat transfer from nanoparticles for targeted destruction of infectious organisms. *International Journal of Hyperthermia*, 34:157–167, 2018. ISSN 14645157. doi: 10.1080/02656736.2017.1410236. URL <https://doi.org/10.1080/02656736.2017.1410236>.
- [162] A Hudson and R R Nelson. *University Physics*. Saunders College Pub., 1990. ISBN 9780030469824. URL <https://books.google.de/books?id=H9tPAAAAAAJ>.
- [163] Marcia Huber and Allan Harvey. *Thermal Conductivity of Gases*. CRC-Press, Boca Raton, FL, 11 2011. URL https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=907540.
- [164] K S Krane. *Modern Physics*. Wiley, 2019. ISBN 9781119495550. URL <https://books.google.de/books?id=-x-VDwAAQBAJ>.
- [165] Y S Touloukian, R W Powell, C Y Ho, and P G Klemens. Thermophysical properties of matter - the tprc data series. volume 1. thermal conductivity - metallic elements and alloys. (reannouncement). data book, 1 1970.

Max Niemeyer

Lebenslauf



Persönliche Daten

Geburtsdatum 28.10.1988
Geburtsstadt Hannover, Deutschland

Ausbildung

- seit 07/2018 **Leibniz Universität, Hannover**
Doktorand am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
- Dissertation „Wärmeeintrag und Temperaturprofile an der Oberfläche und in der Umgebung von plasmonischen durch Nanosekunden-Laserpulse geheizten Nanopartikeln und Nanoheteropartikeln,, (Wird voraussichtlich eingereicht im Frühjahr 2023)
- 04/2016 – 07/2018 **Leibniz Universität, Hannover**
Studiengang: Master Material und Nanochemie, Abschluss: Master of Science (1,6)
- Abschlussarbeit „Synthese und Charakterisierung von Hybrid-Nanopartikeln mit plasmonischen und katalytischen Eigenschaften,, (Note: 1,0)
- 10/2010 – 03/2016 **Leibniz Universität, Hannover**
Studiengang: Bachelor Chemie, Abschluss: Bachelor of Science (2,5)
- Abschlussarbeit „Analyse der Bindungs- und Wirkeigenschaften neuer Myosin A Hemmstoffe,, (Note: 1,7)
- 10/2008 – 09/2010 **Leibniz Universität, Hannover**
Studiengang: Bachelor Physik, ohne Abschluss
- 08/2005 – 06/2008 **Integrierte Gesamtschule (IGS) Hannover-Mühlenberg, Hannover**
Abschluss: Abitur

Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge

- 9/2022 **Paper als Co-Autor**, im *Journal: Journal of Physical Chemistry C*, „Size-Dependent Threshold of the Laser-Induced Phase Transition of Colloidally Dispersed Copper Oxide Nanoparticles“

- 5/2022 **Paper als Erstautor**, im Journal: *CHEMNANOMAT*, „Nanosecond Pulsed Laser-Heated Nanocrystals Inside a Metal-Organic Framework Matrix“
- 5/2021 **Poster**, *Bunsen-Tagung*, Online, „Degradation Kinetics of Anionic and Cationic Dye Molecules under Nanosecond Laserpulse Induced Plasmonic Heating of Gold Nanoparticles“
- 1/2021 **Vortrag**, *Doktorandenkolloquium PhoenixD*, Online, „AK Dorfs: Plasmonics and Lasers“ (Vorstellung der Forschungsthemen des Arbeitskreises Dorfs)
- 5/2018 **Poster**, *Bunsen-Tagung*, Hannover, „Synthesis and Characterisation of Multi Component Nanocrystals with Plasmonic and Catalytic Properties“

Praktische Erfahrungen

- 2018 - 2022 **Als Doktorand**, *Leibniz Universität Hannover*, Deutschland
- Beschaffung von Geräten und Einrichtung eines Laserlabors mit adequateen Sicherheitsstandards.
 - Betreuung von Studenten in Laborpraktika und Leitung von Übungsgruppen.
 - Regelmäßige Präsentation und Diskussion von Forschungsergebnissen in englischer Sprache.
- 05/2017 **Minijob**, *Verein Miteinander.Wedemark*, Deutschland
Erstellung einer Vereinswebseite.
- 03/2010 **Minijob**, *Leibniz Universität Hannover*, Deutschland
Studentische Aushilfe auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG).

Wissenschaftliche Expertise

Gepulste Laser, Plasmonik, Nanopartikelsynthese, UV-Vis Spektroskopie, Thermogravimetrie, Glove-Box Benutzung, Röntgenpulverdiffraktometrie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Dynamische Lichtstreuung, Zeta-Potential Messung, Vakuum Synthese

Auslandserfahrungen

- 10/2008 **Xianming Junior High School**, *Shanghai*, China
3-wöchiger Schüleraustausch

Sprachkenntnisse

- Deutsch **Erstsprache**
- Englisch **Selbständige Sprachverwendung (B2)**
- Französisch **Elementare Sprachverwendung (A1)**

EDV Kenntnisse

- Betriebssysteme **Windows**, *Kompetente Verwendung*
Linux, *Kompetente Verwendung*
- Programmierung **Python**, *Grundkenntnisse*
C#, *Grundkenntnisse*
LabView, *Grundkenntnisse*
- Anwendungen **Microsoft Office**, *Kompetente Verwendung*
LaTeX, *Kompetente Verwendung*

Besondere Kenntnisse

- 2022 **Wissenschaftliches Schreiben**, *Studentischer Kurs mit Zertifikat*
- 2019 **Good Manufacturing Practice (GMP)**, *Studentischer Kurs mit Zertifikat*

Engagement

- 2014 - 2018 **Fachrat Chemie, Biochemie, Life Science, Leibniz Universität Hannover**
Betreuung des Webservers und der Webseite

Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge

- 9/2022 **Paper als Co-Autor**, im Journal: *Journal of Physical Chemistry C*, „Size-Dependent Threshold of the Laser-Induced Phase Transition of Colloidally Dispersed Copper Oxide Nanoparticles“
- 5/2022 **Paper als Erstautor**, im Journal: *CHEMNANOMAT*, „Nanosecond Pulsed Laser-Heated Nanocrystals Inside a Metal-Organic Framework Matrix“
- 5/2021 **Poster**, *Bunsen-Tagung*, Online, „Degradation Kinetics of Anionic and Cationic Dye Molecules under Nanosecond Laserpulse Induced Plasmonic Heating of Gold Nanoparticles“
- 1/2021 **Vortrag**, *Doktorandenkolloquium PhoenixD*, Online, „AK Dorfs: Plasmonics and Lasers“ (Vorstellung der Forschungsthemen des Arbeitskreises Dorfs)
- 5/2018 **Poster**, *Bunsen-Tagung*, Hannover, „Synthesis and Characterisation of Multi Component Nanocrystals with Plasmonic and Catalytic Properties“