

Untersuchung von Wechselwirkungen plasmonischer Nanostrukturen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

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

genehmigte Dissertation
von
Torben Kodanek, M. Sc.

2018

Referent: PD Dr. rer. nat. Dirk Dorfs

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 26.07.2018

Kurzzusammenfassung

Der Fokus der Arbeit liegt auf zwei Effekten, die anhand der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz (LOPR) quasisphärischer Silber-Nanopartikel untersucht wurden: Nahfeld-Plasmon-Kopplung und plasmonverstärkte Fluoreszenz. Eine Einkapselung der Silber-Nanopartikel mit Schalen aus amorphem Siliziumdioxid (Silber@Silica) erzeugten zudem verschiedene Abstände zwischen den wechselwirkenden Spezies. Hierdurch wurden die Abstandsabhängigkeiten der verschiedenen Effekte betrachtet.

Mit der Lyophilisierung wurde ein Verfahren eingesetzt, das die Silber-Nanostrukturen unter Erhalt ihrer LOPR zu Netzwerken verknüpft. Spektroskopische Untersuchungen ließen erkennen, dass auf die optischen Eigenschaften solcher Netzwerke mehrere Prozesse einwirken. Die Nahfeld-Plasmon-Kopplung zeigte sich dabei in einer spektralen Verschiebung der LOPR zu kürzeren Wellenlängen sowie in einer Zunahme der Linienbreite. Vergrößerte Abstände zwischen den Silber-Nanopartikeln führten wiederum zu optischen Eigenschaften, die denjenigen des eingesetzten Kolloids ähneln.

Im Falle der plasmonverstärkten Fluoreszenz beschäftigt sich die Arbeit zunächst mit der Herstellung der Hybridsysteme. Als Fluorophore wurden null-, ein- und zwei-dimensionale hydrophobe CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen eingesetzt. Zudem ließen sich die hydrophoben Fluorophore durch einen Ligandenaustausch mit thiolhaltigen Verbindungen ins wässrige Medium transferieren. Hierzu lieferte eine separate Studie vorab Kenntnisse über die für die Fluoreszenzlöschung relevanten Faktoren. Diesbezüglich beeinträchtigten die infolge des Liganden erzeugten Lochhaftstellen sowie eine mangelhaft passivierte CdSe-Phase die Fluoreszenzeigenschaften der transferierten Nanoheterostrukturen. Wie sich bei der Herstellung der Hybridsysteme herausgestellt hat, stellen die Porosität der Silica-Schale und/oder freie Silber-Spezies signifikante Störfaktoren dar. Die Immobilisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel in Verbindung mit dem Tropfengussverfahren unter hydrophoben Bedingungen erwies sich jedoch als zielführende Methode. Anhand von Ensemblemessungen konnte hierbei an den null- und eindimensionalen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen eine plasmonverstärkte Fluoreszenz nachgewiesen werden. In diesen Systemen hing die Verstärkung von der Silica-Schalendicke und bei der anisotropen CdSe@CdS-Nanoheterostruktur zusätzlich von deren räumlicher Orientierung ab.

Schlagnworte: Nanostrukturen, lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz, Nahfeld-Plasmon-Kopplung, plasmonverstärkte Fluoreszenz

Abstract

The present work deals with two effects on the basis of the localized surface plasmon resonance (LSPR) of quasi-spherical silver nanoparticles, namely near-field plasmon coupling and plasmon-enhanced fluorescence. The silver nanoparticles were also coated with amorphous silica shells (silver@silica) to induce distances between the interacting species. Thus, the distance dependence of the aforementioned effects was able to be investigated.

With regard to the plasmon coupling, silver nanostructures were initially assembled by lyophilization into macroscopic networks exhibiting a LSPR. Spectroscopic analyses have revealed that the optical properties of these networks are affected by several processes. Here, the near-field plasmon coupling has caused a spectral shift of the LSPR to shorter wavelengths and a broadening of its linewidth. By increasing the distance between the silver nanoparticles with the aid of the silica shell, optical properties similar to the ones of the colloidal nanoparticle solution have been obtained.

The research about the plasmon-enhanced fluorescence starts with the creation of hybrid systems by employing different methods. As fluorescence components, zero-, one- and two-dimensional hydrophobic CdSe@CdS nanoheterostructures were utilized. In addition, ligand exchange reactions with thiol-based compounds allowed the phase transfer of these hydrophobic fluorophores into aqueous media. On this issue, a separate study was carried out before in order to analyze the behavior of the fluorescence properties without silver nanostructures. As it has turned out, hole traps induced by the ligands and poor insulation of the CdSe phase are mainly responsible for fluorescence quenching of the transferred nanoheterostructures. In the case of the plasmon-enhanced fluorescence, most procedures have resulted in no intensification due to a porous silica shell and/or mobile silver species. However, the drop casting on immobilized silver@silica nanoheteroparticles under hydrophobic conditions has proved to be effective. Concerning this matter, the plasmon-enhanced fluorescence was determined by ensemble measurements for zero- and one-dimensional CdSe@CdS nanoheterostructures. Here, the enhancement has depended on the silica shell thickness and in the case of the anisotropic CdSe@CdS nanoheterostructures also on the spatial orientation.

Keywords: nanostructures, localized surface plasmon resonance,
near-field plasmon coupling, plasmon-enhanced fluorescence

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
Kapitel 1: Einleitung	1
Kapitel 2: Theorie.....	6
2.1 Die dielektrische Funktion der Metalle.....	7
2.1.1 Das Drude-Sommerfeld-Modell	7
2.1.2 Die Grenzen des Drude-Sommerfeld-Modells.....	8
2.2 Die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz.....	10
2.2.1 Einführung.....	10
2.2.2 Die Quasistatische Näherung	11
2.2.3 Die Mie-Theorie.....	14
2.2.4 Die Dämpfungsprozesse.....	15
2.2.5 Einflussgrößen und ihre Auswirkung auf die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz.....	16
2.3 Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Oberflächenplasmonresonanzen.....	20
2.4 Plasmon-Exziton-Wechselwirkung.....	23
2.4.1 Das Nahfeld plasmonischer Nanopartikel	23
2.4.2 Plasmonverstärkte Fluoreszenz.....	24
Kapitel 3: Ergebnisse und Diskussion.....	26
3.1 Quasisphärische Silber- und Gold-Nanostrukturen	27
3.1.1 Synthese und Eigenschaften quasisphärischer Silber-Nanopartikel.....	27
3.1.2 Einkapselung der Silber-Nanopartikel mit Silica	29
3.1.3 Herstellung und Einkapselung von Gold-Nanopartikeln.....	34
3.1.4 Resümee: Quasisphärische Silber- und Gold-Nanostrukturen.....	37
3.2 Oberflächenmodifikation.....	38
3.2.1 Ligandenaustausch an ein- und zweidimensionalen hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen.....	40
3.2.2 Silanisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel	53
3.2.3 Resümee: Oberflächenmodifikation	57
3.3 Nahfeld-Plasmon-Kopplung	58

3.3.1	Strukturelle Eigenschaften makroskopischer Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen.....	58
3.3.2	Optische Eigenschaften makroskopischer Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen.....	62
3.3.3	Resümee: Nahfeld-Plasmon-Kopplung	67
3.4	Plasmonverstärkte Fluoreszenz	68
3.4.1	Anbindung null- und eindimensionaler hydrophiler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an kolloidale Silber@Silica-Nanoheteropartikel.....	68
3.4.2	Filme aus Silber@Silica-Nanoheteropartikel.....	73
3.4.3	Anbindung hydrophiler null- und eindimensionaler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an Silber@Silica-Filmen.....	77
3.4.4	Anbindung hydrophober CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an Silber@Silica-Filmen.....	80
3.4.5	Resümee: Plasmonverstärkte Fluoreszenz.....	87
Kapitel 4: Zusammenfassung		88
Kapitel 5: Experimenteller Teil		92
5.1	Analytische Methoden	93
5.1.1	UV/VIS-Spektroskopie	93
5.1.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	93
5.1.3	Transmissionselektronenmikroskopie.....	94
5.1.4	Rasterelektronenmikroskopie	94
5.1.5	Dynamische Lichtstreuung und Zetapotentialmessungen.....	95
5.1.6	Elementaranalyse	95
5.2	Chemikalienliste	97
5.3	Synthesen der Nanostrukturen	99
5.3.1	Herstellung der quasisphärischen Silber-Nanopartikel.....	99
5.3.2	Einkapselung der Silber-Nanopartikel mit Silica	100
5.3.3	Herstellung der quasisphärischen Gold-Nanopartikel.....	100
5.3.4	Herstellung der CdSe-Keime.....	101
5.3.5	Herstellung der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel.....	102
5.3.6	Herstellung der CdSe@CdS-Nanostäbchen	102

5.3.7	Herstellung der CdSe@CdS-Nanoplättchen.....	103
5.3.8	Herstellung der segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen.....	104
5.3.9	Phasentransfer der CdSe@CdS-Nanostäbchen mittels Mercapto-carboxylsäuren.....	104
5.3.10	Phasentransfer der CdSe@CdS-Nanoplättchen mit Mercaptoundecansäure	105
5.3.11	Phasentransfer der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mit 2-(Dimethylamino)ethanthiol.....	105
5.3.12	Funktionalisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit amin- und thiolhaltigen Silanen.....	106
5.3.13	Hydrophobisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel.....	106
5.3.14	Bildung der makroskopischen Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen	107
5.3.15	Herstellung der Silber@Silica-Filme	107
5.3.16	Adsorption hydrophiler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel	108
5.3.17	Kopplung hydrophiler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an Silber@Silica-Filme	108
5.3.18	Aufbringen hydrophober CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen auf Silber@Silica-Filme.....	109
	Kapitel 6: Anhang	110
	Literaturverzeichnis.....	116
	Abbildungsverzeichnis	125
	Danksagung.....	128
	Lebenslauf.....	130
	Publikationsliste	131

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
Abschn.	Abschnitt
APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
ber.	berechnet
CTMS	Chlorotrimethylsilan
DBU	Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dest.	destilliert
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMAET	2-(Dimethylamino)ethanthiol
DNS	Desoxyribonukleinsäure
<i>et al.</i>	lat.: <i>et alii</i>
Gl.	Gleichung
LED	engl.: light-emitting diode
LEI	engl.: lower electron image
LOPR	lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz
makr.	makroskopisch
MES	Mercaptoessigsäure
MPS	3-Mercaptopropionsäure
MPTMS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
MUS	11-Mercaptoundecansäure
norm.	normiert
OAc	Acetat
ODE	1-Octadecen
ODPS	Octadecylphosphonsäure
PTMS	Phenyltrimethoxysilan
PVP-X	Polyvinylpyrrolidon (X: gewichtsmittlere molare Masse in kg mol ⁻¹)
REM	Rasterelektronenmikroskopie

RT	Raumtemperatur
SEI	engl.: secondary electron image
spekt.	spektral
Tab.	Tabelle
TCSPC	engl.: time-correlated single photon counting
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV	engl.: ultraviolet (ultravioletter Spektralbereich)
VIS	engl.: visible (sichtbarer Spektralbereich)

Kapitel 1: Einleitung

Während sich Metalle als Volumenmaterial unter anderem durch ein glänzendes Aussehen auszeichnen, weisen metallische Nanopartikel veränderte optische Eigenschaften auf.^[1] Die wohl berühmtesten Materialien, an denen diese Unterschiede zuerst beobachtet wurden, sind kolloidale quasisphärische Silber- und Gold-Nanopartikel.^[2-5] Ihre Verwendung reicht bis in die Römerzeit zurück, wo sie zur Färbung von Gläsern wie dem Lykurgosbecher (s. Abb. 1.1) verarbeitet wurden. Während damals die Kenntnisse über den physikalischen Hintergrund fehlten, ist heutzutage der Ursprung für die veränderten optischen



Abb. 1.1. Lykurgosbecher aus dem 4. Jahrhundert. Die rote Farbe entsteht aufgrund plasmonischer Nanopartikel, die in das Glas eingearbeitet wurden.

Eigenschaften metallischer Nanopartikel bekannt. Zusammengefasst regen bestimmte Wellenlängen des Lichtes die quasifreien Ladungsträger dieser Nanopartikel zur kollektiven Oszillation an. Dieses Verhalten wird als lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz (LOPR) bezeichnet und führt bei den erwähnten Beispielen zu der typisch gelben bzw. roten Farbe des Kolloids.^[1] Die plasmonischen Eigenschaften, wie die spektrale Lage oder die Linienbreite, werden von der dielektrischen Funktion des Metalls bestimmt.^[1,6,7] Darüber hinaus hängt die LOPR desgleichen von der Partikelgröße, der Partikelform sowie der Umgebung ab, wodurch sich die plasmonischen Eigenschaften gezielt modulieren lassen.^[8-11] Grundsätzlich können Plasmonen auch in Volumenmaterialien (Volumenplasmon) oder an planaren Grenzflächen (propagierendes Oberflächenplasmon) auftreten.^[12-17] Im Gegensatz zur LOPR werden das Volumenplasmon und das propagierende Oberflächenplasmon allerdings nicht bzw. lediglich mit Hilfsmitteln von elektromagnetischer Strahlung angeregt. Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschließlich mit den lokalisierten Oberflächenplasmonen metallischer Nanopartikel.

Bis heute sind zahlreiche Synthesen entwickelt worden, die einen Zugang zu diversen Metall-Nanostrukturen eröffnen. Die verschiedenen Verfahren umfassen unter anderem Solvothermalsynthesen, Laserablation, Lithographietechniken sowie kolloidchemische Synthesen.^[18-25] Beispielsweise bietet das keimvermittelte Wachstum die Möglichkeit, kolloidale Silber-Nanopartikel mit stäbchen- oder plättchenförmigem Habitus zu erzeugen.^[26,27] Neben Partikelform und -größe richtet sich die Wahl der

Herstellungsmethode auch nach dem Verwendungszweck. Zum Beispiel erfordert ein katalytischer Einsatz eine hohe Oberflächenreinheit der Nanopartikel, die unter anderem bei der Laserablation realisiert wird.^[28, 29]

Die Eigenschaften der LOPR sind für einige Einsatzgebiete vielversprechend, weshalb die Eignung der Nanomaterialien und deren technische Umsetzung vielfach untersucht werden. Die Abhängigkeit der spektralen Lage der LOPR von der Umgebung ermöglicht einen Einsatz in der Sensorik.^[30, 31] Hierzu werden die Oberflächen der Nanomaterialien funktionalisiert, um eine Selektivität/Spezifität gegenüber bestimmten Stoffen zu erzielen. Im Hinblick auf die Streu- und Absorptionseigenschaften wird zudem die Verwendbarkeit in der Photovoltaik, in der thermischen Therapie sowie als Markierungsmittel untersucht.^[32–36] Für die technischen Umsetzungen sind allerdings nicht nur kolloidale Lösungen, sondern auch entsprechende Feststoffe oder Filme erforderlich. Dabei weichen die optischen Eigenschaften der immobilisierten Systeme trotz identischer Nanopartikel von denjenigen der kolloidalen Lösungen ab. Die Unterschiede resultieren häufig aus eventuell auftretenden Nanopartikel-Substrat-Wechselwirkungen, Interferenzen oder Reflexionen. Weiterhin gestatten verkürzte Abstände zwischen den Nanopartikeln eine gegenseitige Wechselwirkung der einzelnen LOPRs.^[37, 38] Diese sogenannte Nahfeld-Plasmon-Kopplung bewirkt primär eine Verschiebung der spektralen Lage sowie teilweise eine Zunahme der Linienbreite. Ein adäquater Mechanismus, mit dessen Hilfe das Verhalten erklärt werden kann, ergibt sich aus der Plasmonhybridisierungstheorie.^[39, 40] Wie gezeigt worden ist, hängt die Art sowie die Intensität der Kopplung von dem Partikelabstand, der Partikelanordnung und der Partikelhomogenität ab.^[41–46] Für die Kontrolle der Partikelabstände werden vor allem DNS-Stränge, Polymere oder Schalen aus elektrisch isolierenden Materialien wie amorphem Siliziumdioxid (Silica) genutzt.^[47–50] Weiterhin haben sich mehrere Studien bereits mit den plasmonischen Eigenschaften ein- und zweidimensionaler Nanopartikelanordnungen befasst.^[51–55]

Gegenwärtig betrachtet die Forschung unter anderem die Herstellung makroskopischer Strukturen aus Metall-Nanopartikeln.^[56–62] Hierbei umfasst ein Ziel die Erhaltung der plasmonischen Eigenschaften. Mit der Lyophilisierung konzentrierter kolloidaler Nanopartikellösungen haben Freytag *et al.* 2016 hierzu eine zielführende und leicht durchführbare Technik vorgestellt.^[63] Der Fokus ihrer Arbeit liegt dabei auf der Vielseitigkeit dieser Methode und weniger auf den plasmonischen Eigenschaften ihrer makroskopischen Strukturen. Da allerdings Kenntnisse über aufkommende Wechselwirkungen auch im Hinblick auf eine Verwendung substantiell sind, betrachtet die vorliegende Arbeit in Abschn. 3.3.2 die optischen Eigenschaften solcher Systeme.

Hierbei wird das Kopplungsverhalten der LOPRs mit dem Aufbau der makroskopischen Strukturen korreliert und mit entsprechender Literatur verglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit umfasst die Fluoreszenzverstärkung durch die LOPR. Diese sogenannte plasmonverstärkte Fluoreszenz beruht auf dem intensivierten Nahfeld der plasmonischen Nanopartikel.^[64–67] Gemäß Literatur erweist sich die Wechselwirkung zwischen der LOPR und dem Fluorophor als komplex und hängt von zahlreichen Faktoren ab. Die wichtigsten Einflussgrößen betreffen den physikalischen Abstand zwischen der plasmonischen und der fluoreszierenden Komponente sowie deren spektrale Überlappung.^[68–71] Die Herstellung der entsprechenden Hybridsysteme ist anspruchsvoll, da sich unter anderem die Fluoreszenzeigenschaften häufig leicht beeinträchtigen lassen.^[72–78] Signifikante Faktoren, die eine Fluoreszenzlöschung bewirken, stellen beispielsweise der pH-Wert oder gelöste Metall-Kationen dar.^[74–77] Dementsprechend ist die Entwicklung reproduzierbarer und universeller Techniken von Relevanz, um die plasmonverstärkte Fluoreszenz untersuchen zu können. In der Literatur erfolgt die Verknüpfung zwischen den Komponenten über kovalente oder elektrostatische Bindungen.^[79–83] Hierzu werden insbesondere Polyelektrolyte, Silane, bifunktionelle Moleküle sowie komplementäre DNS-Stränge als Kupplungsreagenzien genutzt.^[68, 69, 79–81, 83] Im Falle von Filmen, die eine der Komponenten enthalten, kommen darüber hinaus Beschichtungsstechniken wie das Tropfengussverfahren oder die Rotationsbeschichtung zum Einsatz.^[82, 84–86] Die erforderlichen Abstände lassen sich unter anderem wie bei den DNS-Strängen über die Länge des Kupplungsreagenzes einstellen.^[69, 82] Für größere Abstände hat sich das Einbinden in Matrices oder Schalen aus elektrisch isolierenden Materialien als zweckmäßig erwiesen.^[71, 79, 80] Vielfach liegt der Fokus allerdings nicht auf der Herstellung der Hybridsysteme, sondern auf der Untersuchung der plasmonverstärkten Fluoreszenz. Daher setzt sich diese Arbeit neben der Charakterisierung des Effekts verstärkt mit der Methodik sowie den aufkommenden Störfaktoren auseinander.

Die Kenntnisse über den Einfluss der LOPR auf die Fluoreszenzeigenschaften resultieren überwiegend aus der Einzelpartikelspektroskopie.^[65, 81, 86] Grundsätzlich ermöglicht diese Art der Messung ein besseres Verständnis über die Wirkungsweise der Wechselwirkungen. Das Gesamtverhalten der Systeme, die durch Inhomogenitäten geprägt sind, bleibt hingegen unbekannt. Daher sind Ensemblesmessungen auch in Anbetracht einer weiteren Verwendung für die Charakterisierung von Bedeutung. Entsprechend behandelt diese Arbeit Hybridsysteme, an denen die Fluoreszenzverstärkung mithilfe der Ensemblesmessungen untersucht werden kann. Eine geeignete Nachweismethode für die Einflussnahme der LOPR stellt dabei die Fluoreszenzanregungs-

spektroskopie dar. Als Fluorophore werden zum einen die in der Literatur häufig genutzten quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel (Kern@umgebendes Material) verwendet. Zum anderen soll eine Fluoreszenzverstärkung an stäbchen- und plättchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen erzielt werden, um den Einfluss der Partikelgeometrie untersuchen zu können. Die vorliegende Arbeit betrachtet die Herstellung der Hybridnanostrukturen sowohl in der kolloidalen Phase als auch über immobilisierte Systeme. Dies setzt teilweise eine Modifikation der Nanopartikeloberfläche voraus, die zuvor in einem separaten Abschnitt behandelt wird. Im Zuge dessen wird als Exkurs die Wirkung thiolhaltiger Liganden auf die Fluoreszenzeigenschaften der stäbchen- und plättchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen in der wässrigen Phase diskutiert.

Zusammenfassend besteht die vorliegende Arbeit aus zwei wesentlichen Themenschwerpunkten. Zunächst wird auf die optischen Eigenschaften plasmonischer makroskopischer Strukturen eingegangen, die aus der Lyophilisierung der Nanopartikelkolloide hervorgehen. Diesbezüglich werden insbesondere die LOPR sowie deren gegenseitige Wechselwirkung untersucht. Die Herstellung von Hybridstrukturen aus plasmonischen und fluoreszierenden Nanostrukturen zur Generierung einer Fluoreszenzverstärkung bildet den zweiten Hauptpunkt. Hierzu behandelt ein separater Abschnitt zuvor die Oberflächenmodifikation der einzelnen Komponenten, die für eine Verknüpfung teilweise erforderlich ist. An dieser Stelle wird zudem als Exkurs der Einfluss thiolhaltiger Liganden auf die Fluoreszenzeigenschaften anisotroper CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen dargelegt. Als plasmonische Komponente werden quasisphärische Silber-Nanopartikel mit einem Durchmesser um 50 nm verwendet und nach Erfordernis mit einer Silica-Schale umwachsen. Die Silica-Schale soll als Abstandhalter zwischen den entsprechenden Komponenten fungieren, wodurch die Stärke der Wechselwirkungen reguliert werden soll.

Kapitel 2: Theorie

Kapitelübersicht

2.1 Die dielektrische Funktion der Metalle	7
2.2 Die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz	10
2.3 Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Oberflächenplasmonresonanzen.....	20
2.4 Plasmon-Exziton-Wechselwirkung	23

2.1 Die dielektrische Funktion der Metalle

2.1.1 Das Drude-Sommerfeld-Modell

Um 1900 entwickelte Paul Drude ein Modell, das zunächst über eine klassische Näherung den Ladungstransport in Metallen bei einem angelegten elektrischen Feld betrachtet.^[87] Hierfür wurde unter anderem angenommen, dass sämtliche Elektronen am Ladungstransport beteiligt sind. Allerdings widerspricht diese Annahme dem Pauli-Prinzip, wonach allein die Elektronen am Fermi-Niveau zum Ladungstransport beitragen können. Entsprechend korrigierte Arnold Sommerfeld 1933 die Drude-Theorie, indem er die dem Modell zugrundeliegende Maxwell-Boltzmann-Verteilung durch die Fermi-Dirac-Statistik ersetzte.^[88] Diese Korrektur spiegelt sich in der effektiven Masse m_{eff} wider. Neben der Beschreibung der Leitfähigkeit liefert das Drude-Sommerfeld-Modell zudem einen Ausdruck für die dielektrische Funktion der Metalle, wodurch sich deren optische Eigenschaften verstehen lassen.

Grundlegend werden die Leitungselektronen, die sich nach dem Modell frei zwischen den Atomrümpfen im Kristallgitter bewegen, als ideales Elektronengas betrachtet. Die Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen werden somit analog zum idealen Gas vernachlässigt. Infolge dieser Vereinfachung lässt sich zunächst das Verhalten eines einzelnen Leitungselektrons gegenüber einem angelegten elektrischen Feld mathematisch herleiten. Anschließend können die entwickelten Konzepte auf das Ensemble angewendet werden. Durch das Einwirken eines elektrischen Wechselfeldes $\mathbf{E}(t)$ fängt das betrachtete Leitungselektron an zu oszillieren. Eintretende Kollisionen, die primär mit Phononen sowie Gitterdefekten erfolgen, dämpfen wiederum dessen Bewegung. Hieraus resultiert für das Leitungselektron, charakterisiert durch seine effektive Masse sowie seine Elementarladung $-e$, folgende Bewegungsgleichung:^[1]

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = -\frac{e}{m_{\text{eff}}} \mathbf{E}(t) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

In dieser Gleichung werden die dämpfenden Prozesse durch eine mittlere Stoßrate γ wiedergegeben. Bezogen auf das Elektronengas ist an die kollektive Oszillation letztlich eine makroskopische Polarisierung des Metalls gekoppelt. Indem dieser Aspekt beim Übertragen der Bewegungsgleichung auf das Ensemble einbezogen wird, ergibt sich der nachstehende Ausdruck für die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$:^[1, 89-91]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Mit ϵ_∞ lassen sich Beiträge energetisch tieferliegender Elektronen berücksichtigen. Wenn allein die Leitungselektronen die dielektrische Funktion definieren, nimmt ϵ_∞ den Wert eins an. Der Term ω_p wird als Plasmafrequenz bezeichnet und hängt von der Ladungsträgerdichte n sowie der effektiven Masse der Leitungselektronen ab:^[1, 89, 90]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{\text{eff}}}} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

ϵ_0 : Permittivität des Vakuums

Die dielektrische Funktion stellt eine komplexe Größe dar. Hierbei beschreibt ihr Realteil $\epsilon'(\omega)$ die Polarisation, während sich in ihrem Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ die Energiedissipation abzeichnet. Indem die Gl. 2.2 in die Form $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ umgewandelt wird, können die jeweiligen Ausdrücke erhalten werden ($\epsilon_\infty = 1$):^[1]

$$\epsilon'(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{Gl. 2.4A})$$

$$\epsilon''(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma \quad (\text{Gl. 2.4B})$$

Grundsätzlich beschreibt die dielektrische Funktion das Verhalten der Metalle gegenüber elektrischen Wechselfeldern, wodurch sich die optischen Eigenschaften vorhersagen lassen. Wie ersichtlich, weist diese Funktion eine Frequenzabhängigkeit auf, sodass die optische Antwort an die eingestrahlte Wellenlänge des Wechselfeldes gebunden ist. Dies manifestiert sich in wellenlängenabhängige Streu-, Reflexions- und Absorptionseigenschaften.

2.1.2 Die Grenzen des Drude-Sommerfeld-Modells

Das Drude-Sommerfeld-Modell gibt die optischen Eigenschaften der Metalle vornehmlich für den infraroten Spektralbereich adäquat wieder. Demgegenüber weichen seine Vorhersagen für höhere Frequenzbereiche häufig vom tatsächlich beobachteten Verhalten ab.^[1, 91] Diese Diskrepanz geht aus der Anregung energetisch tieferliegender Elektronen ins Leitungsband hervor, deren Beiträge im Drude-Sommerfeld-Modell nicht berücksichtigt werden. Insbesondere wirken diese zusätzlichen Beiträge auf den Imaginärteil der dielektrischen Funktion ein. Beispielsweise treten die Interbandübergänge im Silber ab Photonenenergien von 3,9 eV (\cong 318 nm) auf, während beim Gold die 5d-Elektronen bereits ab 2,4 eV (\cong 517 nm) angeregt werden.^[1] Im Hinblick auf das lokalisierte Oberflächenplasmon stellen die Interbandübergänge Konkurrenzprozesse dar und führen zu dessen Dämpfung.

Weiterhin beschreibt das Drude-Sommerfeld-Modell die Eigenschaften sehr kleiner

2.1 Die dielektrische Funktion der Metalle

Nanopartikel unsachgemäß. Da der Theorie eine makroskopische Betrachtungsweise zugrunde liegt, bezieht sich die resultierende dielektrische Funktion streng genommen allein auf das Volumenmaterial. Aufkommende nanoskopische Effekte wie Elektronenstreuprozesse an der Partikeloberfläche oder Quantisierungseffekte sind hingegen nicht einbezogen. Typischerweise treten diese Effekte verstärkt in Metall-Nanopartikeln mit Durchmessern kleiner 10 nm auf.^[91, 92] Daher muss die dielektrische Funktion solcher Systeme auf Basis experimenteller Daten bestimmt werden.

2.2 Die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz

2.2.1 Einführung

Generell handelt es sich bei Plasmonen um eine kollektive Oszillation der quasifreien Ladungsträger in leitenden Materialien. Ihre Anregung kann im Volumenmaterial, an einer planaren Grenzfläche sowie in Nanopartikeln erfolgen. Dabei sind die drei Typen streng voneinander abzugrenzen, da sie sich in ihren Anregungsbedingungen sowie ihren Merkmalen unterscheiden. Diesbezüglich wird die Ladungsträgerdichteoszillation in Volumenmaterialien (Volumenplasmon) infolge ihres longitudinalen Charakters lediglich von Partikelstößen ausgelöst. Das Einwirken elektromagnetischer Strahlung (Transversalwellen) ruft hingegen kein Volumenplasmon hervor. Demgegenüber lassen sich die Plasmonen an planaren Grenzflächen durch ein Prisma oder eine Strukturierung der Materialoberfläche von Licht anregen. Zudem sind diese Schwingungen imstande sich als longitudinale Wellen mit einer Reichweite bis zu mehreren hundert Nanometern entlang der Grenzfläche auszubreiten. Sachgemäß werden sie als propagierende Oberflächenplasmonen bezeichnet.^[1, 12, 15, 91]

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit liegt der Fokus allerdings auf der Ladungsträgerdichteoszillation in Nanopartikeln. Aufgrund ihrer Dimension sind die Schwingungsmoden ortsfest, weshalb sogenannte lokalisierte Oberflächenplasmonresonanzen (LOPR) vorliegen. Gemäß der semiklassischen Näherung bewirkt die elektromagnetische Strahlung eine kollektive Auslenkung der quasifreien Ladungsträger. Auf diese Weise entstehen temporär Bereiche mit einer erhöhten sowie erniedrigten Ladungsträgerdichte. Mit anderen Worten werden die Nanopartikel infolge der Lichteinwirkung polarisiert (s. Abb. 2.1). Allerdings wirken Coulombwechselwirkungen, die mit der Verschiebung der Ladungsträgerdichte einhergehen, der Polarisation entgegen. Indem diese Rückstellkraft die Ladungsträger zurückbeschleunigt, wird die Polarisation wie-

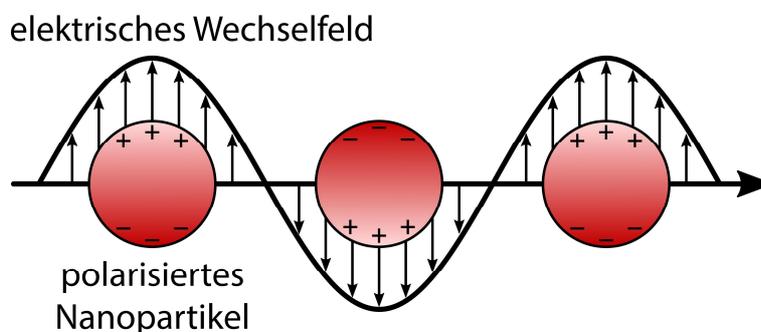


Abb. 2.1. Schematische Darstellung der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz (LOPR). Das einfallende elektrische Wechselfeld bewirkt in Nanopartikeln aus leitenden Materialien eine resonante Oszillation der Ladungsträgerdichte.

der abgebaut. Durch das Einkoppeln eines resonanten Wechselfeldes ergibt sich hieraus eine verstärkte Oszillation in der Ladungsträgerdichte. In diesem Zusammenhang legt die Stärke der Rückstellkraft die hierfür notwendige Wellenlänge und somit die spektrale Lage (Resonanzlage) der LOPR fest.^[1,91] Wie in den späteren Abschnitten dargelegt, hängt die Rückstellkraft einerseits vom Material ab. Andererseits wirken aber auch die Partikelgröße, Partikelform sowie die Umgebung auf die spektrale Lage der LOPR ein.

Die LOPR tritt ausschließlich in Materialien mit einer hohen quasifreien Ladungsträgerdichte auf, sodass grundsätzlich metallische Nanopartikel über plasmonische Eigenschaften verfügen. Die bekanntesten Vertreter sind quasisphärische Gold- und Silber-Nanopartikel. Ihre Resonanzen liegen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, wodurch die charakteristisch rote bzw. gelbe Farbe ihres Kolloids entsteht. In jüngeren Arbeiten hat sich zudem gezeigt, dass die Ladungsträgerdichte in hochdotierten Halbleitern desgleichen die Anregung einer LOPR ermöglicht.^[6,93] Unter anderem sind hierbei Nanopartikel aus Indiumzinnoxid sowie Kupferselenid (Cu_{2-x}Se , $x > 0$), deren LOPRs im nahen Infrarot beobachtet werden, untersucht worden.^[94,95] Im Nachfolgenden sollen die Grundlagen der LOPR vermittelt werden. Hierzu behandeln die verschiedenen Abschnitte die theoretischen Modelle, die für die plasmonischen Eigenschaften relevanten Einflussgrößen sowie die aufkommenden Effekte.

2.2.2 Die Quasistatische Näherung

Grundsätzlich können die plasmonischen Eigenschaften unter Vernachlässigung quantenmechanischer Einflüsse mithilfe der Mie-Theorie beschrieben werden.^[96] Allerdings erfolgt die Herleitung über die Maxwell-Gleichungen und ist entsprechend mit einem hohen Aufwand verbunden. Eine vereinfachte Betrachtungsweise erlauben hingegen sphärische Nanopartikel, die gegenüber der einfallenden Lichtwellenlänge λ einen deutlich kleineren Radius r aufweisen ($r/\lambda < 0,1$).^[1,90,97] Infolge dieser Größenrelation kann die elektrische Feldkomponente des Lichtes über das gesamte Partikelvolumen zu einem bestimmten Moment als konstant angesehen werden. Dementsprechend wirkt auf alle Leitungselektronen dasselbe elektrische Feld ein, sodass mit dem Wechselfeld eine phasengleiche Oszillation einsetzt (s. Abb. 2.2). Hierdurch wird einerseits ein Retardierungseffekt ausgeschlossen und andererseits allein die dipolare Schwingungsmode berücksichtigt. Die räumliche Feldverteilung lässt sich somit zunächst über einen elektrostatischen Ansatz berechnen und anschließend um die zeitliche Komponente des Wechselfeldes ergänzen. Dieses vereinfachte Modell wird als Quasistatische

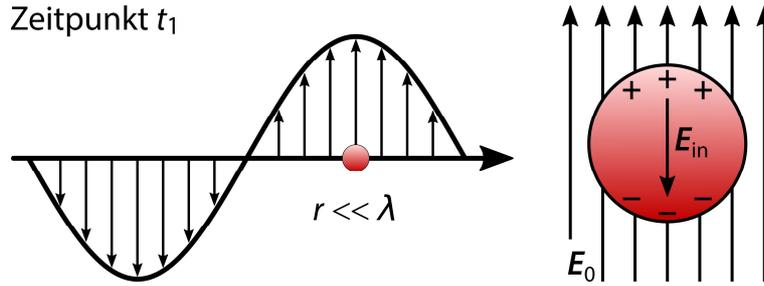


Abb. 2.2. Schematische Darstellung der Quasistatischen Näherung. Infolge des Größenverhältnisses zwischen einfallender Wellenlänge und Nanopartikel kann das elektrische Feld über das gesamte Partikelvolumen zu einem bestimmten Zeitpunkt t als konstant angesehen werden.

Näherung bezeichnet.

Mithilfe der Quasistatischen Näherung können die physikalischen Größen über die Laplace-Gleichung (s. Gl. 2.5) hergeleitet werden, ohne die Maxwell-Gleichungen direkt lösen zu müssen.^[90, 91]

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Φ : Potential des angelegten elektrischen Feldes

Zusätzlich sind die frequenzabhängige dielektrische Funktion des Materials sowie die Dielektrizitätskonstante des Mediums ϵ_{Med} , welches das Nanopartikel umschließt, zu verwenden. Als Ergebnis werden mathematische Ausdrücke für das innere elektrische Feld E_{in} eines Nanopartikels und dessen Polarisierbarkeit α erhalten:^[1, 91]

$$E_{\text{in}} = \frac{3\epsilon_{\text{Med}}}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_{\text{Med}}} E_0 \quad (\text{Gl. 2.6})$$

E_0 : Feldamplitude

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\text{Med}}}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_{\text{Med}}} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Gemäß den Gleichungen für das innere elektrische Feld sowie die Polarisierbarkeit tritt eine Resonanz auf, wenn $|\epsilon(\omega) + 2\epsilon_{\text{Med}}|$ ein Minimum einnimmt. Die betreffenden Größen weisen somit an diesem Punkt einen Maximalwert auf. Bei einem hinreichend kleinen Imaginärteil ($\epsilon''(\omega) \ll 1$) ergibt sich hieraus folgende Resonanzbedingung:^[1, 91]

$$\epsilon'(\omega) = -2\epsilon_{\text{Med}} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Wie ersichtlich, ist ein negativer Realteil erforderlich, damit die Resonanzbedingung erfüllt und angesichts des Wechselfeldes eine LOPR angeregt wird. Weiterhin kann mithilfe der Gl. 2.8 die Resonanzlage der LOPR von Drude-Metallen näherungsweise bestimmt werden. Indem die Resonanzbedingung in den Realteilterm der dielektri-

schen Funktion (s. Gl. 2.4A) eingesetzt wird, lässt sich nachstehende Formel für die Resonanzfrequenz ω_{Res} herleiten:^[1, 91]

$$\omega_{\text{Res}} = \frac{\omega_{\text{p}}}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_{\text{Med}}}} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Aus Gl. 2.9 geht hervor, dass die Resonanzfrequenz (Resonanzwellenlänge) der LOPR in der Quasistatischen Näherung nicht an die Partikelgröße gebunden ist. Über die Plasmafrequenz (s. Gl. 2.3) fließen vom Material allein seine Ladungsträgerdichte sowie die effektive Masse der Leitungselektronen in die spektrale Lage ein.

Ein wesentliches Merkmal der LOPR besteht in einer verstärkten Streuung und/oder Absorption. Dabei wird die Gesamtabschwächung der Lichtintensität aus beiden Prozessen als Extinktion bezeichnet. Die Stärke, mit der ein Material elektromagnetische Strahlung absorbiert oder streut, wird durch die jeweiligen frequenzabhängigen Wirkungsquerschnitte beschrieben. Im Rahmen der Quasistatischen Näherung werden der Absorptions- sowie Streuquerschnitt C_{Abs} bzw. C_{Str} mathematisch wie folgt dargestellt:^[90, 91]

$$C_{\text{Abs}} = 4\pi k r^3 \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{Med}}}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_{\text{Med}}} \right\} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

k : Wellenvektor

$$C_{\text{Str}} = \frac{8\pi}{3} k^4 r^6 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{Med}}}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_{\text{Med}}} \right|^2 \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Am Bruchterm erkennbar liegen für die Wirkungsquerschnitte maximale Werte vor, sobald die Resonanzbedingung (s. Gl. 2.8) erfüllt ist. Das Ausmaß der Absorption und der Streuung wird dabei vom Imaginärteil der dielektrischen Funktion begrenzt. Im Falle kleiner Nanopartikel überwiegt die Absorption.^[91, 98, 99] Allerdings steigt mit wachsendem Partikelradius die Streuung aufgrund der r^6 -Abhängigkeit rapide an, sodass schließlich bei größeren Nanopartikeln ihr Beitrag dominiert. Wie beispielsweise Evannoff *et al.* gezeigt haben, sind die optischen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln mit Durchmessern unter 35 nm hauptsächlich durch die Absorption gekennzeichnet.^[98]

Neben kleinen Partikelgrößen beschränkt sich die Quasistatische Näherung zudem auf verdünnte kolloidale Lösungen. Diesbezüglich berücksichtigt das Modell keine Wechselwirkung zwischen den LOPRs der einzelnen Nanopartikel, wie sie infolge verkürzter Partikelabstände auftreten.^[38, 46] Im Nachfolgenden wird das Verhalten der LOPR von Partikeln beschrieben, deren Größe die Grenze der Quasistatischen Nähe-

nung überschreitet. Die Betrachtung solcher Systeme erfolgt dabei über die Mie-Theorie.

2.2.3 Die Mie-Theorie

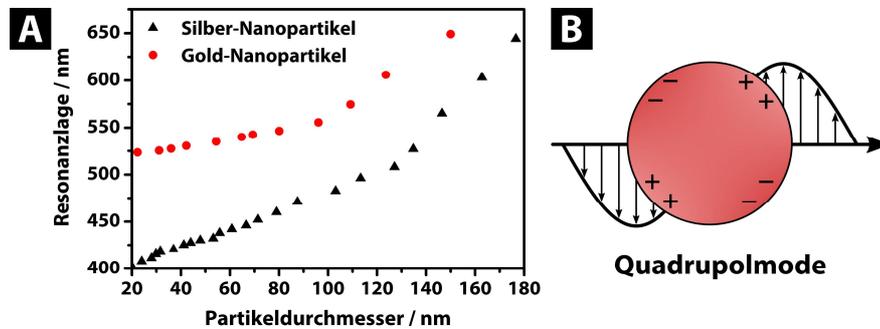


Abb. 2.3. Einfluss der Partikelgröße auf die plasmonischen Eigenschaften. Zum einen verschiebt sich die Resonanzlage aufgrund des Retardierungseffektes mit anwachsender Partikelgröße zu längeren Wellenlängen (A). Die Daten stammen aus den Veröffentlichungen von Bastús *et al.*^[11, 100] Zum anderen werden neben der Dipolmode höhere Multipolschwingungen angeregt (B).

Ab Partikeldurchmessern über 30 nm verliert bei einer einfallenden Lichtwelle die Näherung eines über das gesamte Partikelvolumen konstanten elektrischen Feldes zunehmend ihre Gültigkeit.^[1] Für die LOPR resultieren hieraus zwei wesentliche Konsequenzen, die sich mit anwachsender Partikelgröße verstärken:

- Zum einen oszillieren die Ladungsträger in den verschiedenen Volumenelementen nicht mehr phasengleich zueinander. Hierdurch wird das innere elektrische Feld und somit die Rückstellkraft (s. Abschn. 2.2.1) abgeschwächt, sodass sich die Resonanzlage zu kleineren Frequenzen ($\hat{=}$ längeren Wellenlängen) verschiebt. Dieser Prozess wird als Retardierung bezeichnet (s. Abb. 2.3A).^[1, 11, 100]
- Zum anderen trifft die elektromagnetische Welle vermehrt mit entgegengesetzter Phase auf die verschiedenen Volumenelemente (s. Abb. 2.3B). Als Folge werden neben der Dipolmode zusätzlich höhere Multipolschwingungen wie die Quadrupolmode angeregt.^[1, 98, 101]

Anstelle der elektrostatischen Näherung erfordert die Beschreibung der LOPR deshalb einen elektrodynamischen Ansatz, wie ihn die Mie-Theorie verfolgt.^[1, 96] Hierbei werden die Eigenschaften der LOPR direkt über die Maxwell-Gleichungen hergeleitet. Indem eine Multipolentwicklung durchgeführt wird, ergibt sich für den Extinktionsquerschnitt C_{Ext} sphärischer Nanopartikel folgender Ausdruck:^[1]

$$C_{\text{Ext}} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{q=1}^{\infty} (2q+1) \text{Re}\{a_q + b_q\} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Die einzelnen Beiträge der verschiedenen Multipole fließen in den Extinktionsquerschnitt als Summe ein. Der Index q gibt dabei die Ordnung des Multipols an: $q = 1$ entspricht der Dipolmode, $q = 2$ entspricht der Quadrupolmode usw. Für die Berechnung werden häufig die Beiträge höherer Multipolmoden vernachlässigt, da sie tatsächlich nicht zur Extinktion beitragen. Die Mie-Koeffizienten a_q und b_q errechnen sich aus der Dielektrizitätskonstante der Umgebung, der Partikelgröße sowie der dielektrischen Funktion des Materials.^[1]

Analog zur Quasistatischen Näherung betrachtet die Mie-Theorie das Verhalten isolierter Nanopartikel. Daher werden Wechselwirkungen zwischen den LOPRs, die beispielsweise in Aggregaten auftreten, nicht berücksichtigt. Zudem beschränkt sich die Herleitung ausschließlich auf sphärische Nanopartikel. Generell stellen Untersuchungen nichtsphärischer Nanopartikel auf Basis eines elektrodynamischen Ansatzes eine aufwendige Aufgabe dar.

2.2.4 Die Dämpfungsprozesse

Die Lebensdauer der LOPR wird von Dämpfungsprozessen bestimmt, da sie einen Zerfall der Plasmonpopulation bewirken. Typischerweise besitzt die LOPR eine Lebensdauer im Bereich von 10^{-15} s bis 10^{-14} s.^[1,91] Im Allgemeinen spiegelt sich eine zunehmende Dämpfung in einer verringerten Schwingungsamplitude sowie einer vergrößerten Linienbreite wider. Dabei werden die beteiligten Prozesse durch eine Dephasierungszeit T beschrieben, die mit der homogenen Linienbreite Γ in einer antiproportionalen Beziehung steht:^[91]

$$\Gamma = \frac{2\pi}{T} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Der Zerfall der Plasmonpopulation erfolgt über strahlende wie auch nichtstrahlende Mechanismen, die eine Energiedissipation und/oder einen Verlust der Phasenkohärenz hervorrufen (s. Abb. 2.4). Hierbei basiert der strahlende Dämpfungsprozess auf der

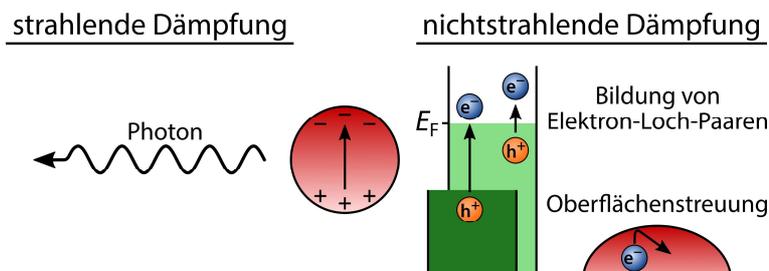


Abb. 2.4. Schematische Darstellung der Dämpfungsprozesse. Generell wird zwischen strahlenden sowie nichtstrahlenden Dämpfungsprozessen unterschieden, die zu einem Zerfall der Plasmonpopulation führen.

Emission von Photonen. Das Ausmaß dieses Vorganges nimmt mit anwachsender Partikelgröße zu, weshalb bei voluminöseren Nanopartikeln generell vergrößerte Linienbreiten vorliegen.^[1,91] Im Falle der strahlungslosen Dämpfung werden in der Literatur mehrere potentielle Mechanismen aufgeführt.^[1,91,102-104] Ein Dämpfungsprozess besteht in der Bildung von Elektron-Loch-Paaren infolge eines Energietransfers. Die Energie wird schließlich als Wärme an das Kristallgitter abgegeben, indem die angeregten Elektron-Loch-Paare über Kollisionen mit unter anderem Elektronen oder Phononen relaxieren. Des Weiteren wird die LOPR aufgrund inelastischer Streuereignisse an beispielsweise Phononen, Gitterdefekten oder Verunreinigungen gedämpft. Bei Nanopartikeln mit Durchmessern unter 20 nm spielt zudem die Streuung der oszillierenden Ladungsträger an der Partikeloberfläche eine signifikante Rolle.^[91] In diesem Fall ist die mittlere freie Weglänge des Elektrons unterschritten.

2.2.5 Einflussgrößen und ihre Auswirkung auf die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Ladungsträgerdichte, der Partikelform sowie der Umgebung auf die plasmonischen Eigenschaften behandelt werden. Die Auswirkung der Partikelgröße ist dagegen bereits in den vorherigen Abschnitten (s. Abschn. 2.2.3 und 2.2.4) erläutert worden. Kurz zusammengefasst gehen mit einer wachsenden Partikelgröße drei wesentliche Beobachtungen einher:

- Verschiebung der Resonanzlage zu längeren Wellenlängen infolge des Retardierungseffektes
- Anregung höherer Multipolschwingungen
- Zunahme der Linienbreite aufgrund der ansteigenden strahlenden Dämpfung

Gemäß der Quasistatischen Näherung hängt die Resonanzfrequenz der LOPR proportional mit der Wurzel der Ladungsträgerdichte im Material zusammen:

$$\omega_{\text{Res}} \propto \sqrt{n}$$

Demnach verschiebt sich die Resonanzlage bei einem Zuwachs der Ladungsträgerdichte zu höheren Frequenzen ($\hat{=}$ kleineren Wellenlängen). Mechanistisch betrachtet geht mit dem Anstieg der Ladungsträgerdichte eine stärkere Rückstellkraft (s. Abschn. 2.2.1) einher, die auf die kollektiv ausgelenkten Ladungsträger wirkt. Hierdurch ergibt sich schließlich die betreffende Verschiebung der Resonanzlage. Dieser Aspekt ist insbesondere für die hochdotierten Halbleiter wie Cu_{2-x}Se ($x > 0$) relevant. Indem über deren Dotierungsgrad die Ladungsträgerdichte eingestellt wird, lässt sich die spektrale Lage der LOPR gezielt modulieren.^[94,95] Die Vorhersagen auf Basis der

Quasistatischen Näherung sind allerdings begrenzt, da Einflüsse energetisch tieferliegender Elektronen unberücksichtigt bleiben. Beispielsweise besitzen Gold- und Silber-Nanopartikel vergleichbare stoffspezifische Größen (s. Tab. 2.1), weshalb ihre LOPRs bei gleichen Partikeldurchmessern von ähnlichen Wellenlängen angeregt werden sollten. Dennoch weichen die Resonanzlagen deutlich voneinander ab. Während die LOPR der Silber-Nanopartikel im blauen Spektralbereich angeregt wird, liegt die Resonanzlage der Gold-Nanopartikel im grünen Spektralbereich. Der Unterschied ist auf die vergleichsweise höhere Polarisierbarkeit der energetisch tieferliegenden d-Elektronen der Gold-Nanopartikel zurückzuführen. Hierbei wird die Coulombanziehung zwischen den ausgelenkten Leitungselektronen und den Atomrümpfen abgeschirmt, wodurch sich eine verringerte Rückstellkraft einstellt. Entsprechend wird die LOPR der Gold-Nanopartikel im Vergleich zu derjenigen der Silber-Nanopartikel von längeren Wellenlängen angeregt.

Tab. 2.1. Ladungsträgerdichte n (Kopitzki) sowie effektive Masse m_{eff} der Leitungselektronen (Johnson *et al.*) von Gold und Silber.^[105, 106] Die effektive Masse ist als Vielfaches der freien Elektronenmasse m_e angegeben.

	Gold	Silber
n / m^{-3}	$5,90 \cdot 10^{28}$	$5,76 \cdot 10^{28}$
m_{eff} / m_e	0,99	0,96

Ein Merkmal der sphärischen Partikelform besteht, durch die Kugelgeometrie bedingt, in ihrer richtungsunabhängigen (isotropen) Polarisierbarkeit. Als Konsequenz weisen solche Nanopartikel eine einzige Resonanzwellenlänge für die LOPR auf. Weichen die Nanopartikel hingegen von der Kugelgeometrie ab, ist die Polarisierbarkeit an die Schwingungsrichtung gebunden. Dieses anisotrope Verhalten spiegelt sich wie bei stäbchenförmigen Nanopartikeln (Nanostäbchen) in mehreren Resonanzwellenlängen wider. Mit anderen Worten ergibt sich für jede Schwingungsrichtung eine eigene Resonanzbedingung, die bei einer jeweils anderen Wellenlänge erfüllt wird. In diesem Zusammenhang wird die anisotrope Polarisierbarkeit α_i ($i = a, b, c$) ellipsoider Nanopartikel mithilfe der Gl. 2.14 beschrieben.^[1]

$$\alpha_i = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{Med}}}{\varepsilon_{\text{Med}} + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\text{Med}}]L_i} V_{\text{Ell}} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

V_{Ell} : Volumen der ellipsoiden Nanopartikel

Durch den geometrischen Depolarisationsfaktor L_i , dessen Summe $L_a + L_b + L_c = 1$ betragen muss, wird das Größenverhältnis der drei Halbachsen a , b und c zueinander

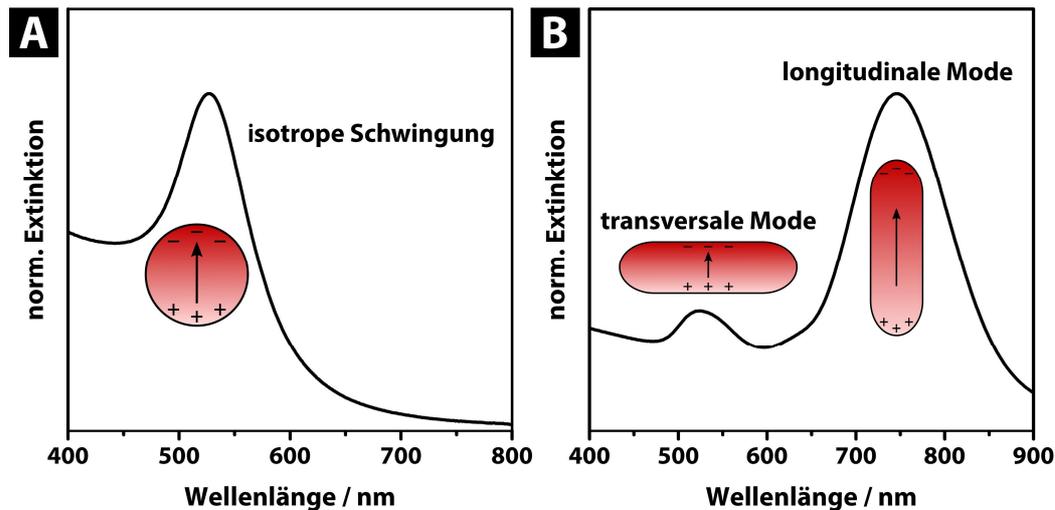


Abb. 2.5. Extinktionsspektren von quasisphärischen (A) sowie stäbchenförmigen (B) Gold-Nanopartikeln. Im Vergleich zu sphärischen Nanopartikeln ist die Schwingung der Ladungsträger in Nanostäbchen richtungsabhängig und führt zu mehreren Resonanzlagen.

einbezogen. Auf diese Weise kann für jede Schwingungsrichtung in Abhängigkeit von L_i eine eigene Resonanzbedingung abgeleitet werden. Für sphärische Nanopartikel ($a = b = c$) nimmt L_i jeweils den Wert $\frac{1}{3}$ an, wodurch die Polarisierbarkeit α_i in die bekannte Gl. 2.7 übergeht.^[1] Im Falle der erwähnten Nanostäbchen ($a > b = c$) vermögen die Ladungsträger parallel sowie senkrecht zur Langachse eine resonante Oszillation auszuführen (s. Abb. 2.5). Sie werden entsprechend als longitudinale bzw. transversale LOPR bezeichnet. Generell bildet sich bei der longitudinalen Auslenkung gegenüber der transversalen eine schwächere Rückstellkraft aus. Daher wird die longitudinale LOPR bei längeren Wellenlängen angeregt. Wie Gl. 2.14 andeutet, sind dabei die beiden Resonanzlagen der Nanostäbchen an das Aspektverhältnis gekoppelt. Neben dem absoluten Wechsel der Partikelform beeinflussen auch bereits vergleichsweise kleinere Veränderungen die plasmonischen Eigenschaften. Insbesondere das Abrunden von Ecken oder Spitzen zieht eine Veränderung der spektralen Signatur nach sich. Unter anderem sorgt das Abrunden der Ecken von trigonalen plättchenförmigen Nanopartikeln (Nanoplättchen) für eine spektrale Verschiebung der Dipolmode zu kürzeren Wellenlängen.^[107, 108] Ein analoges Verhalten ist gleichermaßen bei kubischen Nanopartikeln (Nanowürfel) beobachtet worden.^[10]

Der Einfluss der Umgebung ergibt sich aus deren dielektrischen Eigenschaften, die nach Gl. 2.9 auf die Resonanzlage der LOPR einwirken. Grundsätzlich verschiebt sich bei einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstante um plasmonische Nanopartikel die spektrale Lage zu längeren Wellenlängen.^[8] In diesem Zusammenhang zeigt sich in einer hohen Dielektrizitätskonstante die Fähigkeit des Mediums, verstärkt Polarisati-

onladungen an der Partikeloberfläche auszubilden. Hierdurch wird das elektrische Feld innerhalb der Nanopartikel und somit die Rückstellkraft während der Ladungsträgeroszillation abgeschwächt. Aufgrund dessen ist beispielweise beim Austausch einer wässrigen Umgebung ($\epsilon_{\text{Med}} = 1,79$) gegen eine Silica-Matrix ($\epsilon_{\text{Med}} = 2,19$) eine entsprechende Verschiebung der Resonanzlage zu beobachten.^[109, 110] Im Falle einer heterogenen Umgebung, bei der mehrere Medien mit der LOPR wechselwirken, lässt sich deren Einfluss mithilfe einer effektiven Dielektrizitätskonstante abschätzen.^[1] Hiernach sind die Nanopartikel in einer fiktiven homogenen Matrix mit einer Dielektrizitätskonstante eingebettet, die über die Beiträge der einzelnen Medien gemittelt wird. Allerdings erlaubt diese Näherung lediglich qualitative Vorhersagen, da anderweitige Einflussfaktoren vernachlässigt werden. Beispielsweise können für auf einem Substrat immobilisierte Nanopartikel Rauigkeiten der Substratoberfläche oder Verformungseffekte von Relevanz sein.^[1]

2.3 Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Oberflächenplasmonresonanzen

Die vorherigen Abschnitte betrachten die LOPR und deren Verhalten von isolierten Nanopartikeln. Daher können die beschriebenen Modelle genau genommen lediglich auf verdünnte Lösungen mit statistisch dispergierten Nanopartikeln (Volumenanteil $\leq 10^{-3}$) angewendet werden.^[1] Demgegenüber erlauben die verkürzten Partikelabstände in Aggregaten oder kleineren Clustern eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen den LOPRs. Wie beispielsweise am Farbwechsel der Kolloide infolge einer Aggregation ersichtlich, führt diese sogenannte Nahfeld-Plasmon-Kopplung zu veränderten plasmonischen Eigenschaften. Die Stärke der Nahfeld-Plasmon-Kopplung hängt dabei über eine d^{-3} -Abhängigkeit vom Partikelabstand d ab.^[37] Vereinfacht kann der dazugehörige Mechanismus als eine Interaktion zwischen Dipolen, die auf Coulombwechselwirkungen beruht, angesehen werden. Dennoch tragen bei sehr kleinen Partikelabständen zusätzlich Kopplungsanteile mit höheren Multipolmoden zu den plasmonischen Eigenschaften bei.^[40]

Ein eingängiges Modell, das zuverlässige Vorhersagen gestattet, stellt die Plasmonhybridisierungstheorie dar. Hierzu wurden die ersten Arbeiten um 2003/2004 angefertigt.^[39, 40] In Anlehnung an die Molekülorbitaltheorie bilden die gekoppelten LOPRs der Nanopartikel niederenergetische (bindende) sowie höherenergetische (antibindende) Plasmonmoden. Im Falle eines Dimers, mit dessen Hilfe das Prinzip beschrieben wird, können die Dipolmoden der LOPRs auf vier Arten miteinander koppeln (s. Abb. 2.6).^[40] Zunächst ist die Polarisation, bedingt durch die LOPR, sowohl entlang (σ -Moden) als auch senkrecht (π -Moden) zur Dimer-Achse möglich. Dabei vermögen die Ladungsträger der beiden Nanopartikel jeweils phasengleich oder um 180° phasenverschoben zueinander zu schwingen. Die vier resultierenden Moden unterscheiden sich in ihrem Verhalten sowie ihren Anregungsenergien. Bei identischen Nanopartikeln rufen die phasenverschobenen Schwingungen keine LOPR hervor, da sich die Dipolmomente gegenseitig aufheben und somit das Nettodipolmoment null beträgt. Trotzdem löst ein Symmetriebruch, wie er beispielsweise bei unterschiedlichen Partikelgrößen vorliegt, wegen des von null abweichenden Nettodipolmoments eine LOPR aus.^[43, 45] Demgegenüber führen die phasengleichen Schwingungen stets zu Oberflächenplasmonen im Dimer. Grundsätzlich beeinflussen die miteinander wechselwirkenden LOPRs die Rückstellkraft innerhalb der beiden Nanopartikel. Infolgedessen ergeben sich für die resonante Oszillation im Dimer als Konsequenz veränderte Anregungsenergien. Bei der bindenden σ -Mode sind die Vorzeichen der Ladungsschwer-

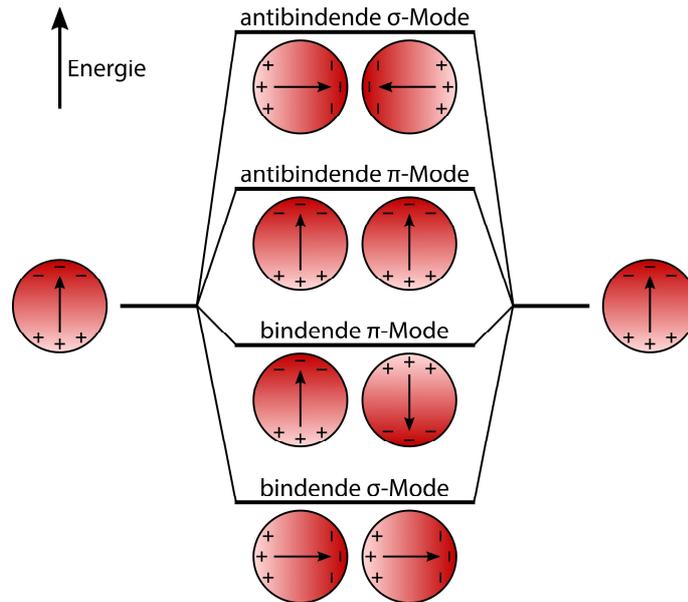


Abb. 2.6. Nahfeld-Plasmon-Kopplung in einem Dimer. Die Orientierung der einzelnen LOPRs bestimmt das Kopplungsverhalten und wirkt sich unter anderem auf die Resonanzlage aus. Die Stärke der Wechselwirkung schwächt mit zunehmendem Partikelabstand stetig ab.

punkte in einer alternierenden Reihenfolge angeordnet. Das Angrenzen der entgegengesetzten Ladungsschwerpunkte am Berührungspunkt der Nanopartikel erniedrigt hierbei wegen der attraktiven Wechselwirkung die Rückstellkraft. Entsprechend wird die resonante Oszillation gegenüber derjenigen des einzelnen Nanopartikels bereits von längeren Wellenlängen angeregt. Dagegen grenzen bei der antibindenden π -Mode gleichartige Ladungsschwerpunkte aneinander, wodurch die Rückstellkraft und somit die Anregungsenergie erhöht wird. Generell nimmt die Stärke der Wechselwirkung, wie erwähnt, mit wachsendem Abstand zwischen den Nanopartikeln ab. Häufig wird zudem eine Verbreiterung der Plasmonbande beobachtet, die auf eine spektrale Überlappung der verschiedenen Moden zurückzuführen ist.^[37, 40]

Neben kleineren Clustern wie Trimeren befassen sich verschiedene Arbeiten mit ein- und zweidimensionalen Anordnungen aus Nanopartikeln.^[41, 42, 44] Indem am Dimer weitere Nanopartikel aneinandergereiht werden, können entsprechende Konsequenzen für eindimensionale Strukturen (Ketten) abgeleitet werden. Diesbezüglich spaltet sich die LOPR gemäß den aufkommenden Kopplungen in eine bindende longitudinale σ -Mode sowie eine antibindende transversale π -Mode auf.^[53, 55, 91] Theoretisch wie auch experimentell hat sich hierbei gezeigt, dass eine maximale Aufspaltung ab etwa zehn Nanopartikeln infolge der Wechselwirkungsreichweite vorliegt.^[52, 55] Die resultierenden Oberflächenplasmonen sind gegenüber denjenigen der isolierten Nanopartikel jedoch nicht mehr lokalisiert. Stattdessen propagieren die Moden entlang der

2.3 Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Oberflächenplasmonresonanzen

Kette, weshalb die eindimensionalen Strukturen für den Einsatz als Wellenleiter interessant erscheinen.^[37] Die Nahfeld-Plasmon-Kopplung in zweidimensionalen Anordnungen kann gedanklich entlang wie auch senkrecht zur Ebene erfolgen, sodass eine Aufspaltung der LOPR zu erwarten sein sollte. Im erstgenannten Fall geht die Wechselwirkung simultan aus sowohl bindenden σ -Moden als auch antibindenden π -Moden hervor. Währenddessen umfasst die transversale Kopplung bezogen auf eine Nanopartikelmonolage allein antibindende π -Moden. Tatsächlich legen experimentelle Untersuchungen überwiegend eine verbreiterte sowie zu längeren Wellenlängen verschobene Plasmonbande dar.^[54, 111, 112] Gemäß Yang *et al.* ist die Aufspaltung in eine transversale und eine longitudinale Mode bei Gold-Nanopartikeln zu gering, um zwei einzelne Banden beobachten zu können.^[113] Für Silber-Nanopartikel sollte sich hingegen eine deutliche Aufspaltung ergeben.

Neben der Nahfeld-Plasmon-Kopplung können bei mehrdimensionalen Strukturen die LOPRs auch über das Fernfeld miteinander wechselwirken.^[91, 114–117] Diese Art der Interaktion beruht auf Beugungs- und Interferenzprozessen, die an das von den Nanopartikeln aufgestellte Gitter gebunden sind. Die hieraus resultierenden Gitterplasmonen zeichnen sich durch schmale Linienbreiten aus und sind zudem über die angeordneten Nanopartikel delokalisiert. Am stärksten tritt diese sogenannte Fernfeld-Plasmon-Kopplung bei Partikelabständen im Größenbereich der Resonanzwellenlänge hervor und unterliegt einer d^{-1} -Abhängigkeit.

2.4 Plasmon-Exziton-Wechselwirkung

2.4.1 Das Nahfeld plasmonischer Nanopartikel

Das Nahfeld bezeichnet die nähere Umgebung der Nanopartikel, deren Abmessung in den Raum einen Bruchteil der eingestrahlten Wellenlänge beträgt ($r_{\text{NF}} \ll \lambda/2\pi$).^[1, 91, 118] Grundsätzlich lassen sich plasmonische Nanopartikel als optische Antennen verstehen. Das bedeutet, dass sie die zur Anregung der LOPR einfallende elektromagnetische Strahlung in ihrem Nahfeld lokalisieren können. Infolgedessen bildet sich um die Nanopartikel ein verstärktes elektrisches Feld E_{NF} aus. Hierzu liefert die Quasistatische Näherung folgenden Ausdruck:^[91]

$$E_{\text{NF}} = E_0 + \frac{3\mathbf{n} \cdot \mathbf{p} - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Med}}} \frac{1}{r_{\text{NF}}^3} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

\mathbf{n} : Einheitsvektor

Wie ersichtlich, wird das elektrische Feld der einfallenden Strahlung um einen Betrag verstärkt, der mit dem induzierten Dipolmoment \mathbf{p} der LOPR einhergeht. Dabei nimmt die Feldstärke mit der dritten Potenz des Abstandes r_{NF} vom Dipol ab. Nach Kelly *et al.* beträgt beispielsweise der Verstärkungsfaktor an der Oberfläche quasisphärischer Silber-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 60 nm etwa 100.^[108]

Für die Quantifizierung, in welchem Maße plasmonische Nanopartikel die einfallende Strahlung lokalisieren können, haben Messinger *et al.* eine wellenlängenabhängige Nahfeld-Streueffizienz Q_{NF} entwickelt:^[119]

$$Q_{\text{NF}} = 2 \sum_{q=1}^{\infty} \left\{ |a_q|^2 \left[(q+1) |h_{q-1}^{(2)}(\mathbf{kr})|^2 + q |h_{q+1}^{(2)}(\mathbf{kr})|^2 \right] + (2q+1) |b_q|^2 |h_q^{(2)}(\mathbf{kr})|^2 \right\} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

$h^{(2)}$: Hankel-Funktion der zweiten Art

a_q, b_q : Mie-Koeffizienten (s. Abschn. 2.2.3)

Gegenüber der vom Wirkungsquerschnitt abgeleiteten Streueffizienz (s. Abschn. 2.2.2), die sich auf die Abstrahlung ins Fernfeld bezieht, betrachtet diese Größe allein das Nahfeld. Wie anhand sphärischer Nanopartikel gezeigt, hängt die Nahfeld-Streueffizienz neben dem Material von der Partikelgröße ab und durchläuft ein Maximum.^[119] Für Silber-Nanopartikel werde mit ca. 1500 die höchste Effizienz bei einem Durchmesser um 40 nm erreicht. Zum Vergleich wiesen Gold-Nanopartikel einen um den Faktor 18 geringeren Maximalwert auf. Die Abhängigkeit der Nahfeld-Streueffizienz und damit der Feldverstärkung von der Partikelgröße resultiert aus einem Zusammenspiel zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Dämpfungsprozessen sowie dem Retardierungseffekt (s. Abschn. 2.2.3 und 2.2.4).^[120] Im Falle kleiner

Nanopartikel führen die nichtstrahlenden Prozesse wie die Streuung der oszillierende Ladungsträger an der Partikeloberfläche zum Zerfall der Plasmonpopulation. Da sich diese Art der Dämpfung mit wachsender Partikelgröße verringert, nimmt die Feldstärke vorerst zu. Allerdings wirken der Retardierungseffekt sowie der strahlende Zerfallsprozess in größeren Nanopartikeln dieser Tendenz erneut entgegen. Dadurch beschreibt der Verlauf der Feldverstärkung in Bezug auf die Partikelgröße eine Vulkankurve.^[120] Weitere relevante Einflussfaktoren sind die Oberflächenkrümmung und der Abstand zu benachbarten plasmonischen Nanopartikeln.^[48, 57, 108, 118, 121] In diesem Zusammenhang steigert eine hohe Oberflächenkrümmung wie bei den Enden von Nanostäbchen infolge einer Ladungsträgerakkumulation die Verstärkung. Die Bereiche zwischen direkt benachbarten Nanopartikeln zeichnen sich ebenfalls durch hohe elektrische Feldstärken aus, weshalb sie als Hotspots bezeichnet werden.

2.4.2 Plasmonverstärkte Fluoreszenz

Die intensivierten elektrischen Felder um die plasmonischen Nanopartikel können genutzt werden, um die Fluoreszenz eines Emitters zu verstärken.^[64, 66, 91] Primär wird diese sogenannte plasmonverstärkte Fluoreszenz auf ein Anstieg der Anregungsrate des Fluorophors zurückgeführt.^[70] Tatsächlich stellt sich der Mechanismus als wesentlich komplexer dar, wie die Literatur darlegt.^[81, 85, 122] Neben der Anregungsrate wird desgleichen die strahlende sowie nichtstrahlende Rekombinationsrate beeinflusst. Demnach bestimmt ein Zusammenspiel dieser Raten, ob und in welchem Ausmaß eine Fluoreszenzverstärkung erfolgt. Grundsätzlich erfordert der verstärkende Effekt eine spektrale Überlappung des Fluorophors mit der LOPR und hängt zudem von der einfallenden Wellenlänge ab.^[65, 68, 69] Im Hinblick auf den Abschn. 2.4.1 sollte dabei die Wellenlängenabhängigkeit den Verlauf der Nahfeld-Streueffizienz widerspiegeln.^[119] In der Literatur werden die Verstärkungsfaktoren häufig mit der spektralen Signatur der Extinktion oder Streuung verglichen.^[69, 70, 85] Gemäß Messinger *et al.* müssen allerdings die Peakposition sowie die Intensitätsverhältnisse der Multipolsignale der Nahfeld-Streueffizienz und der Extinktion bzw. der Streuung nicht zwingend übereinstimmen.^[119] Beispielsweise seien die Signale der Nahfeld-Streueffizienz von Gold-Nanopartikeln zu vergleichsweise längeren Wellenlängen verschoben. Dieser Aspekt sollte daher bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Studien über die Signifikanz des Abstandes zwischen der plasmonischen und der fluoreszierenden Komponente wurden unter anderem von Jin *et al.* durchgeführt.^[71] Im Hinblick auf den Abfall des Nahfeldes nimmt der verstärkende Effekt der LOPR mit zunehmender Entfernung ab. Demgegenüber bewirken zu kleine Distanzen eine

Fluoreszenzlöschung, da Elektronen- sowie Energietransferprozesse vom Fluorophor zu den Metall-Nanopartikeln einsetzen. Demzufolge existiert ein optimaler Abstand, bei dem die Fluoreszenz maximal verstärkt wird. Die verschiedenen Beobachtungen legen nahe, dass dieser Abstand von System zu System variiert.^[68, 71, 123] Weiterhin weisen einige Arbeiten wie die von Ma *et al.* einen Einfluss der LOPR auf die Fluoreszenzintermittenz nach.^[65, 81] Generell ist das Fluoreszenzverhalten durch „An“- und „Aus“-Zustände gekennzeichnet, was als unregelmäßiges Blinken wahrgenommen wird. In Gegenwart einer plasmonischen Komponente wird hingegen dieses Blinken unterdrückt. Hierbei wird nicht nur der „Aus“-Zustand in geringerem Maße eingenommen, sondern zusätzlich gegen einen sogenannten „Grau“-Zustand ersetzt, sodass die Fluoreszenz nicht vollständig erlischt.

Eine in der Praxis etablierte Methode, die das verstärkte Nahfeld plasmonischer Nanostrukturen ausnutzt, ist die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie. Gemeinhin benötigt die Ramanspektroskopie infolge der geringen Streuquerschnitte der Moleküle (ca. 10^{-28} cm²) eine hohe Konzentration der zu untersuchenden Substanz.^[118] Durch das Anbinden an plasmonische Nanopartikel lassen sich allerdings die Raman-signale verstärken, sodass einzelne Moleküle detektiert werden können.

Kapitel 3: Ergebnisse und Diskussion

Kapitelübersicht

3.1 Quasisphärische Silber- und Gold-Nanostrukturen	27
3.2 Oberflächenmodifikation	38
3.3 Nahfeld-Plasmon-Kopplung	58
3.4 Plasmonverstärkte Fluoreszenz	68

3.1 Quasisphärische Silber- und Gold-Nanostrukturen

Die folgenden Abschnitte setzen sich einleitend mit den plasmonischen Metall-Nanostrukturen auseinander. Der Fokus liegt dabei auf den quasisphärischen Silber-Nanopartikeln und deren Einkapselung mit einer definierten Schale aus amorphem Siliziumdioxid (Silica). Insbesondere das Einstellen der Schalendicke spielt im Hinblick auf die plasmonverstärkte Fluoreszenz (s. Abschn. 3.4) sowie die Nahfeld-Plasmon-Kopplung (s. Abschn. 3.3) aufgrund deren Abstandsabhängigkeiten eine essenzielle Rolle.^[37, 123] Beispielsweise erführen fluoreszierende Halbleiter-Nanopartikel bei Abständen ab 30 nm zu den Metall-Nanopartikeln keinen Einfluss von der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz (LOPR).^[68, 71] Ein direkter Metall-Halbleiter-Kontakt oder zu kleine Abstände verursachten indessen aufgrund aufkommender Elektronen- sowie Energietransferprozesse eine Fluoreszenzlöschung.^[71, 124] Dementsprechend soll die Silica-Schale infolge ihrer elektrisch isolierenden Eigenschaften als variabler Abstandhalter zwischen den verschiedenen Nanopartikelspezies fungieren. Neben der Herstellung der Silber-Nanostrukturen werden zudem die optischen Eigenschaften diskutiert. Im Anschluss an das Silber-System wird betrachtet, inwieweit sich die Reaktionsbedingungen auf die Einkapselung der Gold-Nanopartikel anwenden lassen.

3.1.1 Synthese und Eigenschaften quasisphärischer Silber-Nanopartikel

Für die Herstellung der Silber-Nanopartikel wurde eine sogenannte Polyolsynthese eingesetzt (s. Abschn. 5.3.1).^[125, 126] Im Allgemeinen handelt es sich bei Polyolen um mehrwertige Alkohole, die während der Nanopartikelsynthese sowohl als Lösungsmittel wie auch als Reduktionsmittel für die Metall-Präkursoren dienen. Hierbei wird das Silbernitrat zunächst mit dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (gewichtsmittlere molare Masse: 55 kg mol^{-1} , PVP-55) in Ethylenglycol gelöst. Eine Erhöhung der Temperatur auf 130 °C führt anschließend zur Reduktion der Silberionen. Nach Skrabalak *et al.* ist allerdings nicht direkt das Ethylenglycol selbst, sondern das Glycolaldehyd die reduzierende Spezies.^[127] Letzteres werde *in situ* infolge einer Oxidation des Ethylenglycols durch Luftsauerstoff erzeugt. Die Funktion des PVP-55 besteht als Ligand in der kolloidalen Stabilisierung der Nanopartikel im wässrigen Medium.

Anhand der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hat sich gezeigt, dass die Morphologie überwiegend als quasisphärisch beschrieben werden kann (s. Abb. 3.1). In vereinzelt Fällen sind die Silber-Nanopartikel jedoch durch einen stäbchenförmigen oder planaren Habitus gekennzeichnet. Ein weiteres Merkmal ergibt sich aus den zahlreichen Defekten wie z. B. Zwillingsebenen, die den kristallinen Aufbau bestimmen. Gemäß theoretischen Berechnungen und entsprechenden experimentellen Un-

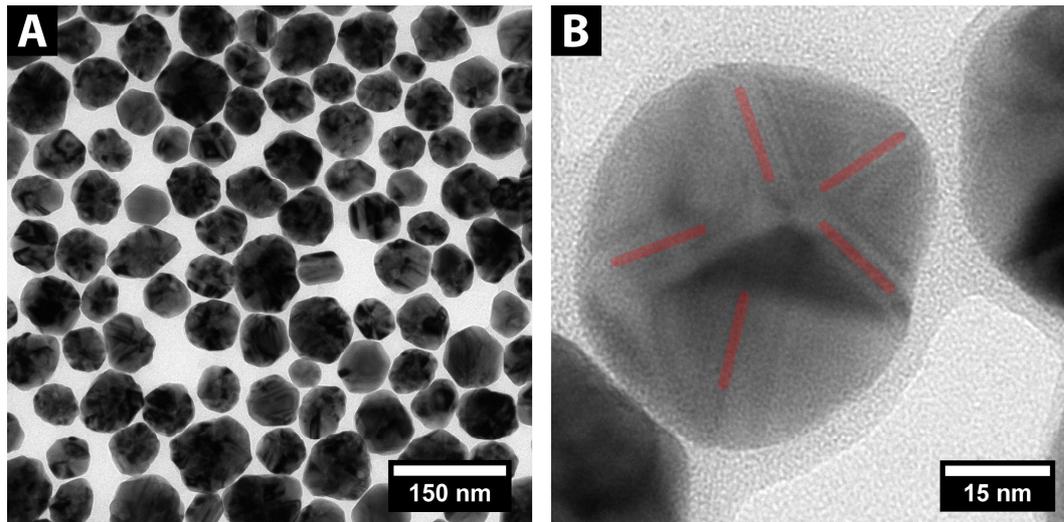


Abb. 3.1. TEM-Aufnahmen der aus der Polyolsynthese hervorgehenden Silber-Nanopartikel (s. Abschn. 5.1.3). Die dargestellten Silber-Nanopartikel weisen einen Durchmesser von etwa 68 nm auf und sind durch zahlreiche Kristalldefekte gekennzeichnet. Die Nahaufnahme (B) lässt Zwillingebenen erkennen, deren Verläufe durch die roten Linien nachgezeichnet werden.

tersuchungen in der Literatur werden solche defektreichen Nanopartikel bevorzugt aufgrund einer höheren thermodynamischen Stabilität im Vergleich zu Einkristallen gebildet.^[128] Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Studien wurden Nanopartikel mit Durchmessern zwischen 50 nm und 70 nm aufgrund der erhöhten Nahfeld-Streueffizienz synthetisiert (s. Abschn. 5.3.1).^[119] Im Allgemeinen ist hierbei eine mäßige Reproduzierbarkeit festgestellt worden. Daher wurde für die Untersuchung der Nahfeld-Plasmon-Kopplung (s. Abschn. 3.3) sowie der plasmonverstärkten Fluoreszenz (s. Abschn. 3.4) jeweils eine Charge an Silber-Nanopartikeln genutzt. Hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung weisen die einzelnen Proben meistens Standardabweichungen zwischen 18 % und 30 % auf.

Wie aus dem Extinktionsspektrum in Abb. 3.2 hervorgeht, besitzen die kolloidalen Silber-Nanopartikel im Wellenlängenbereich von 325 nm bis 550 nm eine signifikante Bande. Dieses optische Verhalten ist charakteristisch für Silber-Nanopartikel mit den ermittelten Partikeldurchmessern und resultiert aus der Anregung der Dipolmode der LOPR. Infolge der Partikelgröße ist die LOPR durch zwei Eigenschaften gekennzeichnet:

- Abhängigkeit der Resonanzlage von der Partikelgröße
- Erhöhte Streuung im Resonanzbereich

Gemäß theoretischen Überlegungen ist ein verstärkter Einfluss des Retardierungseffektes, der sich ab einem Partikeldurchmesser von etwa 30 nm aufzeigt, zu erwarten.^[1] Die

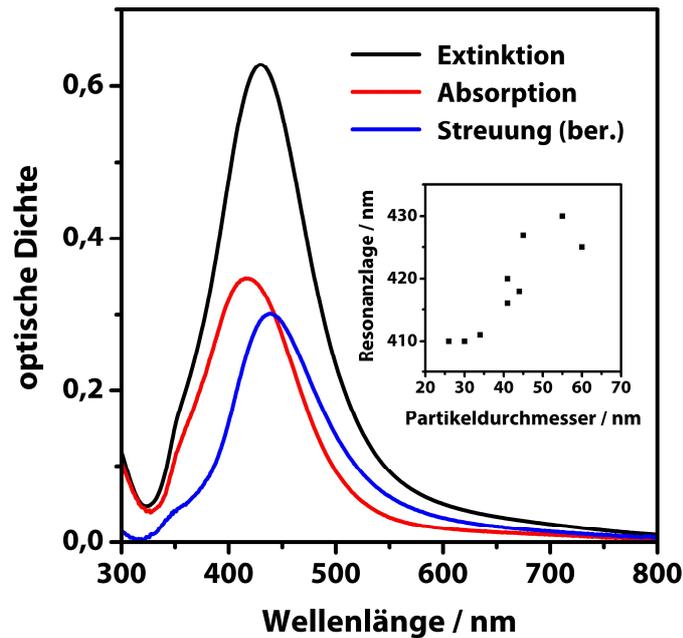


Abb. 3.2. Optische Eigenschaften der Silber-Nanopartikel (Durchmesser: 55 ± 10 nm). Das Streuspektrum wurde aus dem dargestellten Extinktions- sowie Absorptionsspektrum berechnet (s. Abschn. 5.1.1). Zudem zeigt das Nebenbild die Abhängigkeit der Resonanzlage von der Partikelgröße infolge des Retardierungseffektes.

Auswirkung spiegelt sich in einer Abhängigkeit der Resonanzlage von der Partikelgröße wider. Eine Gegenüberstellung der Extinktionsspektren verschiedener kolloidaler Silber-Nanopartikel lässt hierbei erkennen, dass sich die Plasmonbande mit zunehmender Partikelgröße zu längeren Wellenlängen verschiebt (s. Nebenbild in Abb. 3.2). Dieser Verlauf steht im Einklang mit den theoretischen Erwartungen und resultiert aus der Verstärkung des Retardierungseffektes mit wachsender Partikelgröße (s. Abschn. 2.2.3).

Im Allgemeinen setzt sich die Extinktion additiv aus der Absorption und der Streuung, deren Effizienzen durch die Wirkungsquerschnitte vorgegeben werden, zusammen. Um den Anteil der Streuung an der LOPR zu bestimmen, wurden zunächst die Extinktion sowie Absorption mit derselben Messlösung ermittelt (s. Abschn. 5.1.1). Durch Subtraktion wurde anschließend die Streuung berechnet. Generell beträgt der berechnete Streuanteil an der LOPR je nach Partikelgröße zwischen 47 % und 67 %. Demgegenüber sind die optischen Eigenschaften der Silber-Nanopartikel mit einem Durchmesser unter 35 nm laut Evanoff *et al.* hauptsächlich von der Absorption geprägt.^[98]

3.1.2 Einkapselung der Silber-Nanopartikel mit Silica

Das Aufwachsen der Silica-Schalen um die Silber-Nanopartikel erfolgte auf Grund-

lage der Stöber-Synthese (s. Abschn. 5.3.2).^[125] Hierbei werden die kolloidalen Silber-Nanopartikel zunächst in Isopropanol dispergiert und anschließend mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) behandelt. Zusätzlich wird die Reaktion bei einer Temperatur von 40 °C und unter Verwendung von Ammoniak durchgeführt, um die Kondensation zwischen den TEOS-Molekülen zu beschleunigen. Neben den genannten Reaktionsparametern besitzt der PVP-Ligand gemäß Graf *et al.* ebenfalls eine bedeutsame Funktion hinsichtlich der Einkapselung:^[129] Zum einen sorgt das PVP im Vergleich zum Citrat für eine höhere kolloidale Stabilität der Silber-Nanopartikel in Isopropanol. Zum anderen wird aufgrund dessen Affinität zum Silica ein homogenes Aufwachsen der Schale hervorgerufen.

Die Silica-Schale hat wegen ihrer elektrisch isolierenden Eigenschaften die Aufgabe als Abstandhalter zwischen den Silber-Nanopartikeln und der wechselwirkenden Spezies zu fungieren. Da sowohl die Nahfeld-Plasmon-Kopplung als auch die plasmonverstärkte Fluoreszenz durch eine Abstandsabhängigkeit gekennzeichnet sind, spielen die Homogenität der Schale sowie das Einstellen ihrer Dicke eine relevante Rolle. Daher wurde zunächst die Auswirkung der Wachstumszeit sowie der zugegebenen Menge an TEOS auf die Qualität der Schalen untersucht. Der Einfluss der Wachstumszeit zeichnet sich in den TEM-Aufnahmen der Abb. 3.3 ab. Bei den dargestellten Nanopartikeln handelt es sich um Silber@Silica-Nanoheteropartikel (Kern@umgebendes Material), deren Schalenwachstum nach 30 min bzw. 2 h beendet wurde (s. Abschn. 5.3.2). In beiden Fällen lassen sich in erster Linie keine mehrkernigen Nanoheteropartikel beobachten. Stattdessen sind die Silber-Nanopartikel einzeln von Silica umschlossen und somit durch eine Schale von den anderen Kernen abgetrennt. Hinsichtlich der Abmessungen hat sich bei der kürzeren Wachstumszeit eine Schalendicke von etwa 6 nm ausgebildet. Indessen weist die Schale der Nanoheteropartikel, die sich aus der zweistündigen Wachstumszeit ergeben haben, eine Dicke von ca. 9 nm auf. Die Wachstumszeit scheint somit die Schalendicke erwartungsgemäß zu beeinflussen. Jedoch sind die dünneren Schalen bei näherer Betrachtung weniger definiert und lassen deutliche Inhomogenitäten innerhalb der einzelnen Nanoheteropartikel erkennen (s. Abb. 3.3A). Hierbei wurden anhand von Messungen an verschiedenen Punkten der Schale desselben Nanoheteropartikels vermehrt Schwankungen von über 20 % ermittelt.

Da anscheinend eine kurze Reaktionszeit inhomogene Silica-Schalen nach sich zieht, wurde der Einfluss der TEOS-Menge anhand einer Wachstumszeit von 2 h untersucht. Entsprechend den TEM-Aufnahmen hat eine Erhöhung der TEOS-Menge generell eine Zunahme der Schalendicke zur Folge. Beispielsweise wurden für die Herstellung der in Abb. 3.4 dargestellten Silber@Silica-Nanoheteropartikel jeweils 5 µL,

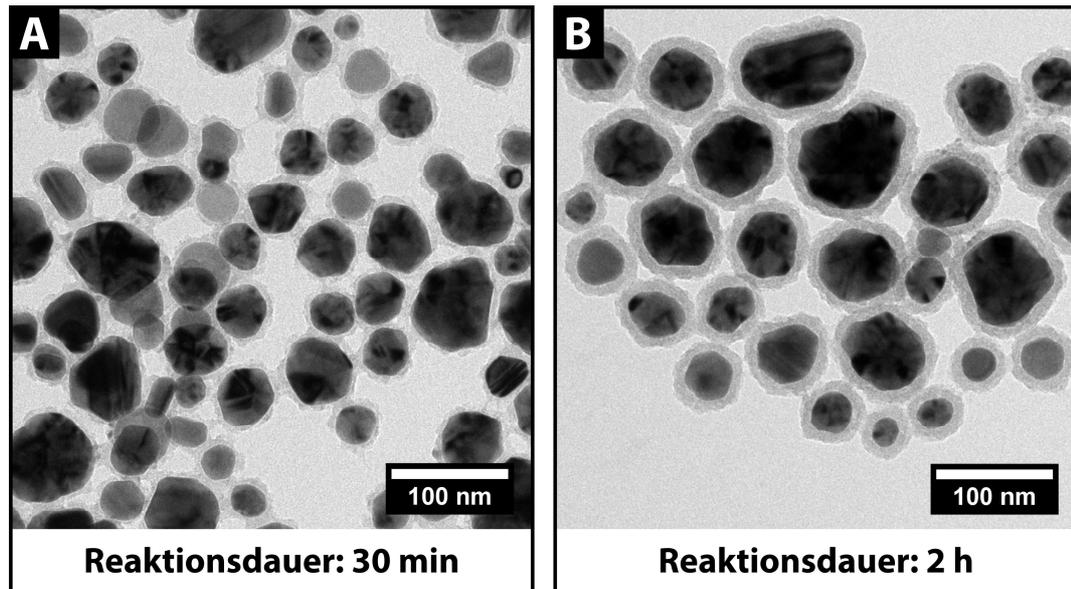


Abb. 3.3. TEM-Aufnahmen von Silber@Silica-Nanoheteropartikeln, die nach einer Wachstumszeit von 30 min (A) sowie 2 h (B) erhalten wurden (s. Abschn. 5.3.2).

20 μL , 40 μL und 80 μL TEOS verwendet (s. Abschn. 5.3.2). Die hieraus resultierenden Silica-Schalen weisen mit zunehmender TEOS-Menge Dicken von 7 nm, 17 nm, 26 nm und 38 nm auf. Darüber hinaus führt die zweistündige Wachstumszeit weitgehend zu einem gleichmäßigen sowie definierten Aufwachsen der Silica-Schalen. In der Regel liegen die Standardabweichungen der hergestellten Silber@Silica-Nanoheteropartikel bezogen auf die mittlere Schalendicke unter 16 %. Infolgedessen wurden die verschiedenen Schalendicken der Silber@Silica-Nanoheteropartikel in dieser Arbeit mithilfe der TEOS-Menge eingestellt.

Grundsätzlich erweist sich die Synthese bezogen auf das gleichmäßige Aufwachsen der Silica-Schale als verlässlich. Jedoch traten in einigen Fällen vermehrt Nebenprodukte wie reine Silica-Strukturen und/oder nackte Silber-Nanopartikel auf. Diese Nebenprodukte wurden insbesondere in solchen Proben, bei denen ältere Silber-Nanopartikel für die Einkapselung verwendet wurden, vorgefunden. Dementsprechend scheint der zeitliche Abstand zwischen der Herstellung der Silber-Nanopartikel und deren Einkapselung das Aufwachsen zu beeinflussen. Ein ähnliches Verhalten ist ebenfalls von Graf *et al.* beschrieben worden.^[129] Ihren Untersuchungen zufolge zeichnet sich das PVP durch eine Affinität zum Silica aus und soll somit für die Einkapselung verantwortlich sein. Daher führen sie ein vermindertes Schalenwachstum, welches zunehmend mit länger werdender Zeitspanne zwischen der Nanopartikelsynthese und der Einkapselung registriert wurde, auf eine langsame Zersetzung des PVP zurück. Da hier reine Silber-Nanopartikel als Nebenprodukt beobachtet wurden, wird eine lang-

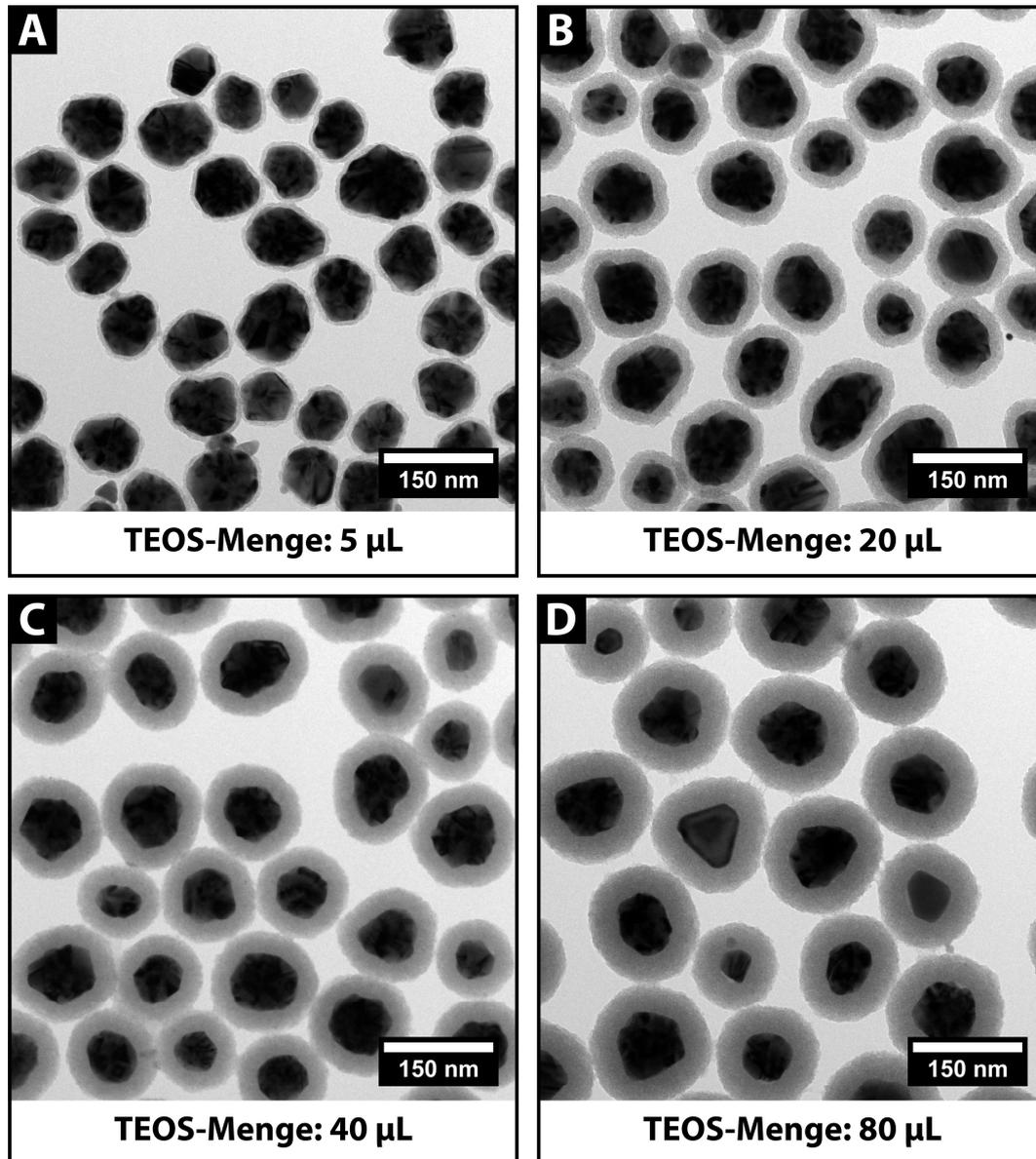


Abb. 3.4. TEM-Aufnahmen von Silber@Silica-Nanoheteropartikeln, die durch verschiedene TEOS-Mengen erzeugt wurden (s. Abschn. 5.3.2). Die Schalendicke nimmt mit steigender TEOS Menge zu und beträgt 7 nm (A), 17 nm (B), 26 nm (C) und 38 nm (D).

same Zersetzung des PVP-55 desgleichen als Erklärung in Betracht gezogen. In Einklang weisen die Nanoheteropartikel eine bessere Qualität auf, wenn die Einkapselung kurz nach der Herstellung der Silber-Nanopartikel erfolgt ist.

Wie in Abschn. 2.2.5 erläutert, hängt die spektrale Lage der LOPR von dem umgebenden Medium der Nanopartikel ab. Da die wässrige Umgebung der Silber-Nanopartikel durch eine Silica-Matrix ersetzt wird, ist somit von einer Änderung der Resonanzwellenlänge auszugehen. Grundsätzlich lassen die Extinktionsspektren nach dem Aufwachsen der Silica-Schale eine Verschiebung der Plasmonbande zu längeren

Wellenlängen erkennen. Als Beispiel werden hierfür die Extinktionsspektren der in Abb. 3.4 dargestellten Silber@Silica-Nanoheteropartikel sowie der entsprechenden Ausgangspartikel in Abb. 3.5 gegenübergestellt. Während die Resonanzwellenlänge der reinen kolloidalen Silber-Nanopartikel 447 nm beträgt, hat sich die spektrale Lage durch das Aufwachsen einer 7 nm dicken Schale um 20 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Eine weitere Zunahme der Schalendicke von 7 nm auf bis zu 38 nm hat zu vergleichsweise kleineren Verschiebungen geführt. Die Ursache lässt sich auf die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der wässrigen Phase sowie des Silicas zurückführen. Infolge des Austausches der wässrigen Umgebung gegen Silica erhöht sich die Dielektrizitätskonstante um die Silber-Nanokristalle von 1,79 auf 2,19.^[109, 110] Entsprechend dem aufgezeigten Zusammenhang in Abschn. 2.2.5 ist diese Erhöhung für die Verschiebung der Resonanzwellenlänge zu längeren Wellenlängen verantwortlich. Zum Vergleich wurde anhand der Gl. 2.9 für die vorliegenden Silber-Nanopartikel in einer reinen Silica-Matrix eine Resonanzwellenlänge von etwa 485 nm berechnet. Demgemäß ist infolge des Umgebungswechsels näherungsweise eine maximale Verschiebung von etwa 40 nm zu erwarten. Dieser Wert korrespondiert mit dem dargestellten Verlauf, bei der die berechnete Maximalverschiebung mit einer Schalendicke um 38 nm erreicht wird.

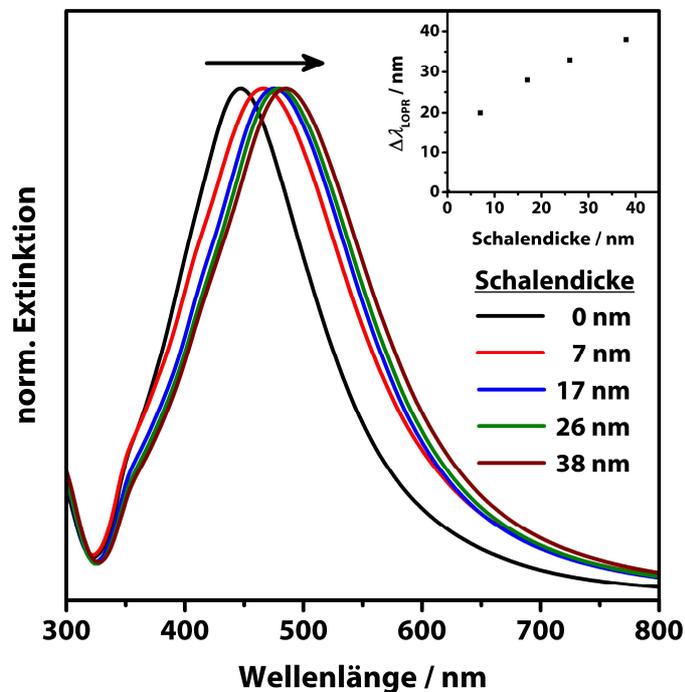


Abb. 3.5. Extinktionsspektren der Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit verschiedenen Schalendicken. Die dazugehörigen Nanopartikel sind in Abb. 3.4 dargestellt. Das Aufwachsen einer Silica-Schale führt generell zu einer Verschiebung der Resonanzlage zu längeren Wellenlängen.

3.1.3 Herstellung und Einkapselung von Gold-Nanopartikeln

Generell stellen Gold-Nanopartikel eine alternative Metall-Komponente für die Nahfeld-Plasmon-Kopplung sowie Fluoreszenzverstärkung dar. Im Vergleich zum Silber besitzt dieses Material eine höhere Resistenz gegenüber Chemikalien, wodurch nachträgliche Partikelmodifizierungen erleichtert werden.^[130] Die Herstellung der Gold-Nanopartikel erfolgte in dieser Arbeit mittels eines zweistufigen keimvermittelten Wachstums (s. Abschn. 5.3.3).^[131] Hierbei werden zunächst kleine Gold-Nanopartikel (Gold-Keime) erzeugt und diese anschließend durch einen separaten Wachstumsschritt auf die erforderliche Größe eingestellt. Für die Bildung der Keime werden die Gold(III)-Kationen mithilfe von Natriumborhydrid reduziert. Das weitere Wachstum erfordert hingegen das mildere Reduktionsmittel Ascorbinsäure, um eine spontane Nukleation zu unterbinden.

Bei dieser Art der Herstellung bestimmt das Präkursor-Keim-Verhältnis die finale Partikelgröße. Auf diese Weise ließen sich durch Berechnungen gezielt Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 50 nm, wie aus den TEM-Aufnahmen hervorgeht (s. Abb. 3.6A), erzeugen. Im Vergleich zu den Silber-Nanopartikeln weisen die Gold-Nanopartikel mit einer Standardabweichung von ca. 6 % eine homogenere Partikelgrößenverteilung auf. Die schmale Größenverteilung ist vermutlich auf eine effektivere Abtrennung der Wachstums- von der Keimbildungsphase zurückzuführen. Entsprechend ihrer Größe ergibt sich für die LOPR der kolloidalen Gold-Nanopartikel eine Resonanzwellenlänge von etwa 535 nm (s. Abb. 3.6B). Wie bei den Silber-Nanopartikeln wird die LOPR aufgrund der Partikelgröße vom Retardierungseffekt

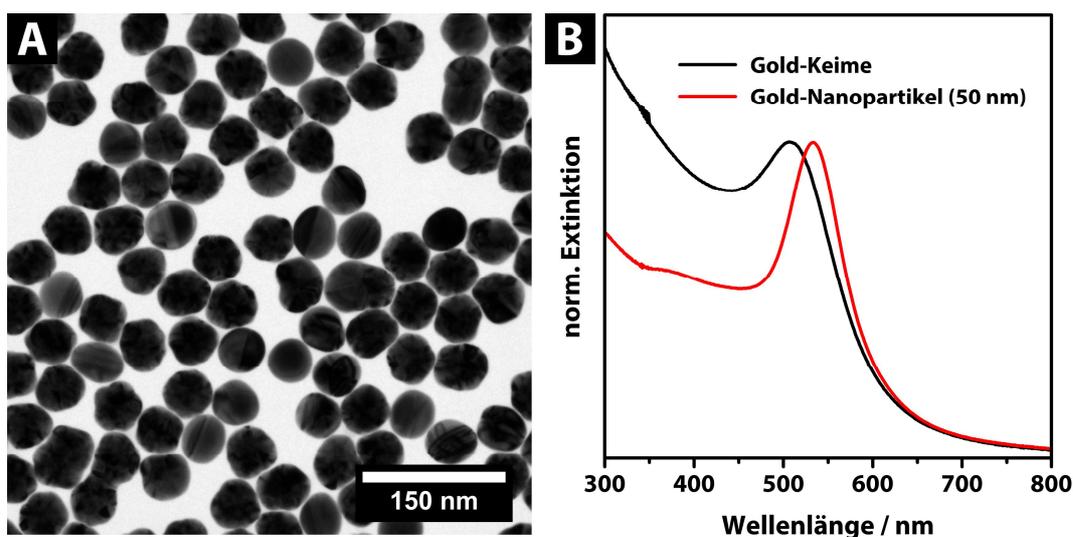


Abb. 3.6. TEM-Aufnahmen quasisphärischer Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser um 50 nm (A). Die dazugehörigen optischen Eigenschaften sind in der Teilabbildung B mit denjenigen der verwendeten Gold-Keime dargestellt.

beeinflusst. Diese Einflussnahme wird durch einen Vergleich mit dem Extinktionsspektrum der verwendeten Gold-Keime erkennbar. In diesem Falle führt der Retardierungseffekt zu einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge um 28 nm zu längeren Wellenlängen.

Die kolloidale Stabilisierung der Gold-Nanopartikel im wässrigen Medium resultiert aus dem Gebrauch des PVP-55 als Liganden. Da sich das Aufwachsen der Silica-Schale mithilfe von PVP-55 bei den Silber-Nanopartikeln bewährt hat, wurden für die Einkapselung der Gold-Nanopartikel die gleichen Reaktionsbedingungen genutzt (s. Abschn. 5.3.3). Aus der TEM-Aufnahme in Abb. 3.7 geht allerdings kein homogenes Aufwachsen einer Silica-Schale hervor. Viele Gold-Nanopartikel sind unvollständig von Silica eingekapselt (Gold-Silica-Nanoheterostrukturen) oder verfügen teilweise über keine Silica-Komponente. Ein analoges Resultat wurde desgleichen von Graf *et al.* beobachtet, die einen Einfluss der Polymergröße auf das Schalenwachstum festgestellt haben.^[129] Entscheidend für eine hohe Qualität der Kern@Schale-Nanoheteropartikel sei die Ausbildung einer gleichmäßigen PVP-Schicht um die Nanopartikel. Hierfür müsse das Polymer über eine passende Größe verfügen, die wiederum von der Größe der einzukapselnden Nanopartikel abhängt. Dementsprechend wurde bei der Herstellung der Gold-Nanopartikel zusätzlich PVP mit einer gewichtsmittleren molaren Masse von 10 kg mol^{-1} (PVP-10) sowie 360 kg mol^{-1} (PVP-360) eingesetzt. In beiden Fällen lässt sich jedoch keine Verbesserung oder Tendenz des Schalenwachstums erkennen. Die Proben enthalten neben sehr inhomogenen Gold@Silica-Nanoheteropartikeln wie

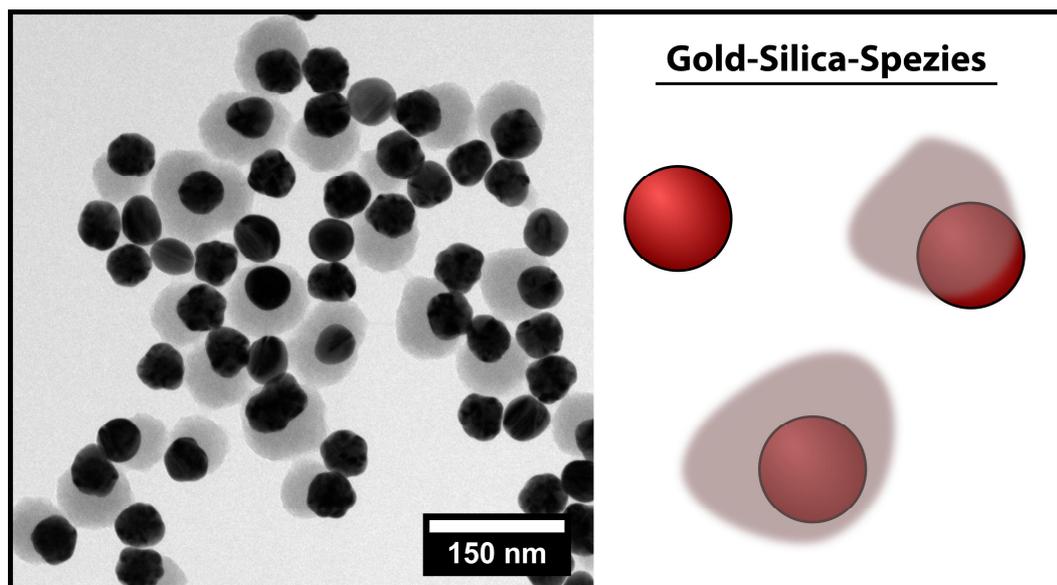


Abb. 3.7. TEM-Aufnahmen von Gold-Silica-Nanoheterostrukturen. Die Reaktionsbedingungen, wie sie für die Silber-Nanopartikel genutzt wurden, führen zu keinem homogenen Aufwachsen einer Silica-Schale.

zuvor sowohl partiell von Silica eingekapselte als auch reine Gold-Nanopartikel.

In Hinblick auf das Ergebnis ist die Ursache für das inhomogene Aufwachsen der Silica-Schale voraussichtlich auf eine defekte PVP-Schicht zurückzuführen. Insbesondere die vermehrt vorliegenden partiell eingekapselten und reinen Gold-Nanopartikel deuten auf eine vorhergehend gestörte Bedeckung der Gold-Oberfläche mit diesem Liganden hin. Eine exakte Aussage, welcher Faktor für die defekte PVP-Schicht verantwortlich ist, lässt sich allerdings nicht angeben. Da die gleichen Reaktionsbedingungen bei den Silber-Nanopartikeln zum Aufwachsen einer homogenen Silica-Schale führen, wird die Ursache wahrscheinlich nicht aus der Einkapselung herrühren. Die Störung scheint bereits bei der Herstellung der Gold-Nanopartikel zu erfolgen. Hierbei üben die meisten verwendeten Reaktanten wie die Ascorbinsäure keinen bekannten Einfluss auf das PVP aus. Demgegenüber stellt das Kaliumiodid oder genauer gesagt das Iodid gemäß Literatur eine adsorptive Spezies hinsichtlich der Gold-Nanopartikel dar.^[132, 133] Das Kaliumiodid wird beim Wachstumsschritt eingesetzt, um die Bildung neuer Gold-Keime durch das Herabsetzen des Reduktionspotentials der Gold(III)-Kationen zu unterbinden.^[134] Daher besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Iodids auf die Oberfläche der Gold-Nanopartikel adsorbieren und somit eine Anlagerung des PVP behindern kann. Diese Beeinträchtigung sollte eine defekte PVP-Schicht zur Folge haben, was sich entsprechend negativ auf das Aufwachsen der Silica-Schale, wie es beobachtet wird, auswirkt.

3.1.4 Resümee: Quasisphärische Silber- und Gold-Nanostrukturen

Mithilfe einer Polyolsynthese wurden quasisphärische Silber-Nanopartikel in einem Größenbereich um 50 nm hergestellt.^[125] Jedoch erlaubt diese Synthese lediglich eine mäßige Reproduzierbarkeit und erzeugt eine vergleichsweise breite Größenverteilung. Die plasmonischen Eigenschaften wie die Resonanzwellenlänge werden infolge der Partikelgröße vom Retardierungseffekt beeinflusst. Darüber hinaus zeichnet sich die LOPR durch einen erhöhten Streuanteil aus. Entsprechend Messinger *et al.* ist zu erwarten, dass die erzeugten Silber-Nanopartikel in diesem Größenbereich eine erhöhte Nahfeld-Streueffizienz aufweisen.^[119] Hierdurch sollten intensivierete elektrische Nahfelder vorliegen, die für die plasmonverstärkte Fluoreszenz erforderlich sind. Für die Untersuchung der Nahfeld-Plasmon-Kopplung spielt dagegen die Größe der Nahfeld-Streueffizienz keine Rolle. Mithilfe eines modifizierten Stöber-Verfahrens wurden Silica-Schalen, deren Dicke sich durch die zugesetzte TEOS-Menge einstellen ließ, homogen um die Silber-Nanopartikel aufgewachsen.^[125] Dabei scheint sich ein kurzer zeitlicher Abstand zwischen der Herstellung der Silber-Nanopartikel und deren Einkapselung positiv auf die Qualität der Probe auszuwirken. Dies gestattet bei der Nahfeld-Plasmon-Kopplung sowie der plasmonverstärkten Fluoreszenz ein genaues Einstellen des Abstandes zwischen den wechselwirkenden Spezies. Auf diese Weise lassen sich die Abstandsabhängigkeiten der beiden genannten Effekte untersuchen. Demgegenüber wurde bei den Gold-Nanopartikeln unter den gleichen Reaktionsparametern ein ungleichmäßiges Aufwachsen beobachtet. Infolgedessen wird von einer Verwendung der Gold-Nanostrukturen hinsichtlich der Nahfeld-Plasmon-Kopplung und der plasmonverstärkten Fluoreszenz abgesehen. Insgesamt werden somit die weiteren Untersuchungen an den Silber-Nanostrukturen fortgeführt.

3.2 Oberflächenmodifikation

Die Untersuchung der Nahfeld-Plasmon-Kopplung sowie der plasmonverstärkten Fluoreszenz setzt einen direkten Kontakt zwischen der wechselwirkenden Spezies und den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln voraus. Diese Anforderung resultiert aus der Tatsache, dass die Wechselwirkungen bei Partikelabständen bis etwa 30 nm auftreten.^[37, 68, 71] Ein Kontakt lässt sich unter anderem durch attraktive Wechselwirkungen, Einbringen von kovalenten Bindungen oder Gefriertrocknen (Lyophilisierung) realisieren. Im Falle der Nahfeld-Plasmon-Kopplung wurden die Silber@Silica-Nanoheteropartikel über das Gefriertrocknen miteinander verknüpft. Da hierfür eine Funktionalisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel nicht notwendig ist, werden die Ergebnisse des Gefriertrocknens mit der Nahfeld-Plasmon-Kopplung in Abschn. 3.3 behandelt. Demgegenüber stellt die Anbindung der fluoreszierenden Nanoheterostrukturen aus Cadmiumselenid@Cadmiumsulfid (CdSe@CdS) an die Silber@Silica-Nanoheteropartikel für die Fluoreszenzverstärkung ein wesentliches Problem dar (s. Abb. 3.8). Die Schwierigkeit geht aus den unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten der Partikel infolge der verschiedenen Herstellungsarten hervor. Während die Silber@Silica-Nanoheteropartikel Oberflächenladungen aufweisen, wird die Oberfläche der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen von hydrophoben Liganden bedeckt. Daher wurden zunächst verschiedene Konzepte zur Modifizierung der Oberfläche verfolgt. Die Strategien betreffen einerseits den Austausch der hydrophoben Liganden durch hydrophile Moleküle und andererseits die Funktionalisierung der Silica-Schale mittels Silanen.

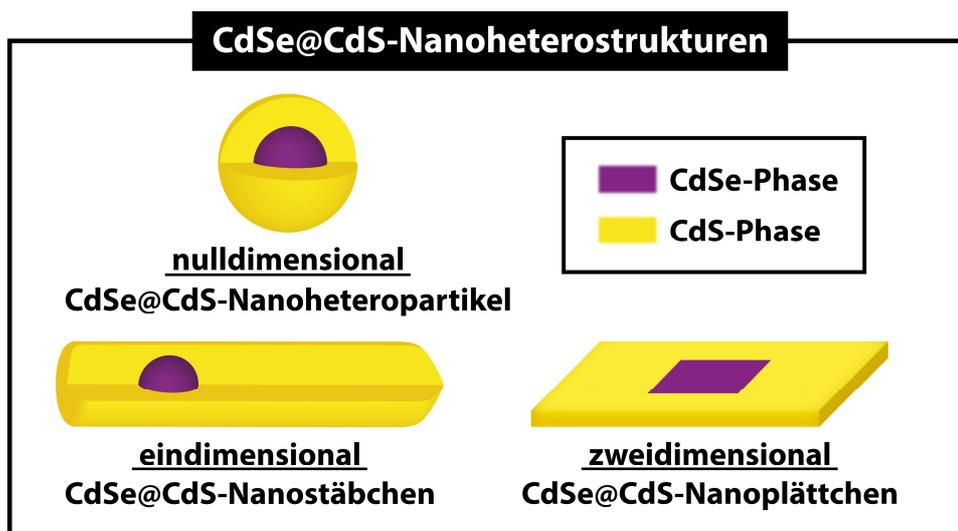


Abb. 3.8. Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen. Die jeweilige Herstellung wird in den Abschn. 5.3.4 bis 5.3.7 beschrieben.

Mithilfe des Ligandenaustausches sollen die hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen durch das Erzeugen von Oberflächenladungen ins wässrige Medium transferiert werden. Hierdurch kann deren Anbindung an die Silber@Silica-Nanoheteropartikel über eine elektrostatische Anziehung erfolgen. Allerdings gehen mit dem Ligandenaustausch veränderte Fluoreszenzeigenschaften einher. Das Ausmaß dieser Veränderung hängt sowohl von der Art des Liganden als auch von der CdSe@CdS-Nanoheterostruktur ab. Während sich zahlreiche Untersuchungen auf quasisphärische CdSe@CdS-Nanoheteropartikel konzentrieren, bleiben die anisotropen Nanoheterostrukturen häufig unberücksichtigt.^[135-137] Diesbezüglich behandelt der Abschn. 3.2.1 die Einflussnahme verschiedener Liganden auf CdSe@CdS-Nanostäbchen sowie CdSe@CdS-Nanoplättchen. Im Falle der CdSe@CdS-Nanostäbchen wird zudem auf die Rolle ihrer Enden beim Ligandenaustausch eingegangen. Hierfür wurde an den Nanostäbchenenden die CdS-Phase durch Zinksulfid (ZnS) ersetzt, so dass segmentierte CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen erhalten wurden. Infolge der elektrischen Passivierung durch das ZnS lassen sich Aussagen über die Rolle der Nanostäbchenenden treffen. Für den Austausch der hydrophoben Liganden wurden bifunktionelle organische Moleküle eingesetzt. Bei den Molekülen handelt es sich um Mercaptoessigsäure (MES), 3-Mercaptopropionsäure (MPS), 11-Mercapoundecansäure (MUS) sowie 2-(Dimethylamino)ethanthiol (DMAET). Diese Studie soll die literaturbekannten Erkenntnisse ergänzen und ist 2015 in der Fachzeitschrift *Nanoscale* veröffentlicht worden.^[138]

Neben dem Ligandenaustausch an den CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen erlauben die frei zugänglichen Hydroxy-Gruppen der Silica-Schale der Silber@Silica-Nanoheteropartikel eine Oberflächenmodifizierung. Über eine Kondensationsreaktion lassen sich Silane mit einer funktionellen Gruppe an die Silica-Schale anbinden. Diese als Silanisierung bezeichnete Funktionalisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel ist Gegenstand des Abschn. 3.2.2. Hierbei wurden (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APMTS) sowie (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS) verwendet, um terminale Amin- bzw. Thiol-Gruppen in die Struktur einzubringen. Im Gegensatz zum Ligandenaustausch sollen die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen alternativ über funktionelle Gruppen kovalent an die Silber@Silica-Nanoheteropartikel gebunden werden. Weiterhin behandelt dieser Abschnitt die Hydrophobisierung mittels Phenyltrimethoxysilan (PTMS) und Chlorotrimethylsilan (CTMS). Die erhaltenen Erkenntnisse wurden für die Hydrophobisierung der Filme, bestehend aus den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln (Silber@Silica-Filme), in Abschn. 3.4.4 verwendet.

3.2.1 Ligandenaustausch an ein- und zweidimensionalen hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen

Zur Herstellung der hydrophoben CdSe@CdS-Nanostäbchen wurde die von Carbone *et al.* entwickelte Synthese genutzt (s. Abschn. 5.3.4 und 5.3.6).^[139] Die segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen resultierten wiederum aus zwei sequenziell ablaufenden Kationenaustauschreaktionen nach Adel *et al.* an den CdSe@CdS-Nanostäbchen (s. Abschn. 5.3.8).^[140] Der Stoffmengenanteil der Zink(II)-Kationen wurde für die Studie auf 0,25 eingestellt. Dazu wurden zunächst 25 % der Cadmium(II)-Kationen durch Kupfer(I)-Kationen ersetzt, die anschließend vollständig gegen Zink(II)-Kationen ausgetauscht wurden. Hierbei haben Adel *et al.* herausgefunden, dass der Kationenaustausch regioselektiv an den Enden der Nanostäbchen einsetzt.^[140] Anstatt einer Mischphase bilde sich an den Nanostäbchenenden eine reine ZnS-Phase mit einer eindeutigen Phasengrenze zur CdS-Phase aus. Wie aus den TEM-Aufnahmen in Abb. 3.9 hervorgeht, bleibt der stäbchenförmige Habitus während des Kationenaustausches erhalten. Allerdings ist eine leichte Abnahme des Nanostäbchendurchmessers von $5,3 \pm 0,5$ nm zu $4,6 \pm 0,4$ nm bei den CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen festgestellt worden. Als Ursache werden Ätzprozesse, die im Verlauf der Kationenaustauschreaktionen auftreten, in Betracht gezogen.

Das Extinktionsspektrum der CdSe@CdS-Nanostäbchen (s. Abb. 3.10) weist eine für diese Nanoheterostruktur charakteristische Extinktion auf.^[139] Während sich die

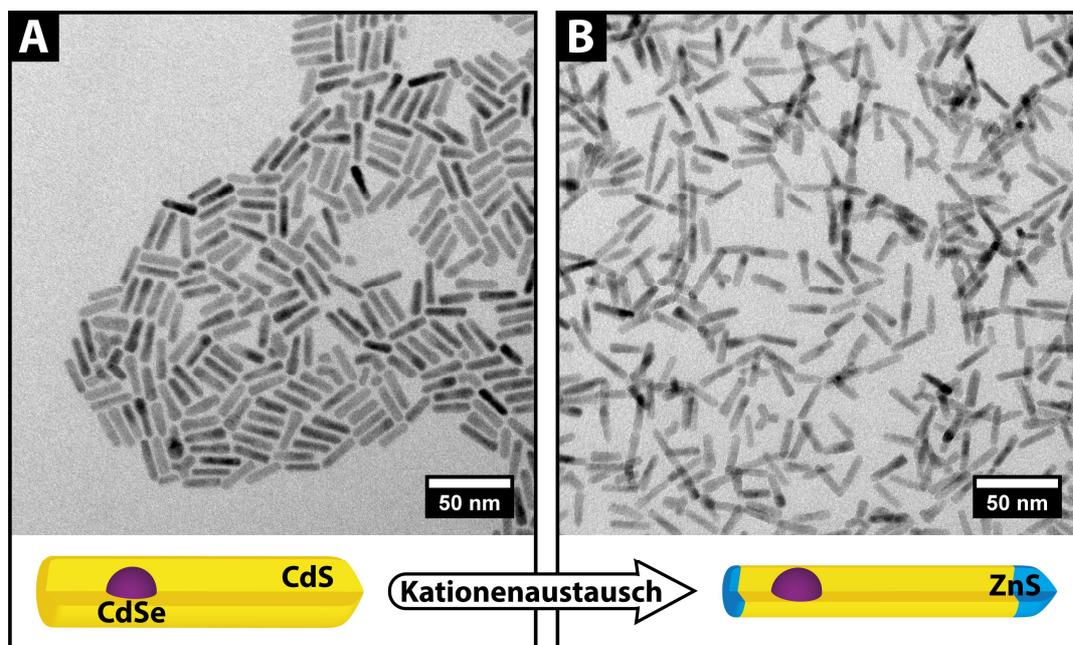


Abb. 3.9. TEM-Aufnahmen der CdSe@CdS-Nanostäbchen (A) und der aus dem Kationenaustausch resultierenden segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen (B). Wie schematisch dargestellt, führt der Kationenaustausch zu einer Abnahme des Nanostäbchendurchmessers.

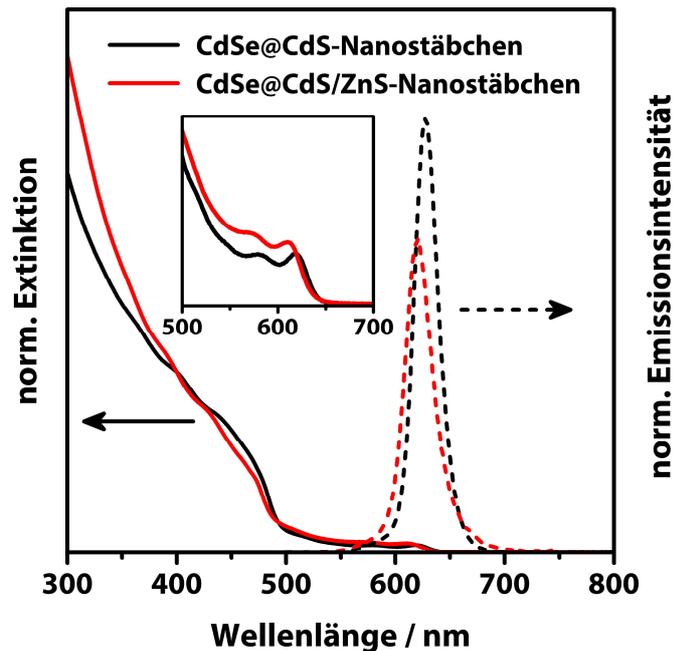


Abb. 3.10. Extinktions- (durchgängige Kurven) und Emissionsspektren (gestrichelte Kurven) der CdSe@CdS-Nanostäbchen sowie der segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen. Die Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren betrug 466 nm (s. Abschn. 5.1.2).

Bandkante bei 619 nm den CdSe-Kernen zuordnen lässt, ist der starke Extinktionsanstieg ab etwa 475 nm auf die Anregung der CdS-Phase zurückzuführen. Nach dem Kationenaustausch weisen die hervorgehenden CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen eine vergleichsweise erhöhte Extinktion im UV-Bereich auf (s. Abb. 3.10). Der Ursprung beruht auf der gebildeten ZnS-Phase, deren Bandlücke gemäß Literatur im Wellenlängenbereich um 317 nm liegt.^[141] Des Weiteren sind die der CdSe- sowie CdS-Phase zugehörigen Extinktionssignale gegenüber den der Ausgangsnanostäbchen um ca. 8 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Abnahme des Nanostäbchendurchmessers, die anhand der TEM-Aufnahmen ermittelt wurde. Da die Nanostäbchen aufgrund ihrer Durchmesser sowie ihrer CdSe-Kerne dem Größenquantisierungseffekt unterliegen, spiegelt sich ein Ausdünnen der Nanostäbchen erwartungsgemäß in einer Vergrößerung der Bandlücken wider. Im Extinktionsspektrum entspricht dies der zu beobachtenden Verschiebung der Signale zu kürzeren Wellenlängen. Hiermit übereinstimmend hat sich die Emissionswellenlänge der CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen ebenfalls leicht von 628 nm zu 621 nm verschoben (s. Abb. 3.10). Dennoch scheinen die CdSe-Kerne vom Kationenaustausch im Wesentlichen nicht beeinträchtigt worden zu sein. Im Falle eines partiellen Kationenaustausches an den Kernen müsste ansonsten ein komplexeres Emissionsverhalten mit mehreren Maxima, wie es Adel *et al.* beobachtet haben, vorliegen.^[140] Die kolloidale

Stabilisierung der hydrophoben CdSe@CdS- und CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen resultiert aus dem Trioctylphosphinoxid (TOPO) sowie Trioctylphosphin (TOP). Infolge ihrer Alkylketten (acht Kohlenstoffatome) sorgen diese Liganden in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol für eine sterische Abstoßung zwischen den Nanostäbchen.

Für den Transfer der hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen ins wässrige Medium wurden zwei Arten von bifunktionellen Molekülen verwendet. Während MES, MPS und MUS zu den Mercaptocarbonsäuren gehören, stellt das DMAET ein Aminothioldar. Dabei unterscheiden sich die Mercaptocarbonsäuren in ihrer Alkylkettenlänge, die sich in der oben genannten Reihenfolge aus zwei, drei bzw. elf Kohlenstoffatomen unverzweigt zusammensetzt. Der Phasentransfer basiert auf einer Verdrängung der hydrophoben Liganden durch den Gebrauch eines Überschusses an den genannten bifunktionellen Molekülen (s. Abschn. 5.3.9 und 5.3.11). Hierbei erfolgt die Anbindung der Moleküle an die Oberfläche der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen über ihre Thiol-Gruppen (s. Abb. 3.11). Demgegenüber gewährleisten die Carboxyl- sowie Amino-Gruppen infolge der Ausbildung gleichartiger Oberflächenladungen die kolloidale Stabilität. Da diese Art der Stabilisierung unter anderem vom pH-Wert abhängt, sind die mit MES, MPS sowie MUS transferierten Nanoheterostrukturen unter basischen Bedingungen und im Falle von DMAET in leicht sauren bis neutralen Lösungen stabil. Hierzu haben Messungen für die MES-, MPS- und MUS-stabilisierten Nanostäbchen, welche in einer $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Kaliumhydroxid-Lösung dispergiert sind, Zetapotentiale (s. Abschn. 5.1.5) zwischen -31 mV und -55 mV ergeben. In diesem Zusammenhang ist die Oberflächenladung auf die Deprotonierung der Carboxyl-Gruppen zurückzuführen. Für die DMAET-stabilisierten Nanostäbchen ist in neutraler Lösung infolge der Protonierung der Amino-Gruppen hingegen ein Zetapotential von etwa $+31 \text{ mV}$ bestimmt worden. Der Theorie entsprechend, die einen Grenzwert von

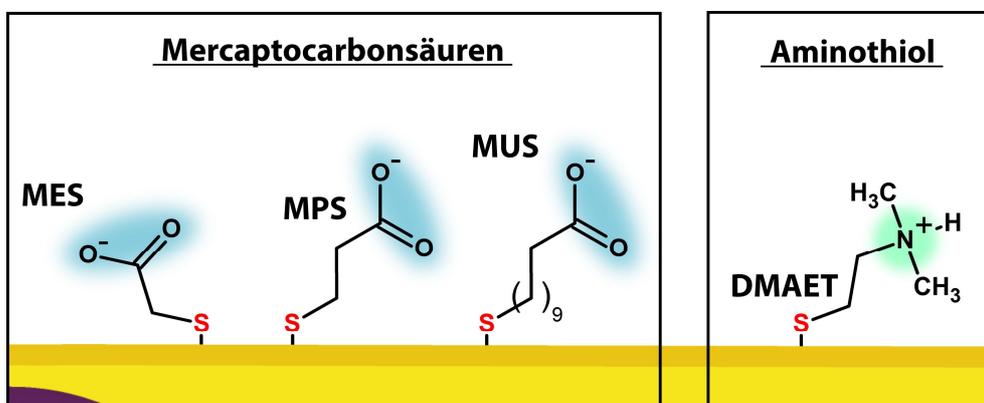


Abb. 3.11. Schematische Darstellung der verwendeten Liganden und deren Anbindung an die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen.

± 30 mV vorgibt, lassen sich die Kolloide daher als stabil betrachten.^[142]

Eine Gegenüberstellung der TEM-Aufnahmen der CdSe@CdS-Nanostäbchen vor und nach dem Phasentransfer hat gezeigt (s. Abb. 3.12A und 6.1), dass der Phasentransfer anscheinend keine Veränderungen in den Partikelabmessungen wie auch in der Morphologie verursacht. Beispielsweise sind für die MES-stabilisierten CdSe@CdS-Nanostäbchen eine Länge von $24,5 \pm 1,7$ nm sowie ein Durchmesser von $5,5 \pm 0,5$ nm bestimmt worden. Diese Abmessungen gleichen dem der hydrophoben Ausgangsstruktur. Ein gleichartiges Resultat ist ebenfalls bei den transferierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen festgestellt worden (s. Abb. 3.13A und 6.2). Im Einklang lassen sich dieselben Rückschlüsse aus den dazugehörigen Extinktionsspektren ableiten (s. Abb. 3.12B und 3.13B). Hierbei wurden die Messlösungen auf die gleiche Konzentration eingestellt, um Verdünnungseffekte nicht berücksichtigen zu müssen. Wie aus den deckungsgleichen Spektren hervorsticht, weisen die transferierten Nanostäbchen dieselben Extinktionssignaturen wie ihre hydrophoben Äquivalente auf. Relative Intensitätsänderungen und/oder verschobene Extinktionskanten, welche auf eine veränderte Partikelgröße oder Zusammensetzung hindeuten, liegen hingegen nicht vor. Des Weiteren signalisiert die Abwesenheit eines Extinktionsuntergrundes in Einklang mit den Zetapotentialen eine kolloidale Stabilisierung der transferierten Nanostäbchen.

Zunächst werden die Fluoreszenzeigenschaften der hydrophoben sowie transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen miteinander verglichen. Gemäß den Emissionsspektren (s. Abb. 3.14A) sind die Emissionsmaxima der transferierten CdSe@CdS-Nano-

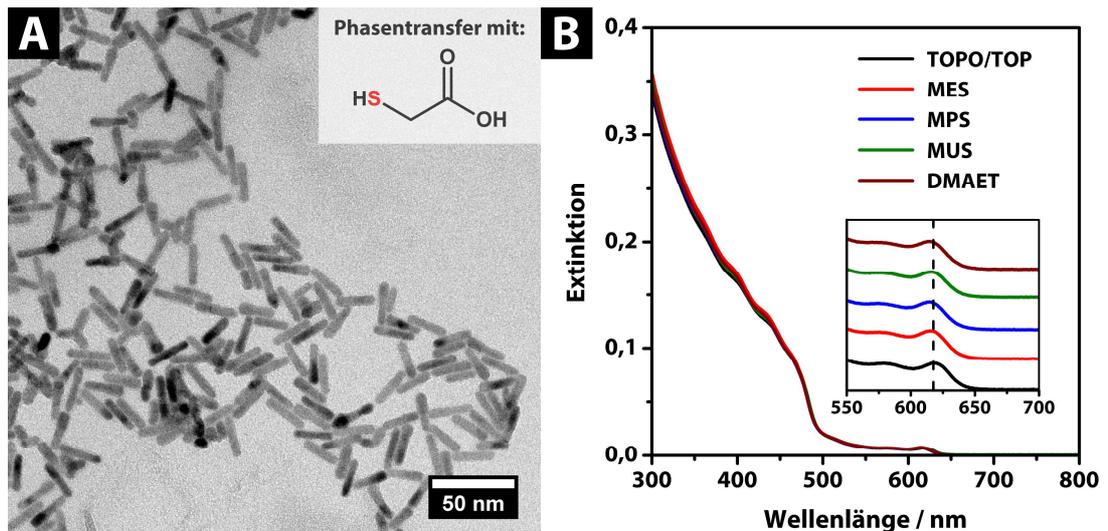


Abb. 3.12. TEM-Aufnahme der CdSe@CdS-Nanostäbchen nach dem Phasentransfer mit MES (A). Teilabbildung B stellt die entsprechenden Extinktionsspektren vor und nach dem Phasentransfer mit den verschiedenen hydrophilen Liganden dar.

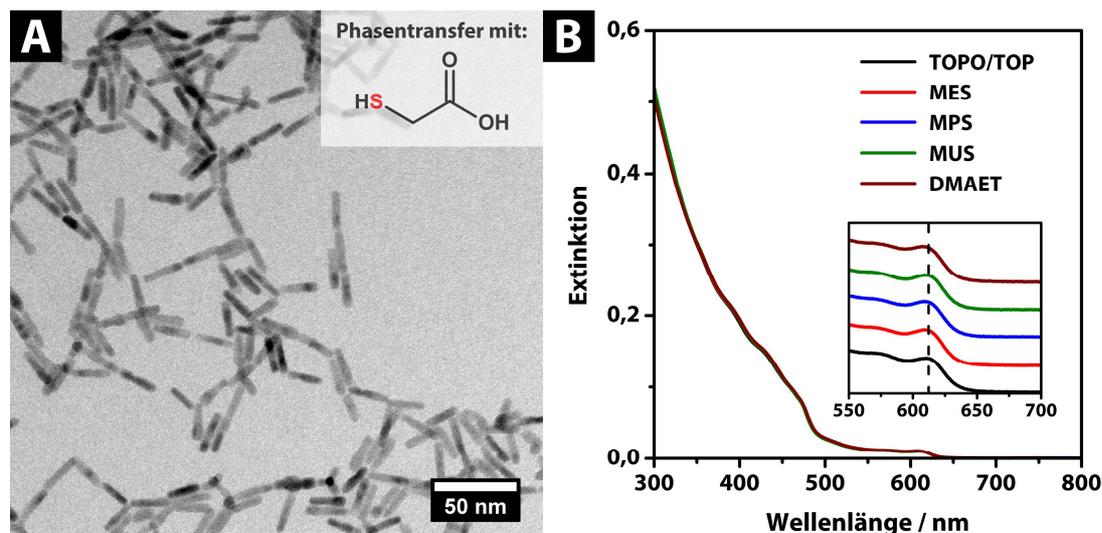


Abb. 3.13. TEM-Aufnahme der CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen nach dem Phasentransfer mit MES (A). Teilabbildung B zeigt die entsprechenden Extinktionsspektren vor und nach dem Phasentransfer mit den verschiedenen hydrophilen Liganden.

stäbchen mit höchstens 3 nm marginal zu kürzeren Wellenlängen verschoben (s. Tab. 3.1). Demgegenüber üben die hydrophilen Liganden einen größeren Einfluss auf die Quantenausbeute aus. Generell lässt sich nach dem Phasentransfer eine Abnahme der ursprünglichen Quantenausbeute verzeichnen (s. Abschn. 5.1.2). Beispielsweise hat der Austausch der hydrophoben Liganden gegen MES oder MPS zu einem Absinken der Quantenausbeute von 40 % auf etwa 23 % geführt. Diesbezüglich kann eine gleichartige Abnahme der Quantenausbeute erwartet werden, da sich MES und MPS lediglich um eine Methylen-Einheit in ihrer Alkylkettenlänge unterscheiden.

Tab. 3.1. Emissionsmaximum λ_{Em} , Quantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer τ der hydrophoben sowie hydrophilen CdSe@CdS-Nanostäbchen.

Ligand	λ_{Em} / nm	Quantenausbeute	τ / ns
TOPO/TOP	628	40 %	19,4
MES	626	23 %	15,9
MPS	625	23 %	16,4
MUS	626	14 %	12,3
DMAET	625	34 %	22,2

Weiterhin wurden Messungen zur Untersuchung der Fluoreszenzlebensdauern, die mittels einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion näherungsweise bestimmt wurden, durchgeführt. Die Fluoreszenzlebensdauern sind zusammen mit den dazugehörigen

Quantenausbeuten und Emissionsmaxima in Tab. 3.1 tabelliert. Zunächst fällt auf, dass sich die Fluoreszenzlebensdauern der CdSe@CdS-Nanostäbchen, die mit den Mercapto-carbonsäuren transferiert wurden, gleichermaßen wie die Quantenausbeuten verkürzt haben. Beispielsweise besitzen die MUS-stabilisierten CdSe@CdS-Nanostäbchen nicht nur mit 14 % die geringste Quantenausbeute, sondern auch mit 12,3 ns die kürzeste Fluoreszenzlebensdauer. Demgegenüber behält der Phasentransfer mit MES eine höhere Quantenausbeute sowie eine längere Fluoreszenzlebensdauer von 15,9 ns bei. Aufgrund dieser Korrelation scheint das Emissionsverhalten der hydrophoben CdSe@CdS-Nanostäbchen durch eine homogene Komponente geprägt zu sein. In diesem Zusammenhang meint *homogen* ein gleichartiges Verhalten aller Partikel hinsichtlich ihrer Fluoreszenzeigenschaften. Daher basieren die reduzierten Quantenausbeuten in Verbindung mit den verkürzten Fluoreszenzlebensdauern auf einer Erhöhung der nichtstrahlenden Zerfallsrate, die alle Nanostäbchen in gleichem Maße betrifft. Anders formuliert resultiert die Tendenz aus einer einheitlichen Einwirkung der Mercapto-carbonsäure-Liganden auf die nichtstrahlenden Zerfallsprozesse des homogenen Systems. Bei näherer Betrachtung haben die Fluoreszenzlebensdauern und die entsprechende Quantenausbeute allerdings nicht exakt im gleichen Maße abgenommen. Somit beeinflusst zudem eine inhomogene Komponente die Fluoreszenzeigenschaften. Beispielsweise hat sich die Quantenausbeute beim Transfer mit MES um den Faktor

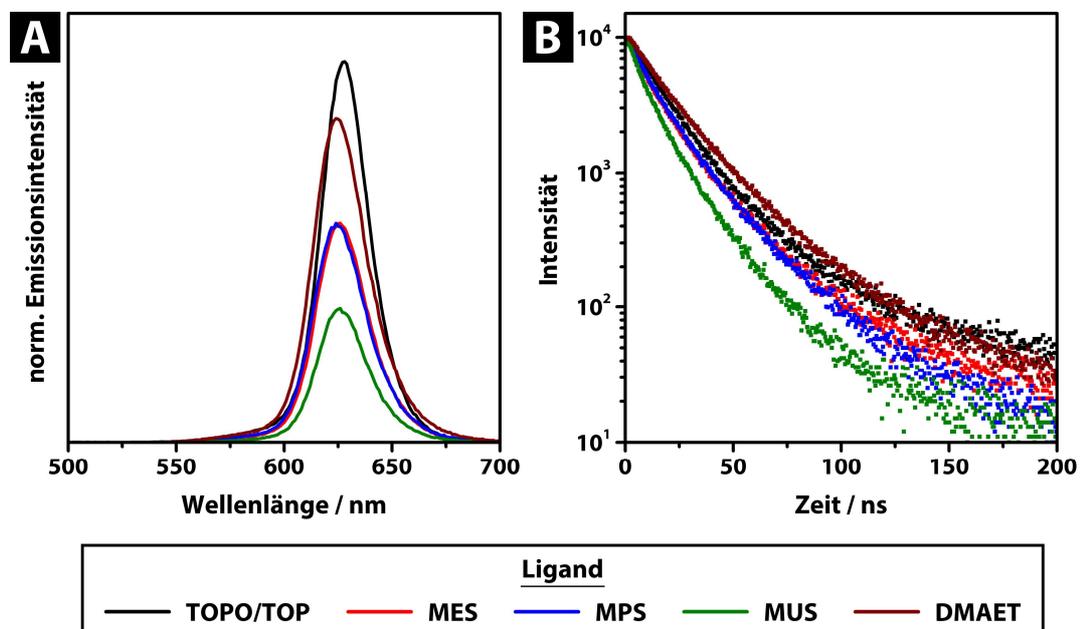


Abb. 3.14. Emissionsspektren (A) sowie Emissionsabklingkurven (B) der CdSe@CdS-Nanostäbchen vor und nach dem Phasentransfer mit den verschiedenen hydrophilen Liganden. Die Anregungswellenlänge der Emissionsspektren betrug 466 nm, während für die Emissionsabklingkurven eine gepulste LED mit einer Wellenlänge von 368 nm genutzt wurde (s. Abschn. 5.1.2).

1,7 reduziert, während sich die dazugehörige Fluoreszenzlebensdauer um den Faktor 1,2 verkürzt hat. Insbesondere ist dieser Sachverhalt nach dem Transfer mit DMAET zu beobachten. Der Ursprung einer solchen Inhomogenität lässt sich auf eine unterschiedlich starke Fluoreszenzlöschung der einzelnen CdSe@CdS-Nanostäbchen zurückführen. In diesem Zusammenhang können Abweichungen wie z. B. im Bedeckungsgrad der Liganden zu verschiedenen Fluoreszenzeigenschaften bis hin zur vollständigen Fluoreszenzlöschung führen. Daher sind solche Unterschiede voraussichtlich für die inhomogene Komponente, wie sie beobachtet wird, verantwortlich.

Eine weitere Auffälligkeit zeigt sich in dem Trend, bei der die Quantenausbeute der transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen mit anwachsender Alkylkettenlänge der Mercaptocarbonsäure-Liganden abnehmen. Für eine mögliche Erklärung lassen sich zwei Einflussgrößen in Erwägung ziehen:

- Von den Liganden induzierte Ladungsträgerhaftstellen
- Von der Ligandengröße abhängige Passivierung der Nanostäbchen

Im Allgemeinen handelt es sich bei Ladungsträgerhaftstellen um zusätzliche elektronische Zustände, die sich innerhalb der Bandlücke eines Halbleiters befinden. Solche elektronischen Zustände rühren unter anderem von Oberflächendefekten oder Liganden her. Im Falle der Mercaptocarbonsäure-Liganden ist herausgefunden worden, dass sie in CdSe- wie auch CdS-Nanostrukturen Lochhaftstellen generieren können.^[143, 144] Nach dem Anregen des fluoreszierenden Halbleiters werden die erzeugten Löcher von den entsprechenden Zuständen eingefangen, sodass sie für die strahlende Rekombination nicht zur Verfügung stehen. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt stattdessen über neu eröffnete nichtstrahlende Prozesse. Das Einfangen der Löcher durch Haftstellen konkurriert daher mit der strahlenden Rekombination und führt zu einer Reduzierung der Quantenausbeute. Hierbei erhöht sich nach Algar *et al.* die Intensität bzgl. des Einfangens von Löchern mit anwachsender Alkylkettenlänge der Mercaptocarbonsäure-Liganden.^[135] Unter der Annahme, dass allein die Lochhaftstellen die Fluoreszenz beeinträchtigen, sollte sich die Fluoreszenzlöschung demgemäß von den MES- zu MUS-stabilisierten CdSe@CdS-Nanostäbchen verstärken.

Neben den Lochhaftstellen können unterschiedliche Passivierungsgrade gegen die Umgebung ebenfalls für den erwähnten Trend verantwortlich sein. Gemäß Blum *et al.* schlägt sich eine unzureichende Abschirmung durch die Liganden in einer Fluoreszenzlöschung infolge von beispielsweise Oberflächenreaktionen nieder.^[136] In anderen Worten setzt eine hohe Quantenausbeute eine entsprechende Passivierung voraus. Der MUS-Ligand sollte in dieser Studie von den verwendeten Mercaptocarbonsäuren die

ausgeprägteste Abschirmung gewährleisten. Zum einen ermöglicht dessen Alkylkette den größten Abstand zwischen den Nanostäbchen und der Umgebung. Zum anderen kann ein hoher Bedeckungsgrad der Nanostäbchenoberfläche, der wie bei den selbstorganisierenden Monoschichten aufgrund von Van-der-Waals-Kräften zwischen den Alkylketten begünstigt wird, erwartet werden.^[136, 145] Demgegenüber verfügen der MES- sowie MPS-Ligand über kleinere Alkylketten, sodass eine weniger effektive Abschirmung resultiert. Insofern allein der Passivierungsgrad die Fluoreszenzlöschung bestimmt, sollten die MUS-stabilisierten CdSe@CdS-Nanostäbchen somit eine höhere Quantenausbeute als die MES- und MPS-stabilisierten CdSe@CdS-Nanostäbchen vorweisen.

In Anbetracht des Verlaufs, dass sich die Quantenausbeute mit anwachsender Alkylkettenlänge reduziert, scheint die Abschirmung eine untergeordnete Rolle zu spielen. Stattdessen ist die unterschiedlich starke Fluoreszenzlöschung anscheinend auf die Lochhaftstellen, die durch die Liganden eingebracht werden, zurückzuführen.

Um einen Eindruck zu erhalten, inwieweit die Fluoreszenzeigenschaften stabil sind, wurden die Quantenausbeuten sowie Fluoreszenzlebensdauern nach acht Tagen erneut bestimmt. Die CdSe@CdS-Nanostäbchen, welche mittels der Mercaptocarbonsäuren transferiert wurden, zeigen keine signifikanten Veränderungen auf. Indessen hat sich die Quantenausbeute der DMAET-stabilisierten CdSe@CdS-Nanostäbchen von 34 % auf 16 % reduziert. Zudem geht mit dieser Abnahme eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer um etwa 10 ns einher. Als Ursache wird eine langsame Zersetzung oder Desorption einzelner DMAET-Liganden vermutet, wodurch ungesättigte Bindungen an der Nanostäbchenoberfläche entstehen. Diese ungesättigten Bindungen können wiederum als Ladungsträgerhaftstellen agieren und eine Reduzierung der Quantenausbeute bewirken.

Um die Bedeutung der Nanostäbchenenden für die Fluoreszenzlöschung beim Phasentransfer zu untersuchen, wurden die segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen ins wässrige Medium transferiert. Im Vergleich zum Mantel weisen die Nanostäbchenenden eine erhöhte Reaktivität auf, die sich aus der stärkeren Krümmung sowie den kristallographischen Flächen ergibt. Hierdurch kann die strahlende Rekombination durch verschiedene Prozesse beim Phasentransfer beträchtlich gestört werden. Durch das elektrisch isolierende ZnS werden die Nanostäbchenenden hingegen passiviert. Insofern die Nanostäbchenenden von Bedeutung sind, sollte sich die Fluoreszenzlöschung bei den transferierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen folglich minimieren.

Erwartungsgemäß sind nach dem Phasentransfer keine wesentlichen Veränderungen

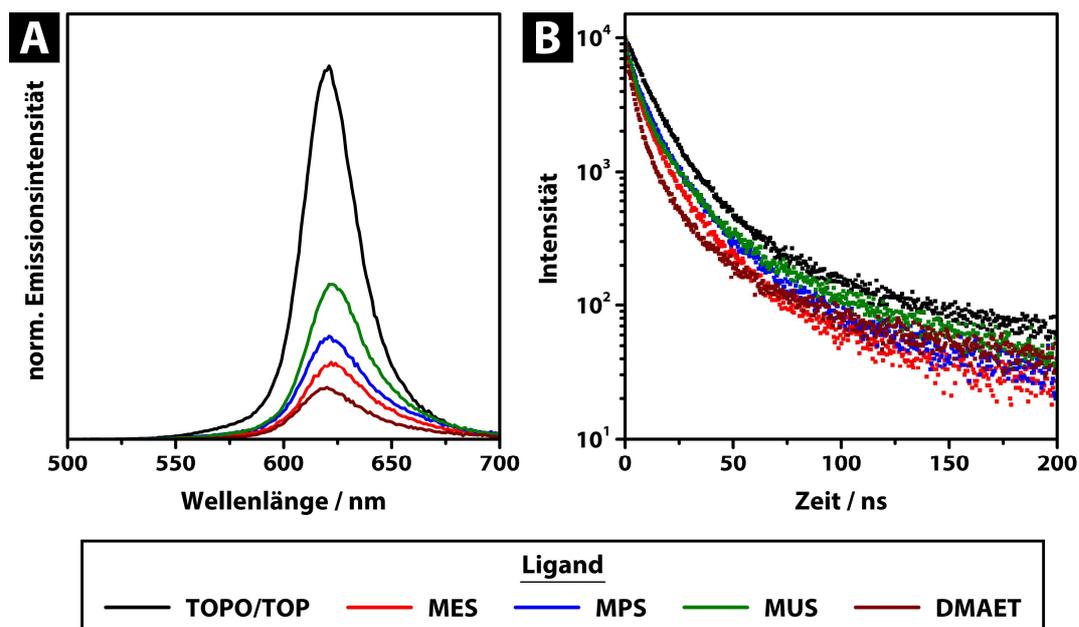


Abb. 3.15. Emissionsspektren (A) sowie Emissionsabklingkurven (B) der CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen vor und nach dem Phasentransfer mit den verschiedenen hydrophilen Liganden. Die Anregungswellenlänge der Emissionsspektren betrug 466 nm, während für die Emissionsabklingkurven eine gepulste LED mit einer Wellenlänge von 368 nm genutzt wurde.

gen in Bezug auf die Emissionsmaxima festzustellen (s. Abb. 3.15A). Allerdings verfügen die transferierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen generell über eine deutlich geringere Quantenausbeute als die hydrophobe Ausgangsstruktur (s. Tab. 3.2). Gegenüber den transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen sind die höchsten Quantenausbeuten nicht durch den DMAET- oder MES-Liganden, sondern mithilfe des MUS-Liganden erhalten worden. In anderen Worten liegt ein entgegengesetzter Verlauf vor, bei dem die Fluoreszenzlöschung mit kürzer werdender Alkylkettenlänge der Liganden zunimmt. Mit der Abnahme der Quantenausbeute geht desgleichen eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer mit gleicher Tendenz einher (s. Tab. 3.2). Aufgrund des entgegengesetzten Verlaufes der Quantenausbeute ist vermutlich eine alleinige Betrachtung der durch die Liganden eingebrachten Lochhaftstellen als Ursache für die Fluoreszenzlöschung unzureichend. Ansonsten müsste aus dem Phasentransfer ein analoges Verhalten wie bei den transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen hervorgehen. In diesem Zusammenhang scheint die Abschirmung der CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen gegen die Umgebung eine essenzielle Rolle für die Erhaltung hoher Quantenausbeuten zu spielen.

Wie bereits erwähnt, haben die Kationenaustauschreaktionen als Folge von vermuteten Ätzprozessen ein Schrumpfen der Nanostäbchendurchmesser hervorgerufen. Dieser Sachverhalt unterstützt die These, dass die CdSe-Kerne von der CdS-Phase ei-

nen geringeren Schutz gegen die Umgebung erfahren. Folglich sollte die strahlende Rekombination in den CdSe-Kernen empfindlicher auf Oberflächenprozesse reagieren und entsprechend beeinträchtigt werden. Die dargestellten Quantenausbeuten spiegeln in diesem Zusammenhang voraussichtlich die Stärke der Abschirmung durch die Liganden wider. Hinsichtlich der Alkylkettenlänge erlaubt der MUS-Ligand die größtmögliche Distanz zwischen den Nanostäbchen und der wässrigen Umgebung, sodass von einer effektiven Abschirmung ausgegangen werden kann. Darüber hinaus begünstigen Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Alkylketten wie bei den selbstorganisierenden Monoschichten eine dichte Anordnung der MUS-Liganden auf der Nanostäbchenoberfläche.^[136, 145] Eine solche Anordnung bietet einen zusätzlichen Schutz, da Diffusionsprozesse durch die Ligandenschicht erschwert werden. Dagegen ist die Abschirmung durch die kurzkettigen Liganden infolge der vergleichsweise schwachen Isolation gegen die Umgebung weniger wirksam. Aufgrund dessen beeinträchtigen Oberflächenprozesse vermehrt die CdSe-Kerne und führen zu einer Zunahme der Fluoreszenzlöschung.

Tab. 3.2. Emissionsmaximum λ_{Em} , Quantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer τ der hydrophoben sowie hydrophilen CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen.

Ligand	λ_{Em} / nm	Quantenausbeute	τ / ns
TOPO/TOP	621	30 %	13,1
MES	623	6 %	7,0
MPS	622	8 %	8,8
MUS	623	12 %	8,1
DMAET	621	4 %	4,7

Im Allgemeinen hat sich herausgestellt, dass die hydrophilen CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen den transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen hinsichtlich ihrer Fluoreszenzeigenschaften unterlegen sind. Daher spielen anscheinend die Nanostäbchenenden für die Fluoreszenzlöschung beim Phasentransfer eine untergeordnete Rolle. Stattdessen ist die Passivierung der CdSe-Kerne durch eine anorganische Schale oder organische Ligandenhülle für den Erhalt der Fluoreszenz von größerer Bedeutung. Hierbei führt ein unzureichender Schutz vonseiten der CdS-Phase in Kombination mit kurzkettigen Liganden zu einer starken Fluoreszenzlöschung. Eine gewisse Kompensation lässt sich allerdings mithilfe langkettiger Liganden erzielen.

Der letzte Teil dieses Abschnittes behandelt den Phasentransfer der hydrophoben CdSe@CdS-Nanoplättchen. Ihre Herstellung erfolgte nach einer Synthese von Tessier

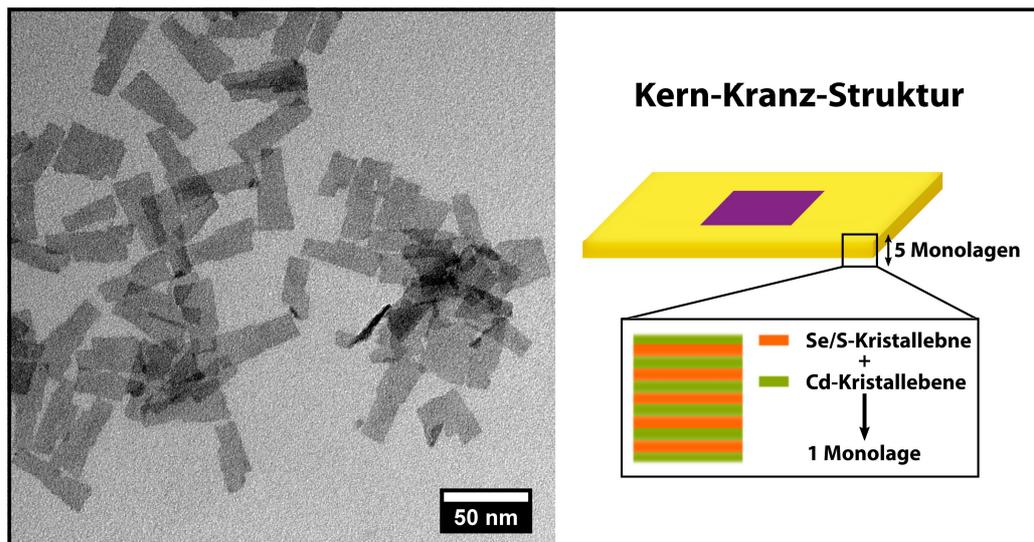


Abb. 3.16. TEM-Aufnahmen der hydrophoben CdSe@CdS-Nanoplättchen und deren schematischer Aufbau. Die Nanoplättchen weisen eine Dicke von fünf Monolagen auf.

et al. (s. Abschn. 5.3.7).^[146] Hinsichtlich ihrer lateralen Abmessungen, die aus den TEM-Aufnahmen (s. Abb. 3.16) hervorgehen, besitzen die CdSe@CdS-Nanoplättchen eine Länge von $38,2 \pm 4,4$ nm sowie eine Breite von $13,7 \pm 1,5$ nm. Die Dicke sollte gemäß Herstellungsbedingungen fünf Monolagen betragen, was etwa 1,5 nm entspricht, und ließ sich mithilfe der Extinktions- und Emissionsspektroskopie nachweisen (s. Abb. 3.17). Hierbei setzen sich die fünf Monolagen aus sechs Cadmium- und fünf Schwefel/Selen-Kristallebenen zusammen.^[146] Infolge der starken Größenquantisierung, die durch die Dicke festgelegt wird, führt bereits die Änderung um eine Monolage zu einer sprunghaften Verschiebung der Extinktion und Emission.^[146] Hierdurch können CdSe@CdS-Nanoplättchen mit unterschiedlichen Anzahlen an Monolagen auseinandergehalten werden. Gemäß Tessier *et al.* weisen die Extinktionsbandkante der CdSe-Kerne bei 554 nm sowie die verstärkte Extinktion durch die CdS-Phase ab 430 nm auf das Vorliegen von Nanoplättchen mit einer Dicke von fünf Monolagen hin.^[146] In Übereinstimmung offenbart das dazugehörige Emissionsspektrum ein Signal bei 556 nm. Infolgedessen kann die Anwesenheit von CdSe@CdS-Nanoplättchen, deren Dicke sich aus einer anderen Anzahl an Monolagen zusammensetzt, ausgeschlossen werden.

Generell ist nach dem Phasentransfer allein durch den MUS-Liganden eine gewisse Fluoreszenz erhalten geblieben (s. Abschn. 5.3.10). Demgegenüber wurde beim Einsatz der kurzkettigen Liganden eine vollständige Auslöschung der Fluoreszenz beobachtet. Wie in der TEM-Aufnahme (s. Abb. 3.18A) gezeigt, weisen die MUS-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoplättchen keine drastischen Veränderungen hinsichtlich ihrer Mor-

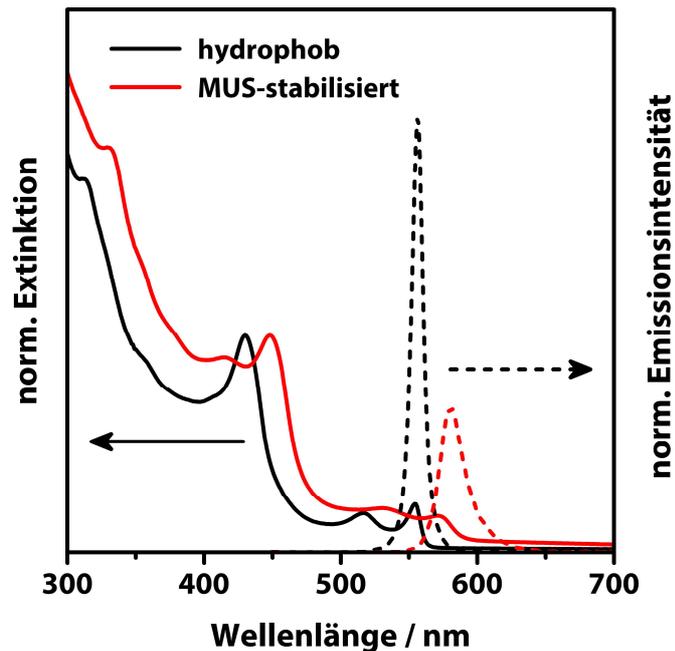


Abb. 3.17. Extinktions- (durchgängige Kurven) und Emissionsspektren (gestrichelte Kurven) der CdSe@CdS-Nanoplättchen vor und nach dem Phasentransfer mit MUS. Die Anregungswellenlänge der Emissionsspektren betrug 426 nm (hydrophob) bzw. 446 nm (MUS-stabilisiert).

phologie auf. Dagegen verursacht der Transfer durch die kurzkettigen Liganden eine Zersetzung der Kern-Kranz-Struktur (s. Abb. 3.18B). Insbesondere bei den MPS- sowie DMAET-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoplättchen ist deutlich zu erkennen, dass sich die CdSe-Kerne teilweise oder vollständig aufgelöst haben. Da die strahlende Rekombination in den CdSe-Kernen stattfindet, ist die Ursache für die vollständige Auslöschung der Fluoreszenz auf deren Zersetzung zurückzuführen. Voraussichtlich ist die Schädigung das Ergebnis oxidativer Prozesse, die wahrscheinlich infolge einer mangelnden Passivierung durch die kurzkettigen Liganden begünstigt werden.

Das Extinktionsspektrum betreffend weisen die MUS-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoplättchen eine der hydrophoben Ausgangsstruktur ähnliche Extinktionssignatur auf (s. Abb. 3.17). Allerdings ist die Extinktion um 18 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Eine solche Verschiebung kann einerseits auf der Bildung von Überstrukturen beruhen. Andererseits erfolgt die Anbindung der MUS-Liganden über ihre Thiol-Gruppen, wodurch die Außenflächen der CdSe@CdS-Nanoplättchen von einer Schwefel-Schicht bedeckt werden. Gemäß She *et al.* gehen mit der Anordnung der Monolagen Cadmium-begrenzte Außenflächen einher,^[147] sodass die Anbindung der Liganden einen Zuwachs der Dicke um insgesamt zwei Schwefel-Lagen zur Folge hat. Die resultierende Reduzierung der Größenquantisierung wird daher desgleichen als Ursache für die verschobene Extinktion in Betracht gezogen. Da die beiden vorgestell-

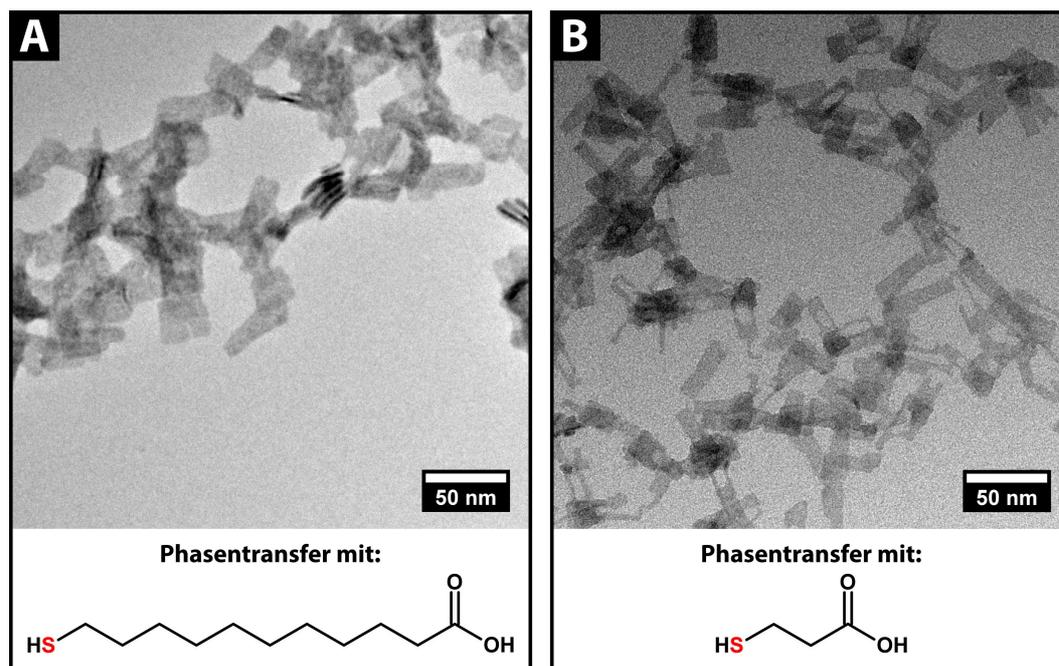


Abb. 3.18. TEM-Aufnahmen der CdSe@CdS-Nanoplättchen nach dem Phasentransfer mit MUS (A) sowie MPS (B). Der Phasentransfer durch die kurzkettigen Liganden führt zur Zersetzung der Kern-Kranz-Struktur.

ten Möglichkeiten jeweils eine andere Partikelgröße in der Lösung voraussetzen, wurden Messungen mittels der dynamischen Lichtstreuung (DLS) durchgeführt (s. Abschn. 5.1.5). Hiernach scheint sich bis auf wenige Agglomerate die Größe beim Phasentransfer kaum verändert zu haben. Dementsprechend ist die Verschiebung der Extinktion vermutlich auf eine durch die Liganden induzierte Reduzierung der Größenquantisierung zurückzuführen. Im Falle von Überstrukturen müsste hingegen ein deutlich höherer Anteil an Agglomeraten vorliegen. Die gleiche Schlussfolgerung ziehen auch Mahler *et al.*, die eine entsprechende Verschiebung nach dem Ligandenaustausch gegen Dodecanthiol beobachtet haben.^[148]

In Einklang mit den Ergebnissen bzgl. der Extinktion hat sich die Emission der CdSe@CdS-Nanoplättchen nach dem Phasentransfer mit MUS um 24 nm zu längeren Wellenlängen verschoben (s. Abb. 3.17). Darüber hinaus wurde eine Abnahme der Quantenausbeute um den Faktor drei von 36 % auf 12 % verzeichnet. Gegenüber den Nanostäbchen geht mit der Abnahme der Quantenausbeute jedoch keine Verkürzung, sondern eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer von 4,8 ns auf 13,8 ns einher (s. Abb. 3.19). In diesem Zusammenhang lässt sich die verlängerte Fluoreszenzlebensdauer nicht allein von einer veränderten nichtstrahlenden Zerfallsrate ableiten. Stattdessen sollten die zwei Schwefel-Lagen, die durch die MUS-Liganden eingebracht werden, zusätzlich die strahlende Zerfallsrate in den CdSe-Kernen herabsetzen. Durch die

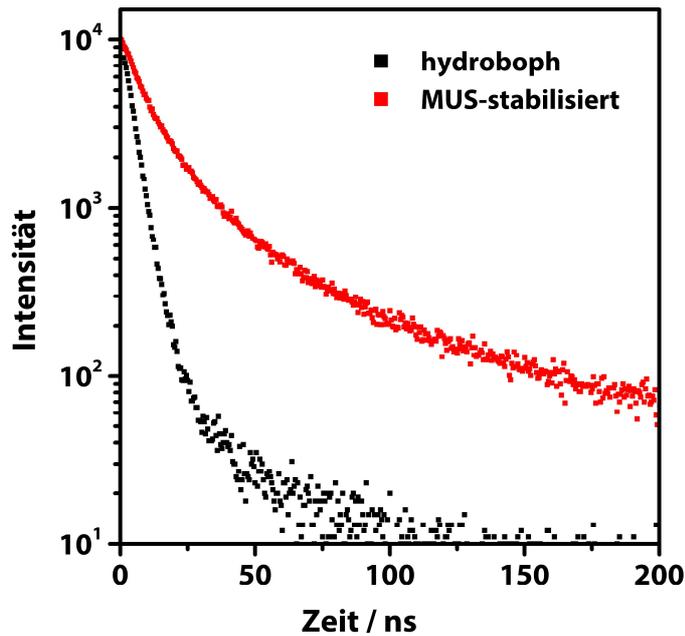


Abb. 3.19. Emissionsabklingkurven der hydrophoben sowie MUS-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoplättchen (LED-Wellenlänge: 454 nm).

Anbindung der MUS-Liganden wird somit sowohl die Größenquantisierung als auch die Kinetik der strahlenden Rekombination in den CdSe-Kernen reduziert.

3.2.2 Silanisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel

Die Silanisierung mit MPTMS wurde basierend auf Literatur für 24 h sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C durchgeführt (s. Abschn. 5.3.12).^[80] Entsprechend den TEM-Aufnahmen (s. Abb. 3.20A) haben sich die Silber-Kerne bei beiden Reaktionsdurchführungen partiell oder in einigen Fällen vollständig aufgelöst, wodurch Hohlräume in den Silica-Schalen entstanden sind. Zudem ist das Silica von zahlreichen neugebildeten Nanopartikeln mit Durchmessern unter 5 nm umgeben. Eine 24-stündige Silanisierung mit APTMS bei 60 °C hat prinzipiell zu ähnlichen Veränderungen geführt (s. Abb. 3.20B und Abschn. 5.3.12). Allerdings sind die Auflösungserscheinungen sowie die Anzahl neugebildeter Nanopartikel vergleichsweise schwächer ausgeprägt.

Aufgrund der Auflösungserscheinungen an den Silber-Kernen durchzieht voraussichtlich ein Porennetzwerk die Silica-Schale. Ansonsten wäre eine effektivere Abschirmung durch die Silica-Schale zu erwarten, sodass ein Auflösen der Silber-Kerne nicht stattfinden dürfte. Das Porennetzwerk erlaubt demgegenüber die Diffusion reaktiver Spezies zu den Silber-Kernen. Vergleichbare Resultate sind bereits von Shah *et al.* in Gegenwart von Ammoniak dargelegt worden.^[149] Da für die Silanisierung keine wei-

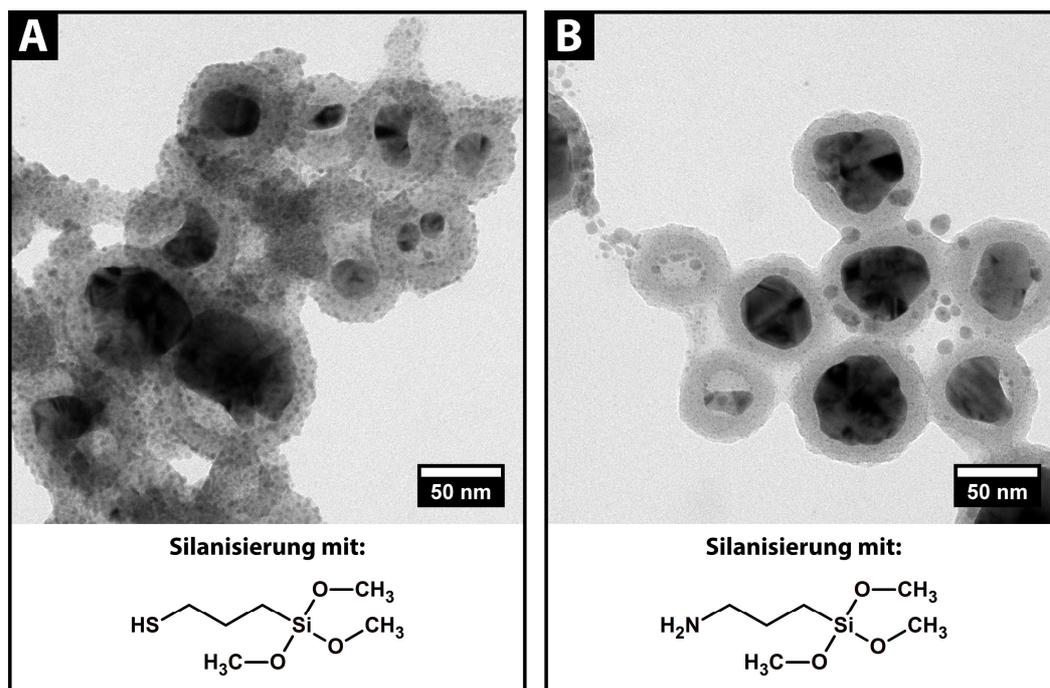


Abb. 3.20. TEM-Aufnahmen der Silber@Silica-Nanoheteropartikel nach der Silanisierung mit MPTMS (A) und APTMS (B). Beide Silane bewirken eine Zersetzung der Silber-Kerne. Die dargestellte Silanisierung mit MPTMS erfolgte bei Raumtemperatur, während die Funktionalisierung mit APTMS bei 60 °C durchgeführt wurde.

teren Zusätze verwendet wurden, sind voraussichtlich das MPTMS sowie APTMS für die Auflösungsprozesse verantwortlich. Hinsichtlich des MPTMS kann die Schädigung von den Thiol-Gruppen hervorgerufen und mittels der Affinität des Silbers zum Schwefel erklärt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass infolge einer Reaktion zwischen den Thiol-Gruppen und den Silber-Kernen Silbersulfid entstanden ist. Diese Annahme resultiert aus dem Auftauchen der zahlreichen kleineren Nanopartikel. Beim APTMS lösen vermutlich die Amin-Gruppen die Auflösungsprozesse, die sich vergleichsweise in geringerem Maße ereignet haben, an den Silber-Kernen aus.

Zusammengefasst führt die Silanisierung mit APTMS sowie MPTMS unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zum Auflösen der Silber-Kerne. Folglich ist eine Verwendung in Hinblick auf die Fluoreszenzverstärkung ausgeschlossen. Obwohl die Beschädigung durch die Silanisierung mit APTMS vergleichsweise schwach ausgeprägt ist, können die neugebildeten Nanopartikel zusätzlich die Fluoreszenzeigenschaften der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen stören. Insbesondere nackte Silber-Nanopartikel bewirken bei einem direkten Metall-Halbleiter-Kontakt eine vollständige Fluoreszenzlöschung. Aufgrund dessen wird die Silanisierung mit APTMS sowie MPTMS in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

Die Hydrophobisierung der kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel diene zur Ermittlung der geeigneten Reaktionsbedingungen, um diese auf die entsprechenden Filme anzuwenden (s. Abschn. 3.4.2). Hierdurch soll später eine gleichmäßige Verteilung der hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen auf die Silber@Silica-Filme erzielt werden. Im Allgemeinen hat sich herausgestellt, dass das Chlorotrimethylsilan (CTMS) die Silber@Silica-Nanoheteropartikel ersichtlich beschädigt. Insbesondere bei einer hohen Menge an CTMS verloren die kolloidalen Lösungen ihre für Silber-Nanopartikel charakteristische Färbung (s. Abschn. 5.3.13). Stattdessen deuten die weiß getrübbten Lösungen auf eine völlige Zerstörung der Silber-Kerne hin. Ein analoges Resultat hat sich auch beim Einsatz einer geringeren CTMS-Menge in Verbindung mit einer erhöhten Reaktionstemperatur abgezeichnet (s. Abschn. 5.3.13). Wie zuvor dürfte die Beschädigung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel auf die poröse Silica-Schale zurückzuführen sein. Voraussichtlich haben die Chlorid-Anionen, die aus der Hydrolyse des CTMS hervorgehen, die Silber-Kerne aufgelöst. Dabei scheint sich der Umfang der Beschädigung mit zunehmender CTMS-Menge und/oder ansteigender Reaktionstemperatur zu erhöhen.

Gegenüber den zuvor eingesetzten Silanen besitzt das Phenyltrimethoxysilan (PTMS) keine reaktive Gruppe, die eine Schädigung der Silber-Kerne auslösen kann. Jedoch hat sich anhand der optischen Eigenschaften gezeigt, dass eine erhöhte Reakti-

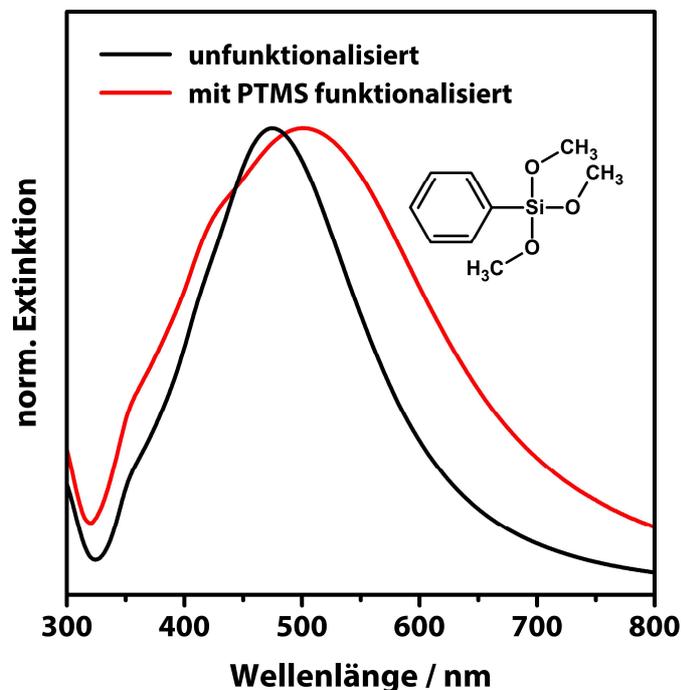


Abb. 3.21. Extinktionsspektren der Silber@Silica-Nanoheteropartikel vor und nach der Hydrophobisierung mit PTMS. Die Funktionalisierung der Silica-Schale wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

onstemperatur die Silber@Silica-Nanoheteropartikel beeinträchtigt (s. Abschn. 5.3.13). Demgegenüber gingen aus der Silanisierung bei Raumtemperatur Proben hervor (s. Abschn. 5.3.13), deren Extinktionsspektren mit den Ausgangspartikeln vergleichbare optische Eigenschaften aufzeigen (s. Abb. 3.21). Hinsichtlich der Plasmonbande spiegeln sich die wesentlichen Unterschiede in einer Verschiebung der spektralen Lage zu längeren Wellenlängen sowie in einer Zunahme der Halbwertsbreite wider. Zudem weisen die Extinktionsspektren einen erhöhten Extinktionsuntergrund auf. In diesem Zusammenhang ließen sich die Unterschiede mithilfe von DLS-Messungen erklären, die auf die Anwesenheit von Agglomeraten nach der Silanisierung hindeuten. Der erhöhte Extinktionsuntergrund sollte daher auf Streuprozesse, die durch Agglomerate aus Silber@Silica-Nanoheteropartikeln hervorgerufen werden, zurückzuführen sein. Zusätzlich zieht die Agglomeration infolge der Abstandsverringering zwischen den Silber-Kernen eine Nahfeld-Plasmon-Kopplung nach sich, die die spektrale Lage sowie die Linienbreite beeinflusst (s. Abschn. 3.3). Nach der Silanisierung ist ein Transfer der in Toluol dispergierten Silber@Silica-Nanoheteropartikel in ein wässriges Medium durch Ausschütteln nicht mehr möglich. Daher scheint sich die Silica-Schale mithilfe des PTMS hydrophobisieren zu lassen. Allerdings ermöglicht das PTMS lediglich eine geringfügige kolloidale Stabilisierung in Toluol. Im Vergleich zum TOPO-Liganden reicht die Größe des Phenylringes vom PTMS für eine sterische Abstoßung zwischen den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln anscheinend nicht aus. Da die Hydrophobisierung allerdings allein eine gleichmäßige Verteilung der hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen begünstigen soll, spielt die kolloidale Stabilisierung keine essentielle Rolle. Aufgrund dessen wurden die Silber@Silica-Filme entsprechend bei Raumtemperatur mit PTMS funktionalisiert.

3.2.3 Resümee: Oberflächenmodifikation

Dieser Abschnitt betrachtete mit dem Ligandenaustausch an ein- und zweidimensionalen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen sowie der Silanisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel zwei Konzepte zur Oberflächenmodifikation. Neben der Vorgehensweise wurden etwaige Einflussfaktoren aufgeführt, die bei der Modifizierung zu berücksichtigen sind. Der Ligandenaustausch hat gezeigt, dass durch die hydrophilen Liganden eingebrachte Lochhaftstellen wie auch die Abschirmung der CdSe-Kerne gegen die Umgebung auf die Fluoreszenzeigenschaften einwirken. Je nach CdSe@CdS-Nanoheterostruktur bestimmt eine der beiden genannten Einflussgrößen vorwiegend das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung. Im Falle der transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen ist die Fluoreszenzlöschung auf das Einbringen von Lochhaftstellen zurückgeführt worden. Hierbei hat der Einsatz kurzkettiger Liganden die höchsten Quantenausbeuten hinsichtlich der transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen ermöglicht. Entgegen den Erwartungen wird den Nanostäbchenenden keine wesentliche Bedeutung für die Fluoreszenzlöschung zugeschrieben, wie anhand der CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen festgestellt worden ist. Stattdessen setzt die Erhaltung der Fluoreszenz eine hinreichende Abschirmung der emittierenden Spezies gegen die Umgebung voraus. Insbesondere wird dieser Aspekt bei den CdSe@CdS-Nanoplättchen deutlich, da lediglich die lateralen Flächen der CdSe-Kerne von der CdS-Phase umwachsen sind. Entsprechend bewirkt allein der MUS-Ligand eine ausreichende Abschirmung, sodass die Fluoreszenz erhalten bleibt. Infolge der starken Quantisierung der CdSe@CdS-Nanoplättchen reduzieren die Thiol-Gruppen des Liganden zudem die Größenquantisierung sowie die Kinetik der strahlenden Rekombination. Insgesamt ist die Wahl des Liganden hinsichtlich der Fluoreszenzeigenschaften von essenzieller Bedeutung und hängt nicht nur von der Größe, sondern auch von der Struktur der zu transferierenden CdSe@CdS-Nanoheterostruktur ab.

Bei der Silanisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel hat sich herausgestellt, dass die Silica-Schale von einem Porennetzwerk durchzogen ist. Hierdurch können reaktive Spezies zu den Silber-Kernen diffundieren und eine Schädigung verursachen. Aufgrund dessen ist eine Durchlässigkeit nicht nur gegenüber Chlorid-Anionen, sondern auch gegenüber den Silanen APTMS sowie MPTMS festgestellt worden. Dementsprechend wurde die Hydrophobisierung der Silica-Schale mithilfe von PTMS durchgeführt, welches keine reaktiven Gruppen hinsichtlich der Silber-Kerne aufweist. Die verwendeten Reaktionsparameter, die zum Hydrophobisieren geführt haben, wurden anschließend auf die Silber@Silica-Filme angewendet (s. Abschn. 3.4.4).

3.3 Nahfeld-Plasmon-Kopplung

Der folgende Abschnitt befasst sich mit makroskopischen plasmonischen Netzwerken, die aus Silber-Nanopartikeln (Silber-Netzwerk) bzw. Silber@Silica-Nanoheteropartikeln (Silber@Silica-Netzwerk) aufgebaut sind. In dieser Arbeit wurden die Silber-Nanostrukturen über eine Lyophilisierung ihrer kolloidalen Lösungen miteinander verknüpft. Hiermit verbunden bilden sich für die Lyophilisierung charakteristische Strukturen aus,^[63] welche zu Beginn dieses Abschnittes kurz behandelt werden. Anknüpfend werden die optischen Eigenschaften hinsichtlich der Effekte, welche infolge der vernetzten Silber-Nanostrukturen aufkommen, diskutiert. Dabei richtet sich der Fokus auf die Nahfeld-Plasmon-Kopplung. In diesem Kontext soll die Silica-Schale als Abstandhalter fungieren, um die Abstandsabhängigkeit der Nahfeld-Plasmon-Kopplung zu untersuchen. Durch verschiedene Schalendicken wird *ergo* der Abstand zwischen den Silber-Nanokristallen in den makroskopischen Netzwerken reguliert. Anhand der Plasmonhybridisierungstheorie wird weiterhin ein potenzieller Erklärungsansatz für die zu beobachtenden Veränderungen vorgestellt und mit der Literatur verglichen. Die vorgestellten Ergebnisse wurden 2018 in der Zeitschrift für Physikalische Chemie veröffentlicht.^[150]

3.3.1 Strukturelle Eigenschaften makroskopischer Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen

Für die Studie wurden quasisphärische Silber-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 68 ± 12 nm und einer LOPR bei 415 nm verwendet (s. Abschn. 5.3.1). Im Hinblick auf die Silber@Silica-Nanoheteropartikel wurden zwei verschiedene Schalendicken erzeugt (s. Abschn. 5.3.2), die gemäß TEM-Analyse $4,0 \pm 0,7$ nm bzw. $10,2 \pm 1,1$ nm betragen. Die Herstellung der makroskopischen Netzwerke erfolgte als Film (s. Abschn. 5.3.14), indem die kolloidalen Lösungen der Silber-Nanostrukturen zunächst konzentriert und durch Rakeln auf Glassubstrate aufgebracht wurden.^[63] Anschließend wurden unter Verwendung von flüssigem Stickstoff die Proben eingefroren und mithilfe eines Lyophilisators getrocknet. Wie in Abb. 3.22 ersichtlich, unterscheiden sich die makroskopischen Netzwerke der verschiedenen Silber-Nanostrukturen entgegen ihren kolloidalen Lösungen farblich voneinander. In diesem Fall gehen die optischen Eigenschaften aus einem Zusammenspiel mehrerer Effekte hervor, deren einzelne Beiträge von der verwendeten Silber-Nanostruktur abhängen. Eine Besonderheit stellt das makroskopische Netzwerk aus reinen Silber-Nanopartikeln dar. Entsprechend der Literatur wäre ein Verlust der Oberflächenplasmonresonanz, wie er häufig bei einer Agglomeration beobachtet wird, erwartet worden.^[151] Allerdings deutet die optische Spekt-

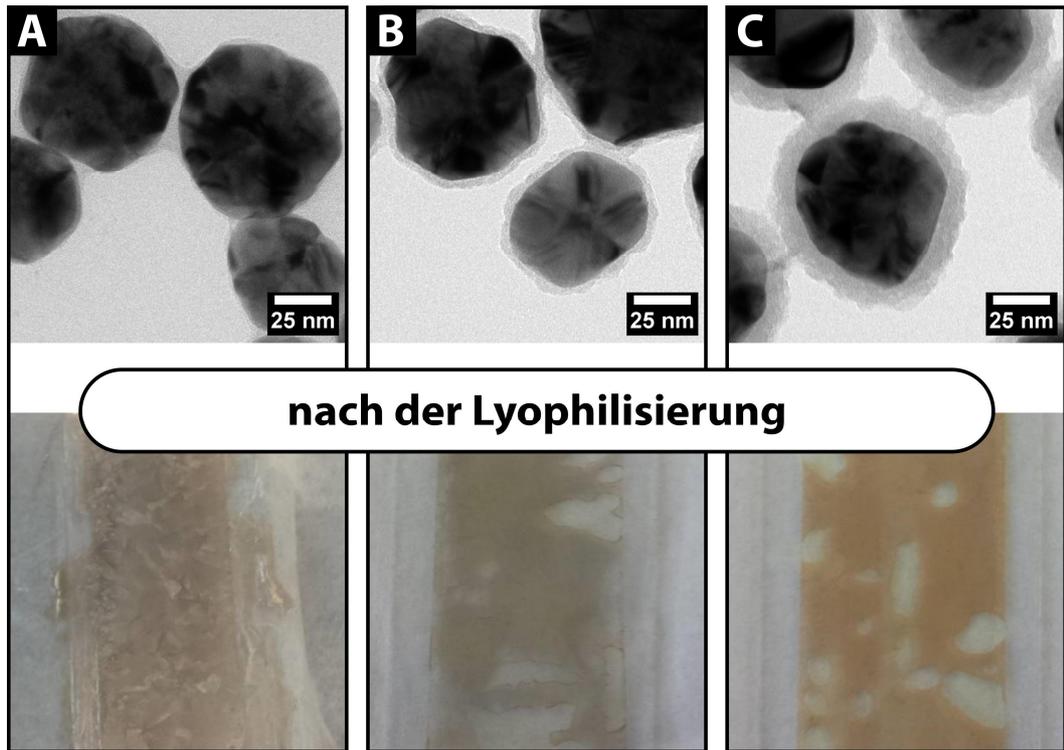


Abb. 3.22. Der obere Teil zeigt TEM-Aufnahmen der verwendeten kolloidalen Silber-Nanopartikel (A) sowie Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit Schalendicken von 4,0 nm (B) und 10 nm (C). Der untere Teil illustriert hingegen Fotografieaufnahmen der entsprechenden makroskopischen Netzwerke, die aus der Lyophilisierung hervorgehen.

roskopie stattdessen auf deren Erhalt hin (s. Abschn. 3.3.2).

Die Übersichtsaufnahmen aus der Rasterelektronenmikroskopie (REM) lassen erkennen (s. Abb. 3.23, 6.4 und 6.3), dass durch die Lyophilisierung der Silber-Nanostrukturen keine dichten Filme erhalten werden. Stattdessen zeichnen sich die Filme durch ein offenes Netzwerk aus hauptsächlich zweidimensionalen (blattartigen) Strukturen aus, die vorwiegend senkrecht zum Glassubstrat angeordnet sind. Die blattartigen Strukturen bestehen wiederum aus den verwendeten Silber-Nanostrukturen und weisen eine Dicke von ein bis vier Nanopartikellagen auf. Insgesamt korrespondiert der Aufbau der makroskopischen Netzwerke mit den Beobachtungen von Freytag *et al.*, die sich mit der Lyophilisierung verschiedener kolloidaler Nanopartikelsysteme befasst haben.^[63] Wie zu erwarten, sind die Silber-Nanopartikel ohne Silica-Schale im makroskopischen Netzwerk direkt miteinander kontaktiert. Demgegenüber lassen sich im Falle der beiden makroskopischen Silber@Silica-Netzwerke gleichmäßige Abstände zwischen den Silber-Nanokristallen, bedingt durch die Silica-Schale, beobachten. Hierbei wurden je nach eingesetzten kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikeln Abstände von $6,1 \pm 1,1$ nm (Silica-Schalendicke: 4,0 nm) bzw. $19,2 \pm 2,2$ nm (Silica-Schalendicke: 10,2 nm) ermittelt. Die Abstände zwischen den Silber-Nanokristallen

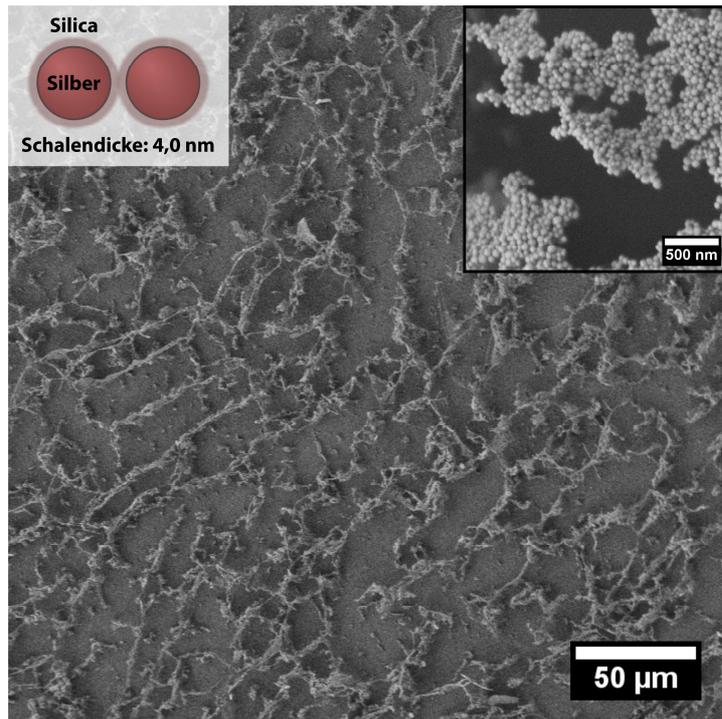


Abb. 3.23. Exemplarische REM-Aufnahme des makroskopischen Netzwerkes aus Silber@Silica-Nanoheteropartikeln mit einer Schalendicke von 4,0 nm (s. Abschn. 5.1.4). Die blattartigen Strukturen sind bevorzugt senkrecht zum Glassubstrat orientiert. Die Nahaufnahme lässt erkennen, dass sich die Strukturen aus den einzelnen Nanopartikeln zusammensetzen.

entsprechen somit ungefähr dem zweifachen Wert der Schalendicke, die zuvor bei den kolloidalen Systemen bestimmt wurde. Generell scheint die Lyophilisierung die strukturellen Eigenschaften der Silber-Nanostrukturen selbst nicht zu verändern.

Ein passender Mechanismus, der die strukturellen Merkmale dieser makroskopischen Netzwerke erklärt, wurde bereits von Freytag *et al.* vorgeschlagen.^[63] Zu Beginn des Gefrierprozesses entstünden durch die niedrige Temperatur des flüssigen Stickstoffes (-196 °C) viele kleine Eiskristallite. Die hohe Gefrierrate verhindere dabei einen unmittelbaren Einschluss der dispergierten Nanopartikel in die Eisstruktur. Stattdessen schoben die wachsenden Eiskristalle die Nanopartikel im Verlauf des Gefrierprozesses zusammen, wodurch sich ein Nanopartikelnetzwerk ausbilde. Gemäß Freytag *et al.* fungieren die Eiskristalle, deren gegenseitige Anordnung sich in den Strukturen der makroskopischen Netzwerke widerspiegelt, somit als Templat.^[63] In diesem Kontext sollten die blattartigen Strukturen aus einer Akkumulation der Silber-Nanostrukturen zwischen zwei Eiskristallflächen hervorgehen. Zudem deutet die Vorzugsorientierung dieser Strukturen senkrecht zum Glassubstrat entsprechend diversen Arbeiten auf ein teilweise gerichtetes Eiskristallwachstum hin (s. Abb. 3.24).^[152, 153] Wie zu vermuten ist, entstehen beim Gefrierprozess zunächst viele kleine Eiskristallite auf der Oberfläche

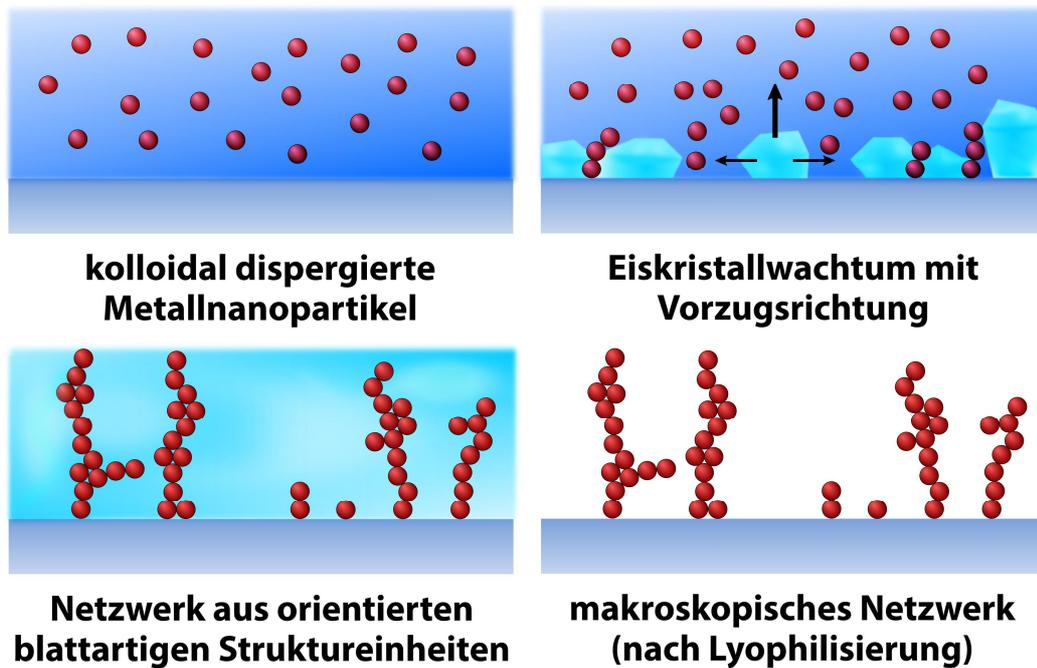


Abb. 3.24. Schematische Darstellung des Lyophilisierungsmechanismus. Die gebildeten Eiskristallite wachsen bevorzugt senkrecht zum Glassubstrat, wodurch die Vorzugsorientierung der blattartigen Strukturen vorgegeben wird. Nach der Sublimation des Eises bleibt diese Ausrichtung erhalten.

des Glassubstrates. Diese Eiskristallite sollten bevorzugt senkrecht zur Glasoberfläche wachsen, da sie sich räumlich gegenseitig in ihrer lateralen Ausbreitung begrenzen. Folglich sind die Eiskristallgrenzen, zwischen denen sich die Silber-Nanostrukturen ansammeln, desgleichen orthogonal zur Glasoberfläche ausgerichtet. Prinzipiell kann hierdurch die Vorzugsorientierung der blattartigen Strukturen, wie sie zu beobachten ist, verstanden werden.

Die untersuchten makroskopischen Netzwerke stellen infolge ihres Aufbaus ein Bindeglied zwischen einfachen zweidimensionalen Anordnungen und dreidimensionalen Clustern dar. Generell eröffnet die Lyophilisierung den Zugang zu komplexen Strukturen.^[152-154] Unter anderem lassen sich durch ein gerichtetes Einfrieren der kolloidalen Lösungen makroskopische Nanopartikelnetzwerke mit orientierten Struktureinheiten erzeugen.^[153] Während Freytag *et al.* primär die Vielseitigkeit dieser Technik anhand verschiedener Nanopartikelsysteme untersucht haben, liegt der Fokus in dieser Arbeit auf den optischen Eigenschaften (s. Abschn. 3.3.2).^[63] Hierbei werden insbesondere die Nahfeld-Plasmon-Kopplung und ihre Abstandsabhängigkeit behandelt. In der Literatur werden neben Silica-Schalen vermehrt Polymere, DNS-Stränge oder langkettige Moleküle als Abstandhalter zur Untersuchung der Nahfeld-Plasmon-Kopplung verwendet.^[47-49, 54] Zudem lassen sich bei zweidimensionalen Anordnungen die Abstände auch über Lithographietechniken sowie über die Stärke repulsiver Wechselwir-

kungen zwischen Nanopartikeln einstellen.^[155, 156] Auf welche Art der Abstand letztendlich erzeugt werden soll, hängt allerdings von den Ansprüchen (Größenbereich, Homogenität) wie auch der Herstellungsweise der Strukturen ab. Bei der Lyophilisierung gestattet das Zusammenschieben der Nanopartikel, bedingt durch das Einfrieren, den Einsatz von Silica-Schalen, wodurch sich ein gleichmäßiger Abstand erzeugen lässt. Gegenüber den genannten Abstandhaltern kann die Dicke der Silica-Schale zudem über einen weiten Größenbereich eingestellt werden.

3.3.2 Optische Eigenschaften makroskopischer Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen

Das Extinktionsspektrum des makroskopischen Silber-Netzwerkes (s. Abb. 3.25A) lässt zwei Banden um 400 nm sowie 657 nm erkennen. Die kurzwellige Bande sollte wegen ihrer spektralen Lage auf die Anregung der LOPR zurückzuführen sein. Folglich liegt zwischen den Silber-Nanopartikeln eine elektrische Isolierung vor, die voraussichtlich durch den PVP-Liganden hervorgerufen wird. Im Falle einer elektrischen Kontaktierung würde hingegen keine LOPR angeregt. Die langwellige Bande kann hinsichtlich ihres Ursprungs nicht eindeutig zugeordnet werden. Zudem unterscheidet sich die Absorption des makroskopischen Silber-Netzwerkes (s. Abb. 3.25A) bzgl. der Form deutlich von der Extinktion in dem betreffenden Spektralbereich. In diesem Zusammenhang weist das Absorptionsspektrum keine langwellige Bande, sondern lediglich eine Schulter bei 590 nm auf. Infolge der aufgezeigten Unterschiede ist anzunehmen, dass die optischen Eigenschaften neben der LOPR durch weitere Effekte, die sich in einer Streuung und/oder Reflexion ausdrücken, bestimmt werden. Primär sind folgende potenzielle Effekte in Betracht zu ziehen:

- Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen entlang der blattartigen Strukturen
- Streuung, bedingt durch die Rauheit der Filmoberfläche, die sich aus der Anordnung des Nanopartikelnetzwerkes auf der Glasoberfläche ergibt
- Spektral inhomogene Reflexion, ausgelöst durch einen effektiven Brechungsindex, welcher aus der Bildung eines effektiven Mediums (hier: Silber-Nanopartikel + Umgebung) resultiert

Eine quantitative Aussage, inwieweit die einzelnen Effekte zu den optischen Eigenschaften beitragen, kann allerdings nicht angegeben werden. Insbesondere wird dies durch den komplexen Aufbau des makroskopischen Netzwerkes erschwert. Auf vergleichbare Weise unterscheiden sich auch die Extinktion sowie Absorption der beiden makroskopischen Silber@Silica-Netzwerke voneinander (s. Abb. 3.25B und 3.25C).

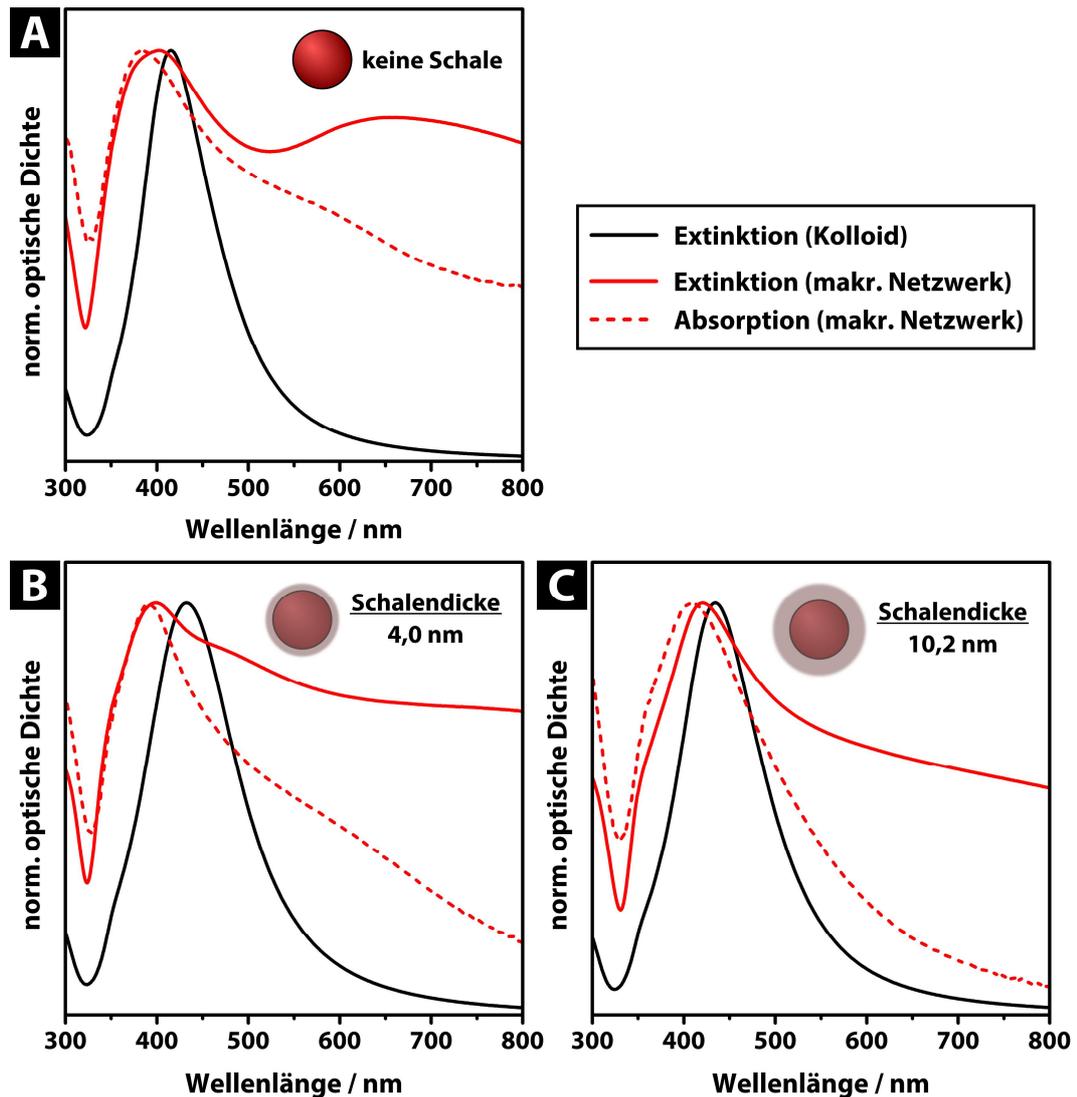


Abb. 3.25. Extinktions- wie auch Absorptionsspektren der makroskopischen Netzwerke aus reinen Silber-Nanopartikeln (A) sowie Silber@Silica-Nanoheteropartikeln mit Schalendicken von 4,0 nm (B) sowie 10,2 nm (C). Für den Vergleich sind zusätzlich die Extinktionsspektren der dazugehörigen kolloidalen Lösungen dargestellt (s. Abschn. 5.1.1).

Demnach sollten ihre optischen Eigenschaften ebenfalls durch die gleichen Effekte beeinflusst werden.

Wie bereits teilweise erwähnt, weisen die Extinktions-/Absorptionsspektren der makroskopischen Netzwerke aller Silber-Nanostrukturen eine ausgeprägte Plasmonbande im kurzwelligen Spektralbereich auf. Gegenüber den kolloidalen Lösungen hat sich allerdings die Plasmonbande jeweils verbreitert sowie zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Veränderungen sind auf die eintretende Nahfeld-Plasmon-Kopplung zurückzuführen. Hierbei bedingt der gegenseitige Kontakt der Silber-Nanostrukturen eine Wechselwirkung zwischen den LOPRs der einzelnen Silber-Nanokristalle. Infolge einer Abstandsabhängigkeit spiegelt die Stärke der spektralen

3.3 Nahfeld-Plasmon-Kopplung

Verschiebung bezogen auf die LOPR der entsprechenden kolloidalen Lösung die Intensität der Nahfeld-Plasmon-Kopplung wider. Wie eine Gegenüberstellung der Absorptionsspektren zeigt, verringert sich die Verschiebung der spektralen Lage mit ansteigender Dicke der Silica-Schale (s. Tab. 3.3). Erwartungsgemäß schwächt sich die Nahfeld-Plasmon-Kopplung mit zunehmendem Abstand zwischen den Silber-Nanokristallen ab. In anderen Worten gleichen die optischen Eigenschaften der makroskopischen Netzwerke mit anwachsender Schalendicke zunehmend denen der kolloidalen Lösungen.

Tab. 3.3. Spektrale Verschiebung der LOPR in den makroskopischen Netzwerken bezogen auf die kolloidalen Ausgangspartikel. Die Werte beschreiben eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen und wurden anhand der Absorptionsspektren ermittelt.

Nanostruktur	Schalendicke / nm	spekt. Verschiebung / nm
Silber	---	18
Silber@Silica	4,0	16
Silber@Silica	10,2	7

Analog zum Dimer (s. Abschn. 2.3) deutet die anwachsende Verschiebung der spektralen Lage zu kürzeren Wellenlängen mit abnehmender Schalendicke (s. Abb. 3.26A und Tab. 3.3) auf eine antibindende Mode hin. Angesichts der zweidimensionalen Strukturen, aus denen sich die makroskopischen Netzwerke zusammensetzen, können die Ladungsträger in den Silber-Nanokristallen entlang oder senkrecht zur Ebene schwingen (s. Abb. 3.26B). Hierdurch sollten die LOPRs in Abhängigkeit ihrer Ausrichtung auf unterschiedliche Weise miteinander wechselwirken. Gemäß geometrischen Überlegungen sind entlang der Ebene Konfigurationen zu erwarten, die sowohl den π -Moden als auch den σ -Moden im Dimer entsprechen. In diesem Falle treten beide Konfigurationen gleichzeitig während der Ladungsträgerdichteschwingungen auf. Demgegenüber gehen die Wechselwirkungen senkrecht zur Ebene näherungsweise allein aus π -Moden hervor, da die Dicke der zweidimensionalen Strukturen überwiegend eine Nanopartikellage umfasst. Wie zu vermuten ist, bestimmt ein komplexes Zusammenwirken der beschriebenen Kopplungsarten die plasmonischen Eigenschaften der makroskopischen Netzwerke. In Hinblick auf die spektrale Lage scheinen jedoch antibindende π -Moden für die Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen verantwortlich zu sein. Zudem vermögen andere Kopplungsarten zusätzliche Oberflächenplasmonen hervorzubringen, sodass infolge einer Überlagerung die Plasmonbande, wie beobachtet, verbreitert wird.

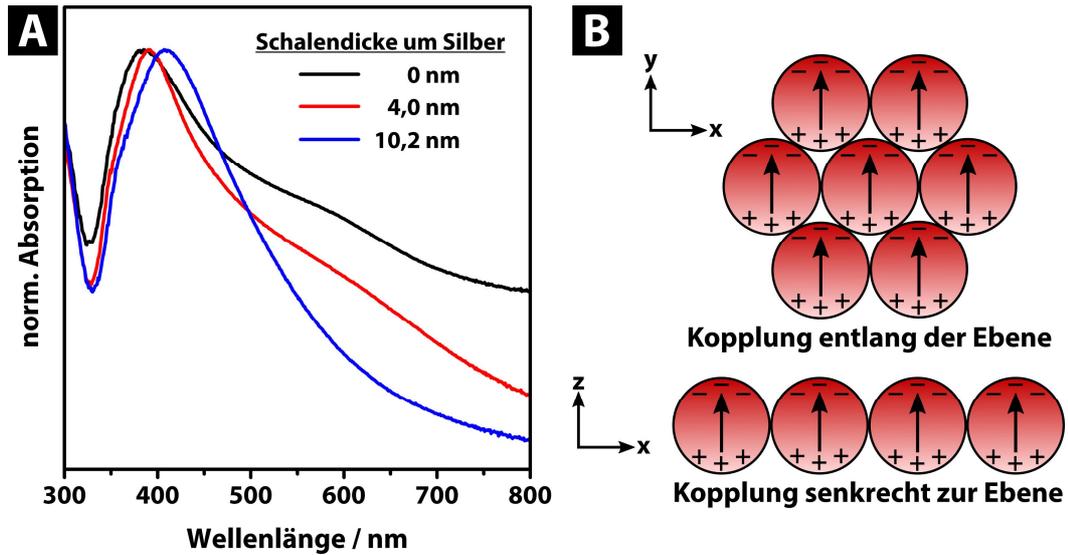


Abb. 3.26. Gegenüberstellung der Absorptionsspektren der makroskopischen Netzwerke (A). Potenziell kann die Wechselwirkung der LOPRs in einer zweidimensionalen Struktur senkrecht und/oder parallel zur Ebene erfolgen. Dies wird schematisch in Teilabbildung B dargestellt.

Das dargestellte Verhalten der LOPR ist unerwartet und unterscheidet sich von den Beobachtungen in vielen anderen Arbeiten zu zwei- oder dreidimensionalen Nanopartikelanordnungen.^[54, 60, 111] In diesem Zusammenhang wird häufig von einer Verschiebung der spektralen Lage zu längeren Wellenlängen berichtet, wie sie insbesondere bei einer Agglomeration von Nanopartikeln vorkommt. Allerdings hängt die Art der Wechselwirkung von zahlreichen Faktoren wie Partikelgröße, Partikelabstand oder Anordnung der Nanopartikel zueinander ab.^[40, 42, 155] Unter anderem zeigen Zhao *et al.*, dass je nach Partikelabstand entweder Nahfeld- oder Fernfeld-Kopplungen die plasmonischen Eigenschaften beeinflussen.^[115–117] Bei kleinen Partikelabständen dominiere die Nahfeld-Kopplung und bewirke eine Zunahme der Linienbreite wie auch eine Verschiebung der spektralen Lage zu längeren Wellenlängen. Demgegenüber führe die Fernfeld-Kopplung, die bei größeren Partikelabständen überwiege, zu einem entgegengesetzten Verhalten. Ein Beispiel für den Einfluss der Partikelgröße legen Kinnan *et al.* mit ihrer Studie über Silber-Nanopartikelfilme dar.^[155] Hierbei haben sie ab Partikeldurchmessern von 86 nm verschmälerte Plasmonbanden in den Extinktionsspektren der Filme feststellen können. Gemäß ihren Ausführungen aus früheren Arbeiten ist diese Entwicklung auf eine kohärente Kopplung zwischen den Quadrupolmoden der LOPRs zurückzuführen.^[157] Wie anhand der aufgeführten Beispiele ersichtlich, können bereits kleine Abwandlungen im zu untersuchendem System ein verändertes Kopplungsverhalten verursachen. Bezogen auf die makroskopischen Netzwerke in dieser Arbeit besteht ein Unterschied zu anderen zweidimensionalen Anordnungen in der

Orientierung der blattartigen Strukturen. Während in der Literatur die Nanopartikel überwiegend entlang eines Substrates angeordnet sind, weisen die blattartigen Strukturen hier eine senkrechte Vorzugsorientierung zum Glassubstrat auf. Interessanterweise erwarten Yang *et al.* auf Grundlage ihrer Berechnungen für zweidimensional angeordnete Silber-Nanopartikel ein Aufspalten der LOPR in eine transversale sowie longitudinale Mode.^[113] Die Stärke der Aufspaltung wie auch letztendlich die Intensität der Banden im Absorptionsspektrum hängen dabei unter anderem vom Einfallswinkel des Lichtes ab. Infolge eines gleichartigen Verhaltens wie die zu kürzeren Wellenlängen verschobene spektrale Lage ist die Plasmonbande der makroskopischen Netzwerke voraussichtlich auf die transversale Mode zurückzuführen. Demgegenüber deutet die in der Literatur häufig beobachtete Verschiebung zu längeren Wellenlängen auf die longitudinale Mode hin. Insgesamt scheint sich somit auch die senkrechte Ausrichtung der blattartigen Strukturen auf das Kopplungsverhalten in den makroskopischen Netzwerken auszuwirken.

3.3.3 Resümee: Nahfeld-Plasmon-Kopplung

Wie in dieser Arbeit dargelegt, wirken mehrere Prozesse, teilweise durch die strukturellen Merkmale bedingt, auf die optischen Eigenschaften der makroskopischen Netzwerke ein. Neben der zu erwartenden Nahfeld-Plasmon-Kopplung spielen auch propagierende Oberflächenplasmonen sowie Streu- und Reflexionsprozesse eine relevante Rolle. Ihr Anteil an den optischen Eigenschaften hängt von der verwendeten Silber-Nanostruktur ab und verändert sich mit den unterschiedlichen Dicken der Silica-Schale. In diesem Kontext spiegelt sich die Nahfeld-Plasmon-Kopplung zum einen in einer Zunahme der Linienbreite wider. Zum anderen verschiebt sich die spektrale Lage mit abnehmender Schalendicke, d. h. mit ansteigender Stärke der Wechselwirkung, stetig zu kürzeren Wellenlängen. Infolgedessen scheint die Kopplung auf einer antibindenden Plasmonmode zu beruhen. Die im Vergleich zur Literatur entgegengesetzte spektrale Verschiebung lässt zudem vermuten, dass sich die Orientierung der zweidimensionalen Strukturen auf das Kopplungsverhalten auswirkt. Zusammengefasst gestattet die Lyophilisierung die Bildung makroskopischer Netzwerke mit einer LOPR, deren Eigenschaften durch das Einbringen eines geeigneten Abstandhalters moduliert werden können. Grundsätzlich entsprechen dabei deren optische Eigenschaften mit zunehmendem Abstand zwischen den plasmonischen Nanokristallen immer mehr denen der kolloidalen Lösungen.

3.4 Plasmonverstärkte Fluoreszenz

Der letzte Punkt dieser Arbeit behandelt die Verknüpfung der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mit den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln. Das wesentliche Ziel besteht hierbei in der Generierung einer plasmonverstärkten Fluoreszenz, welche untersucht werden soll. Die Strategien zur Verknüpfung der Komponenten beruhen auf den erarbeiteten Kenntnissen aus den Oberflächenmodifikationen (s. Abschn. 3.2) sowie literaturbekannten Konzepten.^[71, 81, 85] Wie gezeigt werden wird, stellt die Generierung der Fluoreszenzverstärkung eine anspruchsvolle Aufgabe dar, bei der mehrere Aspekte zu berücksichtigen sind. Beispielsweise begrenzt im Hinblick auf eine kovalente Anbindung die Silica-Schale infolge ihrer Porosität (s. Abschn. 3.2.2) den Einsatz von Chemikalien, die die Silber-Nanokristalle beeinträchtigen können. Weiterhin erfordern die Ensemblesmessungen entgegen der für die Betrachtung der Fluoreszenzverstärkung häufig genutzten Einzelpartikelspektroskopie eine quantitative Verknüpfung der Komponenten,^[81] damit ein Einfluss der LOPR von ungebundenen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen nicht verdeckt wird. Die betreffenden Strategien umfassen zunächst die elektrostatische Anbindung in der kolloidalen Phase. Außerdem wird die Verknüpfung an immobilisierte Silber@Silica-Nanoheteropartikel behandelt, deren Herstellung sowie Eigenschaften vorab diskutiert werden. Den Abschluss dieses Kapitels bildet die Untersuchung der erzielten plasmonverstärkten Fluoreszenz.

3.4.1 Anbindung null- und eindimensionaler hydrophiler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an kolloidale Silber@Silica-Nanoheteropartikel

In der kolloidalen Phase sollen die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen über eine elektrostatische Wechselwirkung an die Silber@Silica-Nanoheteropartikel gebunden werden. Die Vorgehensweise orientiert sich hierbei an der Arbeit von Ma *et al.*^[81] Allerdings wurden die entgegengesetzten Oberflächenladungen mithilfe der Silica-Schale selbst sowie des DMAET-Liganden (s. Abschn. 3.2.1) anstatt durch Polyelektrolyten erzeugt. Hierdurch gibt allein die Dicke der Silica-Schale den Abstand zwischen den Komponenten vor. Der Einsatz eines Polyelektrolyten kann hingegen, wie von Ma *et al.* beobachtet, eine vergrößerte Ligandenschicht um die Nanopartikel nach sich ziehen.^[81] Im Hinblick auf die Verknüpfung entsteht somit ein größerer Abstand als durch die Silica-Schale allein, den es bei abstandsabhängigen Effekten zu berücksichtigen gilt. Wie bekannt, verfügt Silica an seiner Oberfläche über saure Hydroxygruppen, wodurch sich in einer wässrigen Lösung negative Oberflächenladungen ausbilden.^[158] Entsprechend der pH-abhängigen Zetapotentialmessungen in Abb. 3.27 bleibt die negative Oberflächenladung auch im sauren Milieu bei einem pH-Wert um

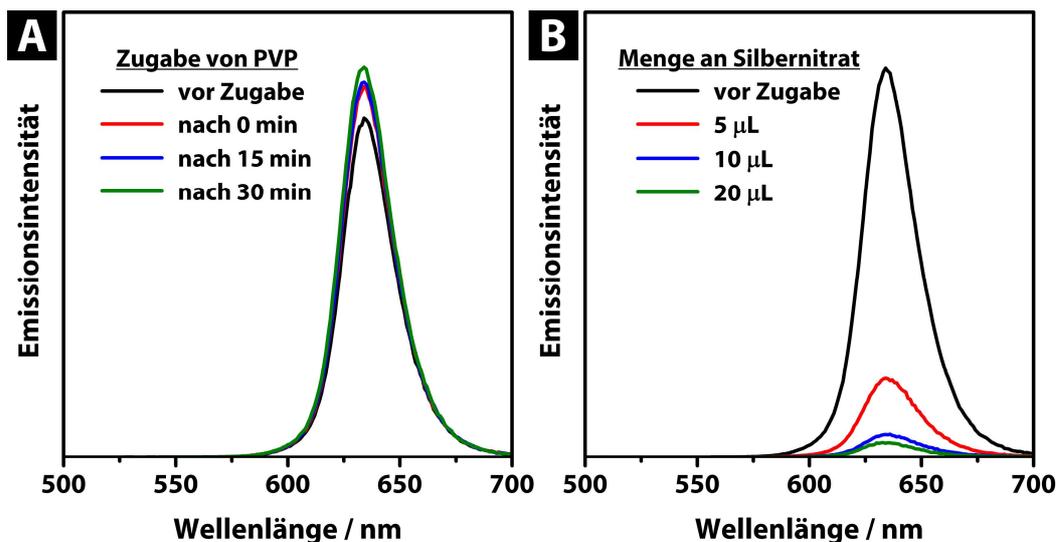


Abb. 3.28. Einfluss von PVP (A) und Silbernitrat (B) auf die Fluoreszenz DMAET-stabilsierter CdSe@CdS-Nanostäbchen (Anregungswellenlänge: 400 nm). Während die einmalige Zugabe einer PVP-Lösung (10^{-3} mmol) keine Veränderung hervorruft, führen bereits kleine Mengen an Silberionen ($5 \cdot 10^{-6}$ mmol) zur Fluoreszenzlöschung.

keinen nennenswerten Einfluss dieses Polymers auf die Fluoreszenz erkennen (s. Abb. 3.28A). Dagegen führen bereits vergleichsweise geringe Mengen einer 1 mmol L^{-1} Silbernitratlösung zu einer fast vollständigen Fluoreszenzlöschung (s. Abb. 3.28B). Wie aus der Literatur bekannt, werden Silber(I)-Kationen über einen Kationenaustausch in die Kristallstruktur der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen eingebaut.^[159, 160] Hierdurch werden Ladungsträgerhaftstellen generiert, die die strahlende Rekombination unterdrücken und somit die Fluoreszenz auslöschen. Primär scheinen somit frei bewegliche Silber-Spezies die zu beobachtende Fluoreszenzlöschung auszulösen. Hierbei handelt es sich voraussichtlich, beruhend auf den Beobachtungen in Abschn. 3.1.2, um Silber-Nanopartikel ohne Silica-Schale. Wie anzunehmen ist, resultiert die effiziente Fluoreszenzlöschung durch die Silber-Nanopartikel zum einen aus ihrer Mobilität in der kolloidalen Phase. Weiterhin dürfte ein kurzzeitiger Kontakt ausreichen, um einzelne Silber-Atome aus der Nanopartikeloberfläche in die Struktur der CdSe@CdS-Nanostäbchen zu integrieren. Demgemäß sollte eine kleine Anzahl von Silber-Nanopartikeln für eine vollständige Fluoreszenzlöschung der zu vermessenen Proben ausreichen. Daher wurden zur Abtrennung die Silber@Silica-Nanoheteropartikel aufgrund der überwiegend kleineren Durchmesser der reinen Silber-Nanopartikel mehrfach zentrifugiert.

Für die nachfolgenden Untersuchungen zur elektrostatischen Anbindung wurden die in Abschn. 5.3.16 angegebenen Reaktionsparameter genutzt. Auf der Arbeit von Ma *et al.* basierend liegen hierbei die DMAET-stabilisierten CdSe@CdS-Nanohetero-

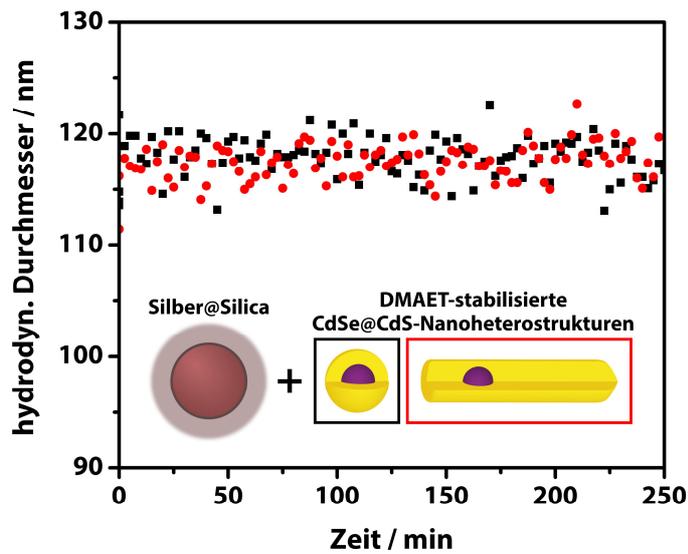


Abb. 3.29. Verlauf des hydrodynamischen Durchmessers der Silber@Silica-Nanoheteropartikel (Schalendicke: 8,4 nm) nach der Zugabe von quasisphärischen (schwarz) sowie stäbchenförmigen (rot) CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen. Die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen sind mit DMAET stabilisiert (s. Abschn. 5.1.5).

strukturen gegenüber den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln im 500-fachen Überschuss vor.^[81] Im Hinblick auf den Abstand wurden Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit zwei verschiedenen Schalendicken eingesetzt (s. Abschn. 5.3.2), die gemäß TEM-Analysen 8,4 nm bzw. 16,0 nm betragen. Grundsätzlich sollten beide Schalendicken der Literatur zufolge eine Fluoreszenzverstärkung gewährleisten.^[68, 71]

Um die benötigte Zeit für die elektrostatische Anbindung zu bestimmen, wurden die Proben nach dem Zusammenmischen beider Komponenten vorab mithilfe der DLS betrachtet. Dabei sollte sich eine Anbindung in einer Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers widerspiegeln. In diesem Kontext wird im experimentellen Abschnitt einiger Arbeiten ein Zeitraum von 2 h angegeben.^[71, 81] Wie sich anhand Abb. 3.29 allerdings zeigt, bleibt der hydrodynamischen Durchmesser auch über einen Zeitraum von 4 h unverändert. Zudem lässt sich nach dem Zentrifugieren dieser Proben ein fluoreszierendes Zentrifugat erkennen, während die abgetrennten Silber@Silica-Nanoheteropartikel keine Fluoreszenz aufweisen. Somit scheint ein Zeitraum von 4 h für eine Anbindung über eine elektrostatische Wechselwirkung nicht zu genügen. Demgegenüber ist nach ca. drei Tagen eine selbständige Präzipitation der kolloidal dispergierten Nanoheteropartikel beobachtet worden. Die Präzipitate, die aus den Versuchen mit den quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikeln resultieren, zeigen hierbei keine Fluoreszenz auf. Ein entgegengesetztes Ergebnis ergibt sich hingegen für die CdSe@CdS-Nanostäbchen enthaltenen Lösungen.

Die fluoreszierenden Präzipitate deuten auf eine mögliche elektrostatische Anbindung zwischen den Komponenten hin und wurden daher anschließend auf eine potentiell aufkommende Fluoreszenzverstärkung untersucht. Hierzu wurden ihre Fluoreszenzanregungsspektren ermittelt. Im Falle einer Fluoreszenzverstärkung durch die LOPR sollte sich die Plasmonbande im entsprechenden Wellenlängenbereich des Anregungsspektrums abzeichnen. Im Falle der Präzipitate lassen deren Anregungsspektren (s. Abb. 3.30A) zwischen 400 nm und 500 nm keinen Verlauf erkennen, der der LOPR der Silber-Nanokristalle zugeordnet werden kann. Stattdessen ist die Signatur mit der des Absorptionsspektrums der reinen CdSe@CdS-Nanostäbchen vergleichbar. Demgemäß scheint keine Fluoreszenzverstärkung durch die LOPR zu bestehen. Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat leitet sich aus den Extinktionsspektren der Präzipitate (s. Abb. 3.30B) ab, die auf defekte Silber-Nanokristalle hinweisen. Im Hinblick auf die eingesetzte Menge an Silber@Silica-Nanoheteropartikeln ist die Plasmonbande deutlich in ihrer Intensität abgesunken und nicht mehr als einzelne Bande erkennbar. Die Silber-Nanokristalle scheinen somit zersetzt worden zu sein, sodass trotz einer Anbindung beider Komponenten keine Einflussnahme durch die LOPR erfolgen kann. In erster Linie wird angenommen, dass Chlorid-Anionen und/oder freies DMAET für die Zersetzung verantwortlich sind. Beide Spezies stammen aus dem Phasentransfer der CdSe@CdS-Nanostäbchen (s. Abschn. 5.3.11) und sollten durch deren Zugabe in die Lösung eingebracht worden sein. Infolge der porösen Silica-Schale können erfah-

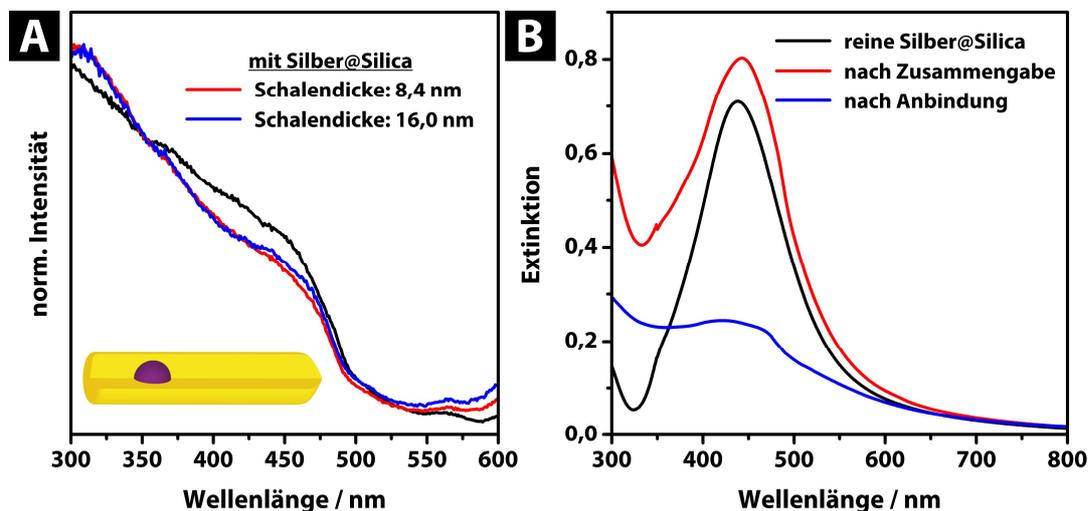


Abb. 3.30. Fluoreszenzanregungsspektren der CdSe@CdS-Nanostäbchen vor (schwarz) und nach der elektrostatischen Anbindung (rot, blau) an die Silber@Silica-Nanoheteropartikel (A) (s. Abschn. 5.1.2). Teilabbildung B zeigt das entsprechende Extinktionsspektrum (blau) für die Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit einer Schalendicke von 8,4 nm. Zudem ist das Extinktionsspektrum der reinen Silber@Silica-Nanoheteropartikel (schwarz) sowie dasjenige direkt nach der Zugabe der CdSe@CdS-Nanostäbchen (rot) aufgeführt.

rungsgemäß zumindest die Chlorid-Anionen eine Zerstörung der Silber-Nanokristalle hervorrufen (s. Abschn. 3.2.2).

Insgesamt hat sich die elektrostatische Anbindung in der kolloidalen Phase für die betrachteten Systeme als ungeeignet erwiesen. Insbesondere die Anwesenheit weniger Silber-Nanopartikel ohne Silica-Schale reicht infolge deren Mobilität aus, um die Fluoreszenz der Probe gänzlich auszulöschen. Ein weiteres Problem stellt, wie bereits in Abschn. 3.2.2 beobachtet, die Porosität der Silica-Schale dar. Hierdurch können reaktive Spezies eine Zerstörung der Silber-Nanokristalle hervorrufen. In diesem Zusammenhang begünstigt zusätzlich der mehrtägige Zeitraum, der für die Anbindung benötigt wird, aufgrund der längeren Einwirkung diesen Prozess. Als Alternative wird in den nachfolgenden Abschnitten ein immobilisiertes System betrachtet.

3.4.2 Filme aus Silber@Silica-Nanoheteropartikel

Wie in Abschn. 3.4.1 gezeigt, erschweren in der kolloidalen Phase die frei beweglichen Silber-Nanopartikel ohne Silica-Schale die Generierung einer Fluoreszenzverstärkung. Durch eine Immobilisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel (Silber@Silica-Filme) sollen diese Silber-Nanopartikel abgetrennt oder zumindest in ihrer Mobilität gehemmt werden. Hierzu wurden zunächst Glassubstrate mit APTMS funktionalisiert (s. Abschn. 5.3.15), damit die Silber@Silica-Nanoheteropartikel über eine elektrostatische Wechselwirkung an die Glasoberfläche adsorbieren. Die Wechselwirkung resultiert dabei aus den sauren Hydroxy-Gruppen der Silica-Schale und den basischen Amin-Gruppen des APTMS (s. Abb. 3.31). In der Literatur werden auf vergleichbare Weise homogene Filme aus unter anderem Silber- sowie Gold-

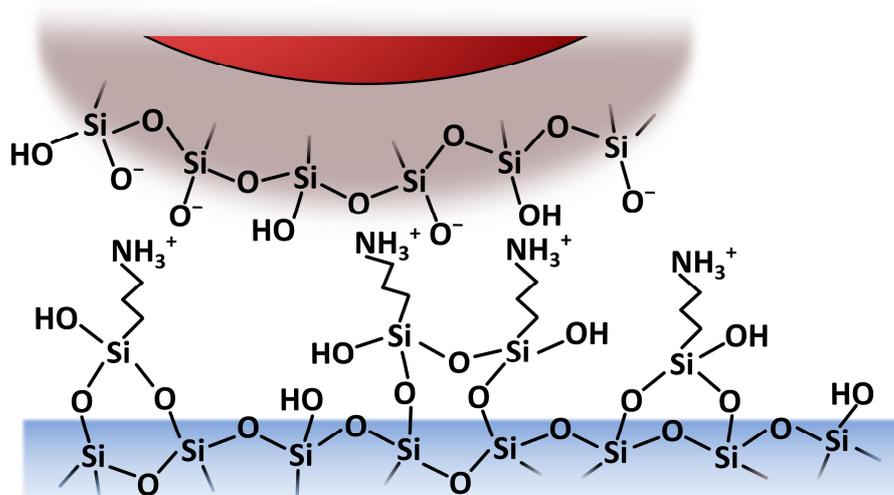


Abb. 3.31. Schematische Darstellung der Anbindung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel an die mit APTMS funktionalisierte Glassubstratoberfläche.

Nanopartikeln hergestellt,^[65, 114, 161] wodurch sich die Vielseitigkeit dieser Methode widerspiegelt. Generell beeinflusst die Qualität der Funktionalisierung das Adsorptionsverhalten der Silber@Silica-Nanoheteropartikel. Erwartungsgemäß wurde bei unfunktionalisierten Glassubstraten sowie Flächen, die während der Funktionalisierung verdeckt waren, keine Adsorption beobachtet. Entsprechend sollten visuell inhomogene Silber@Silica-Filme voraussichtlich auf eine heterogene Funktionalisierung zurückzuführen sein.

Die dargestellten Ergebnisse wurden anhand zweier Sorten von Silber@Silica-Nanoheteropartikeln ermittelt (s. Abschn. 5.3.2), die sich in ihrer Schalendicke unterscheiden. Hierbei weisen die Silber-Kerne jeweils einen Durchmesser von etwa 55 nm auf und werden von einer 8,4 nm bzw. 16,0 nm dicken Silica-Schale umschlossen. Für die Adsorption der Silber@Silica-Nanoheteropartikel wurden die APTMS-funktionalisierten Glassubstrate in den entsprechenden kolloidalen Lösungen eingetaucht (s. Abschn. 5.3.15). Die hierfür erforderliche Einwirkzeit wurde über die Entwicklung der Plasmonbande in den Extinktionsspektren der Silber@Silica-Filme bestimmt. Daher erfolgten die ersten Adsorptionsexperimente über einen Zeitraum von sieben Tagen. Dabei lässt die Plasmonbande im kurzwelligen Spektralbereich des Extinktionsspektrums nach einem Tag eine Adsorption der Silber@Silica-Nanoheteropartikel erkennen (s. Abb. 3.32). Zudem erreicht die Intensität der Plasmonbande am zweiten Tag ein Maximum, welches über den beobachteten Zeitraum erhalten bleibt. Wie anzunehmen

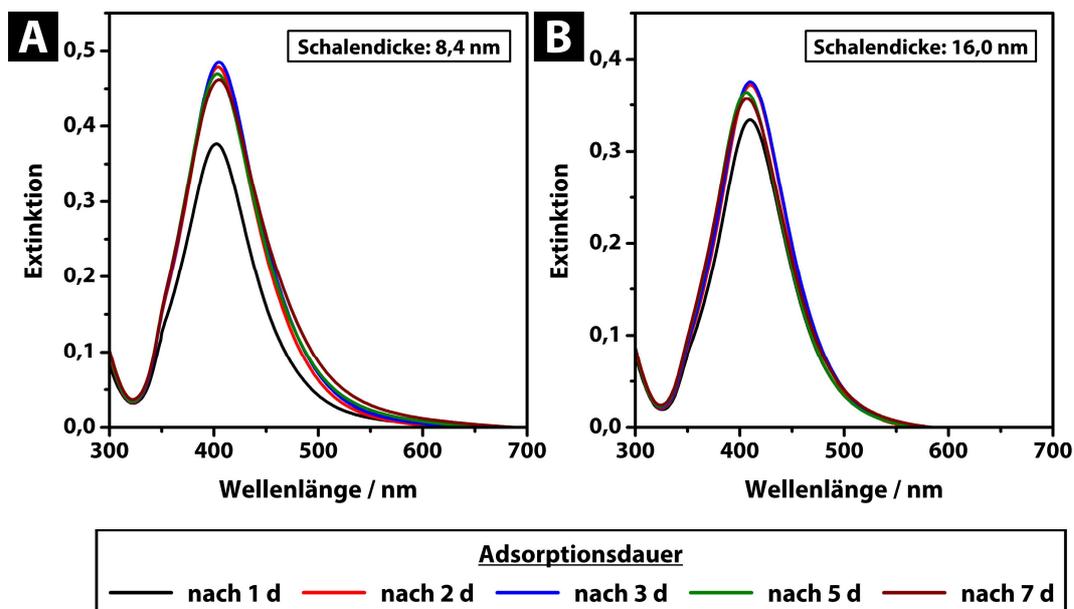


Abb. 3.32. Optische Dichte der Silber@Silica-Filme in Abhängigkeit der Adsorptionsdauer. Die Immobilisierung wurde an kolloidalen Lösungen aus Silber@Silica-Nanoheteropartikeln mit Schalendicken von 8,4 nm (A) sowie 16,0 nm (B) untersucht. Bei den Messungen waren die Glassubstrate beidseitig mit den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln beladen (s. Abschn. 5.1.1).

ist, scheint somit nach 48 h eine höchstmögliche Beladung des Glassubstrates durch die Silber@Silica-Nanoheteropartikel vorzuliegen. Auf Basis dieser Beobachtungen wurden die Glassubstrate zur Herstellung der Silber@Silica-Filme für etwa drei Tage in den kolloidalen Lösungen aufbewahrt. Zudem wurden vor der weiteren Verwendung die Silber@Silica-Nanoheteropartikel von einer Seite des Glassubstrates entfernt, um mechanisch Schäden an den Silber@Silica-Filmen zu vermeiden.

Die mit Nanoheteropartikeln einseitig beladenen Filme verfügen üblicherweise über eine optische Dichte um $0,21 \pm 0,02$ (Silica-Schalendicke: 8,4 nm) bzw. $0,16 \pm 0,03$ (Silica-Schalendicke: 16,0 nm). Weiterhin hat sich herausgestellt, dass mithilfe der dargestellten Herstellungsweise optisch homogene Silber@Silica-Filme erzeugt werden können. Für die Untersuchung der Homogenität wurden die Extinktionsspektren an verschiedenen Punkten eines Filmes gemessen und die Intensitäten der Plasmonbande miteinander verglichen (s. Abb. 3.33). Hierbei bewegen sich die relativen Standardabweichungen bezogen auf die optische Dichte zwischen 2 % und 11 %. In Einklang lassen die REM-Aufnahmen eine überwiegend gleichmäßige Verteilung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel auf der Glasoberfläche erkennen (s. Abb. 3.34 und 6.5). Die gemessenen optischen Dichten gehen dabei aus einer Nanopartikelmonolage, aus der sich die Silber@Silica-Filme zusammensetzen, hervor. Bis auf wenige kleinere Agglomerate sind die Silber@Silica-Nanoheteropartikel voneinander getrennt und weisen größtenteils Abstände zwischen 30 nm und 160 nm zueinander auf. Der interpartikuläre Abstand ist voraussichtlich auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln infolge der gleichartigen Oberflächenladungen der

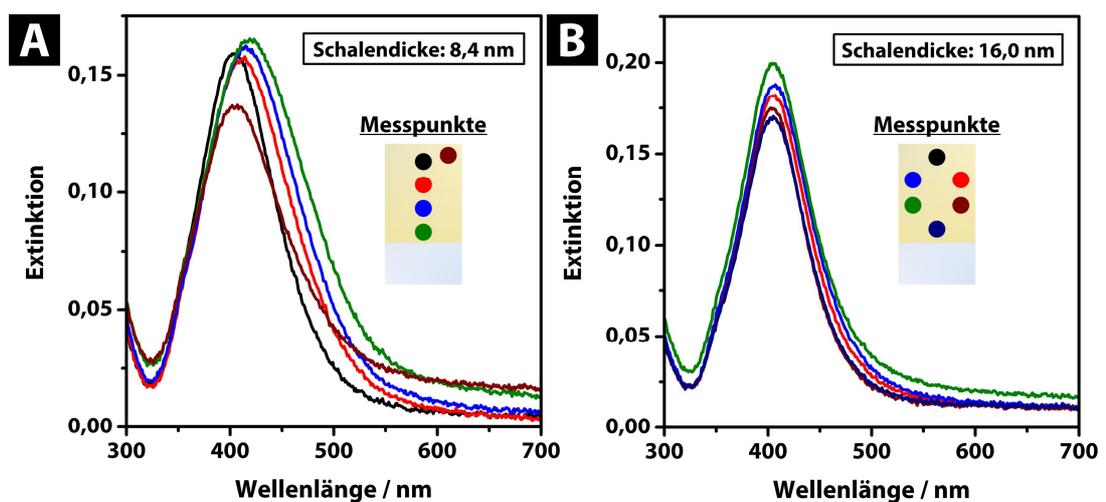


Abb. 3.33. Optische Beschaffenheit der Silber@Silica-Filme. Die immobilisierten Nanoheteropartikel weisen eine Schalendicke von 8,4 nm (A) bzw. 16,0 nm (B) auf. Die gezeigten Extinktionsspektren wurden, wie schematisch angedeutet, an verschiedenen Stellen des Filmes mit einer 1-mm-Lochblende gemessen (s. Abschn. 5.1.1).

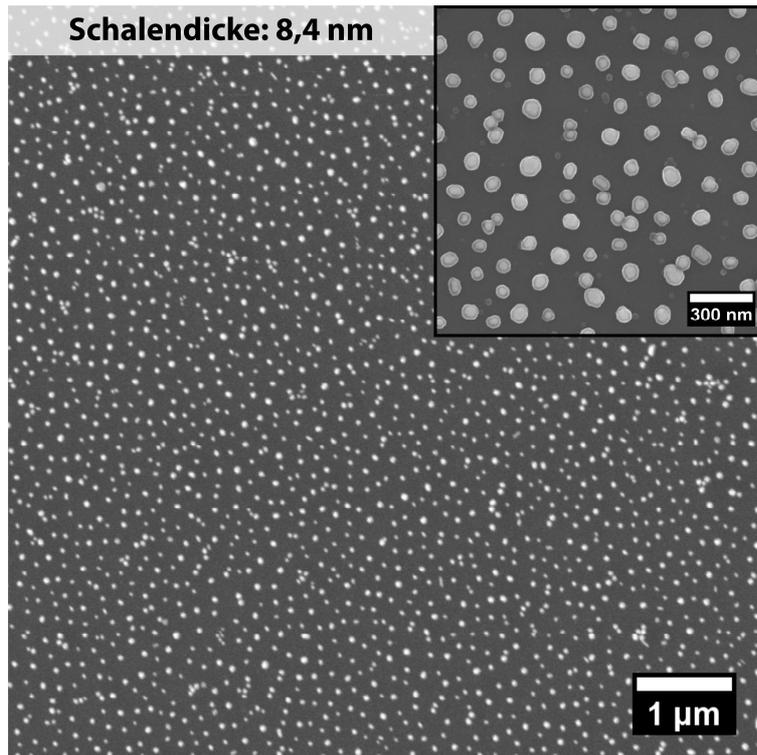


Abb. 3.34. Exemplarische REM-Aufnahmen eines Silber@Silica-Films (s. Abschn. 5.1.4), dessen Nanoheteropartikel eine Schalendicke von 8,4 nm besitzen. Der Film besteht aus einer Monolage.

Silica-Schale zurückzuführen. Gegenüber den Lithographietechniken erlaubt die Adsorption keine geordnete Verteilung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel.^[18, 156]

Die Plasmonbande der Silber@Silica-Filme unterscheidet sich in ihrer spektralen Lage sowie ihrer Halbwertsbreite von derjenigen der kolloidalen Lösungen (s. Tab. 3.4). Die spektrale Lage der LOPR hat sich durch die Adsorption durchschnittlich um 40 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Zudem weist die Plasmonbande eine um 30 % geringere Halbwertsbreite auf. Da die Silber-Nanokristalle von einer 8,4 nm bzw. 16,0 nm dicken Silica-Schale umschlossen sind, sollte die Verschiebung nicht aus einer veränderten Umgebung hervorgehen (s. Abschn. 3.1.2). Gemäß Literatur deutet die zu kürzeren Wellenlängen verschobene Plasmonbande in Verbindung mit der verringerten Halbwertsbreite auf den Einfluss einer Fernwechselwirkung zwischen den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln hin.^[114] Analoge Veränderungen wurden bereits unter anderem bei zweidimensional angeordneten Silber- wie auch Gold-Nanopartikeln beobachtet und untersucht.^[114, 155] Gegenüber der Nahfeld-Plasmon-Kopplung basiert diese Art der Wechselwirkung auf Beugungsprozesse sowie Inferenzen des durch die LOPR gestreuten Lichtes. Die als Fernfeld-Plasmon-Kopplung bezeichnete Wechselwirkung tritt bei größeren Partikelabständen ($> \frac{1}{2}\pi$), wie sie im Falle der Silber@Silica-Filme vorliegen, auf.^[115, 116]

Tab. 3.4. Resonanzlage der LOPR sowie deren Halbwertsbreite vor und nach der Immobilisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel. Die Werte der Silber@Silica-Filme wurden über mehrere Proben gemittelt.

Probe	Schalendicke / nm	Resonanzlage / nm	Halbwertsbreite / nm
Kolloid	8,4	442	112
Film		402 ± 4	76 ± 7
Kolloid	16,0	445	105
Film		405 ± 4	73 ± 4

Nachfolgend wurden zur Generierung der Fluoreszenzverstärkung die in diesem Abschnitt charakterisierten Silber@Silica-Filme eingesetzt. Ihre Kontaktierung mit den CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wurde dabei unter hydrophilen sowie hydrophoben Bedingungen untersucht. Für den letzteren Fall wurden die Silber@Silica-Filme zunächst, wie in Abschn. 5.3.18 beschrieben, mit PTMS hydrophobisiert.

3.4.3 Anbindung hydrophiler null- und eindimensionaler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an Silber@Silica-Filmen

Zunächst sollten die DMAET-stabilisierten quasisphärischen sowie stäbchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen über eine elektrostatische Anziehung an die immobilisierten Silber@Silica-Nanoheteropartikel angebunden werden. Hierfür wurden die Silber@Silica-Filme in einer verdünnten kolloidalen Lösung der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen eingetaucht (s. Abschn. 5.3.17). Die Einwirkzeit betrug hierbei ca. 15 h. Wie anhand der Extinktionsspektren ersichtlich (s. Abb. 3.35), hat sich die optische Dichte der Silber@Silica-Filme verringert. Unter anderem weisen die Proben, die in der kolloidalen Lösung der CdSe@CdS-Nanostäbchen eingetaucht worden sind, keine Plasmonbande mehr auf. Demgemäß scheinen sich die Silber@Silica-Nanoheteropartikel teilweise oder in einigen Fällen vollständig vom Glassubstrat abgelöst zu haben. Weiterhin lassen die Extinktionsspektren keine Anzeichen von adsorbierten CdSe@CdS-Nanoheteropartikeln bzw. CdSe@CdS-Nanostäbchen erkennen. Entsprechend ist anzunehmen, dass sich keine oder höchstens eine geringfügige Menge der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen angelagert haben. Zudem wurde in allen Fällen keine Fluoreszenz beobachtet.

Im weiteren Verlauf wurden die kolloidalen Lösungen der beiden DMAET-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen über das Tropfungungsverfahren auf die Silber@Silica-Filme aufgebracht (s. Abschn. 5.3.17). Nachdem die wässrige Phase ver-

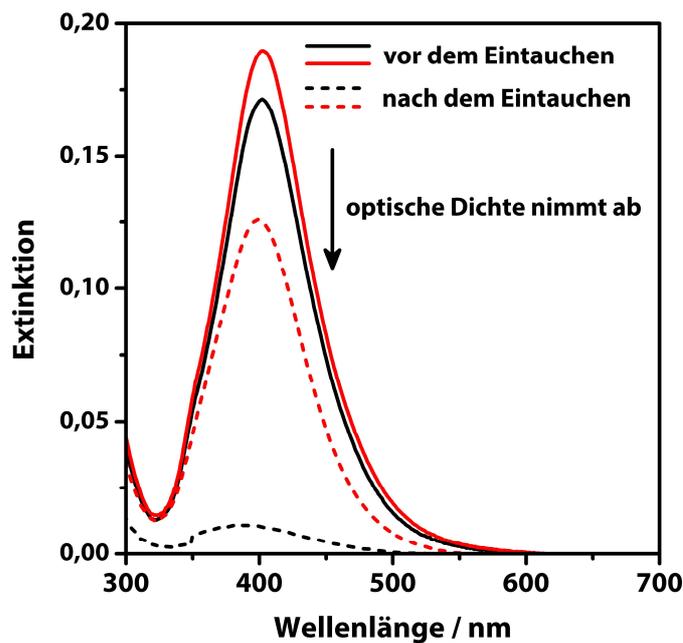


Abb. 3.35. Extinktionsspektren vor und nach dem Eintauchen der Silber@Silica-Filme (Schalendicke: 8,4 nm) in die kolloidalen Lösungen der quasisphärischen (rot) sowie stäbchenförmigen (schwarz) CdSe@CdS-Nanoheteropartikel. Die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wurden zunächst mithilfe von DMAET in die wässrige Phase transferiert.

dampft ist, weisen alle Proben eine gewisse Fluoreszenz auf. Allerdings lassen die Fluoreszenzanregungsspektren (s. Abb. 3.36) keinen von den reinen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen abweichenden Verlauf zwischen 400 nm und 500 nm erkennen. Eine plasmonverstärkte Fluoreszenz scheint somit nicht vorzuliegen. Grundsätzlich können mehrere Faktoren in diesem Zusammenhang eine Fluoreszenzverstärkung unterbinden:

- Wie in Abschn. 3.4.2 dargestellt, sind die immobilisierten Silber@Silica-Nanoheteropartikel voneinander isoliert. Entsprechend vermögen sich die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen zum einen in den Zwischenbereichen anzusammeln, ohne mit den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln verbunden sein zu müssen. Der zusätzliche Abstand zwischen den Silber-Nanokristallen und den CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wird dabei voraussichtlich einen Einfluss der LOPR blockieren.
- Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass reine Silber-Nanopartikel trotz ihrer Immobilisierung die Fluoreszenzeigenschaften beeinträchtigen und somit einer Fluoreszenzverstärkung entgegenwirken.
- Darüber hinaus wird als weiterer Faktor eine Zerstörung der Silber-Nanokristalle erwogen, wie sie zuvor in Abschn. 3.4.1 diskutiert worden ist.

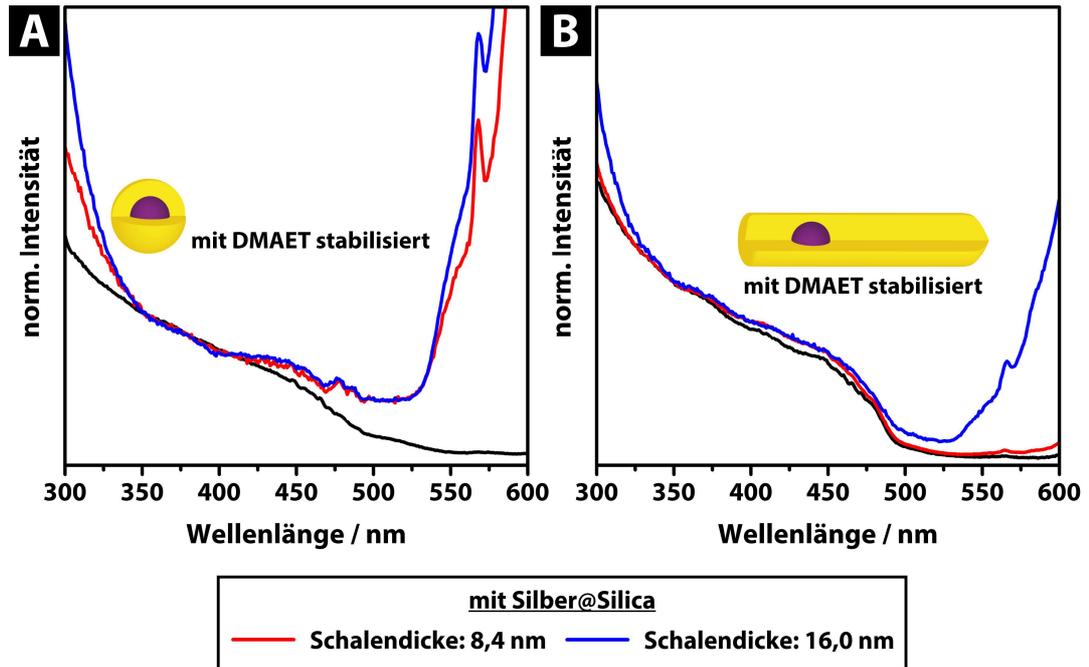


Abb. 3.36. Fluoreszenzanregungsspektren der quasisphärischen (A) sowie stäbchenförmigen (B) CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen auf Glassubstraten. Die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wurden über das Tropfungungsverfahren auf die Silber@Silica-Filme aufgetragen. Bei den schwarzen Kurven handelt es sich um die jeweilige Referenz (s. Abschn. 5.1.2).

Anzeichen für die Zersetzung ergeben sich aus den entsprechenden Extinktionsspektren (s. Abb. 3.37). Theoretisch sollten sie sich additiv aus denjenigen der einzelnen Komponenten zusammensetzen. Hierdurch wird unter anderem das Maximum der Plasmonbande angehoben. Tatsächlich ist die Plasmonbande beim Großteil der Proben stattdessen in ihrer Intensität abgesunken und verfügt zudem über eine höhere Halbwertsbreite. Erfahrungsgemäß deuten diese Veränderungen auf eine Beeinträchtigung der Silber-Nanokristalle hin. Wie bei der Anbindung in der kolloidalen Phase (s. Abschn. 3.4.1) werden DMAET und/oder Chlorid-Anionen als Auslöser in Betracht gezogen.

Insgesamt hat sich die Anbindung in der wässrigen Phase als ungeeignet erwiesen, um eine plasmonverstärkte Fluoreszenz zu generieren. Die beeinträchtigenden Prozesse betreffen dabei sowohl die Silber-Nanokristalle als auch die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen. Angesichts der Literatur sind für die Ergebnisse mehrere Faktoren verantwortlich. Zunächst stellen die Silber-Nanokristalle ein reaktiveres Material als die häufig genutzten Gold-Nanopartikel dar. Insbesondere schwefel- und aminhaltige Verbindungen können eine Zerstörung dieses Materials hervorrufen.^[149, 162, 163] Weiterhin lassen sich die Fluoreszenzeigenschaften leicht durch äußere Einflüsse beeinträchtigen (s. Abschn. 3.4.1).^[75, 76, 160] Hierbei sollte das kurzketzige DMAET die CdSe@CdS-

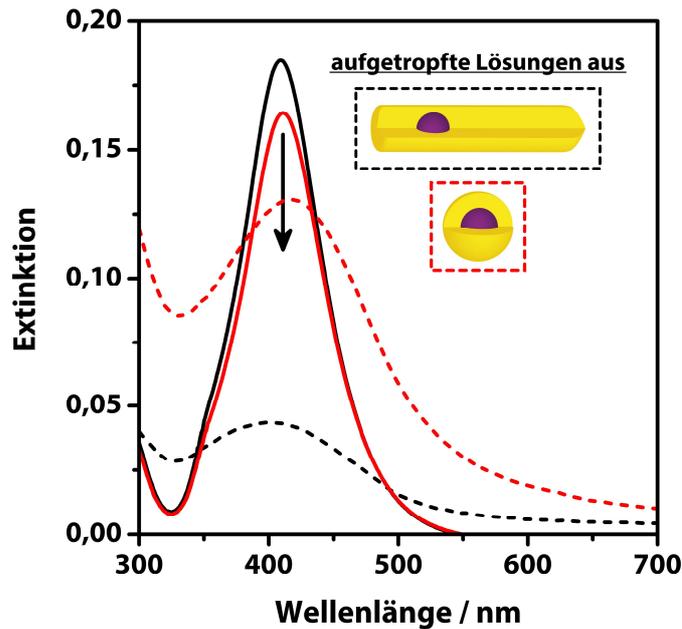


Abb. 3.37. Extinktionsspektren der Silber@Silica-Filme (Schalendicke: 16 nm) vor (durchgängige Kurven) und nach dem Tropfungussverfahren (gestrichelte Kurven).

Nanoheterostrukturen in geringerem Maße gegen die Umgebung als beispielsweise Polyelektrolyte abschirmen. Zuletzt müssen für die Ensemblemessungen die Komponenten gegenüber der Einzelpartikelspektroskopie quantitativ miteinander verknüpft sein, um eine Fluoreszenzverstärkung zu detektieren. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die Anbindung unter hydrophoben Bedingungen betrachtet.

3.4.4 Anbindung hydrophober CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an Silber@Silica-Filmen

Zur Anbindung wurden die hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen über das Tropfungussverfahren auf die Silber@Silica-Filme aufgebracht. Hierfür wurden vorab die immobilisierten Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit PTMS hydrophobisiert (s. Abschn. 5.3.18). Gemäß den Extinktionsspektren in Abb. 3.38 scheint die Silanisierung die Silber@Silica-Filme dabei nicht beeinträchtigt zu haben. In Bezug auf die optische Dichte liegen die zu beobachtenden Unterschiede nach der Silanisierung im Bereich der ermittelten Filminhomogenitäten (s. Abschn. 3.4.2). Starke Abfälle der optischen Dichte, die auf ein Ablösen der Silber@Silica-Nanoheteropartikel vom Glassubstrat hinweisen, sind hingegen nicht festgestellt worden. Weiterhin hat sich durch die Silanisierung die spektrale Lage der LOPR um 6 nm leicht zu längeren Wellenlängen verschoben. Anschließend wurden verdünnte kolloidale Lösungen der hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen aufgetropft (s. Abschn. 5.3.18). Neben den bekannten null- und eindimensionalen Nanoheterostrukturen befasst sich dieser Ab-

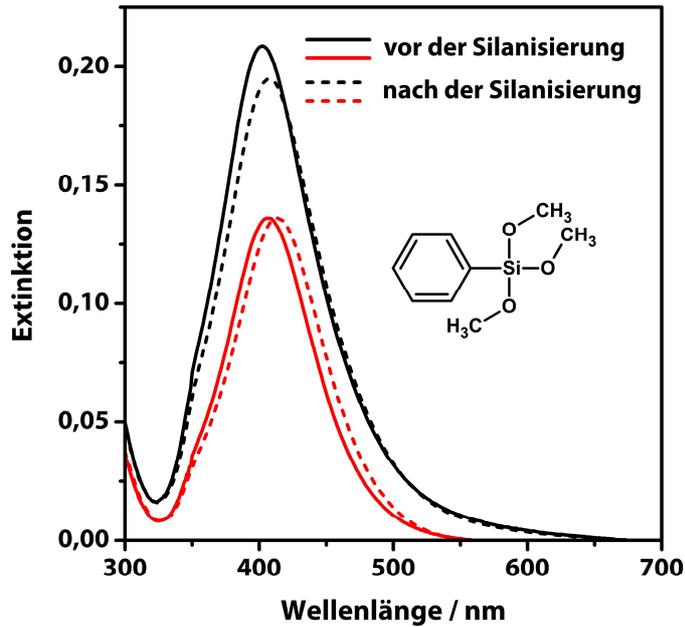


Abb. 3.38. Extinktionsspektren der Silber@Silica-Filme vor und nach der Silanisierung mit PTMS. Die verwendeten Silber@Silica-Nanoheteropartikel besitzen Schalendicken von 8,4 nm (schwarz) sowie 16,0 nm (rot).

schnitt zusätzlich mit den CdSe@CdS-Nanoplättchen. Wie bereits erwähnt, bewirkt der Phasentransfer mit DMAET ihre Zersetzung (s. Abschn. 3.2.1), weshalb ihre Anbindung unter hydrophilen Bedingungen vorab nicht untersucht werden konnte. Während des Eintrocknens haben sich die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen trotz der Silanisierung mit PTMS sichtbar ungleichmäßig auf den Silber@Silica-Filmen verteilt. Insbesondere wurde dieses Verhalten bei den CdSe@CdS-Nanoplättchen beobachtet.

Grundsätzlich bleibt die Fluoreszenz nach dem Eintrocknen der kolloidalen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen erhalten. Allerdings lassen die Fluoreszenzanregungsspektren bei den CdSe@CdS-Nanoplättchen keinen verstärkenden Effekt der LOPR erkennen (s. Abb. 6.6). Demgegenüber zeigen die quasisphärischen sowie stäbchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen eindeutige Merkmale einer plasmonverstärkten Fluoreszenz. Zunächst werden die Resultate der Silber@Silica-Filme diskutiert, die mit den quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikeln benetzt wurden. Wie in Abb. 3.39 hervorsteht, weichen die Fluoreszenzanregungsspektren dieser Proben zwischen 400 nm und 500 nm von demjenigen der reinen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel ab. Die Abweichung ist als Bande mit einem Maximum um 440 nm wahrnehmbar. Dabei wird bei den entsprechenden Wellenlängen gegenüber den reinen Nanoheterostrukturen mehr Licht emittiert. Im Hinblick auf das Extinktionsspektrum der Silber@Silica-Nanoheteropartikel kann das Signal mit dem Verlauf der Plasmonbande korreliert werden. Die Fluoreszenzverstärkung tritt folglich bei den-

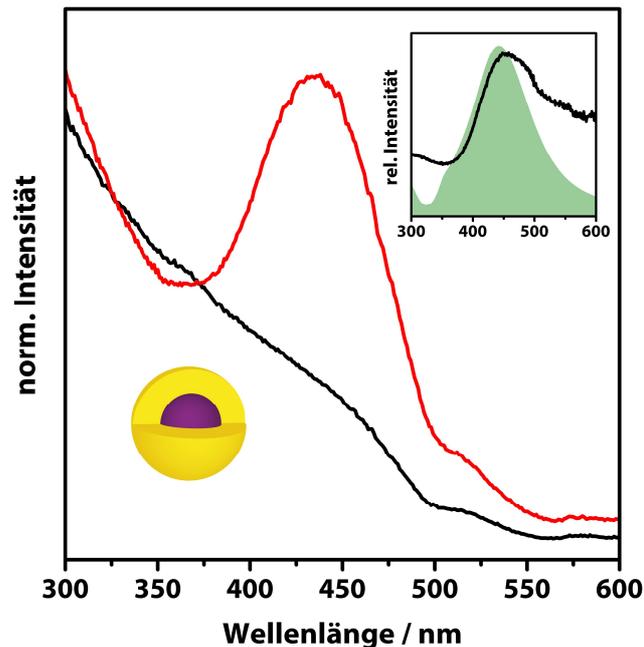


Abb. 3.39. Fluoreszenzanregungsspektren der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel. In Anwesenheit der Silber@Silica-Nanoheteropartikel (rot) ergibt sich eine plasmonverstärkte Fluoreszenz. Das relative Intensitätsverhältnis der Spektren zueinander (Nebenbild) zeigt, dass die Verstärkung mit der spektralen Lage der LOPR (hellgrün) korreliert.

jenigen Wellenlängen auf, die auch die LOPR anregen. In diesem Zusammenhang sollte die Fluoreszenz um das Maximum der Plasmonbande höchstmöglich verstärkt werden. Darauf Bezug nehmend kann durch die Division der Fluoreszenzanregungsspektren der Verlauf der Fluoreszenzverstärkung in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt werden (s. Nebenbild in Abb. 3.39). Wie ersichtlich, deckt sich dieser Verlauf entsprechend den Erwartungen in guter Übereinstimmung mit dem LOPR-Signal. Die geringfügige Abweichung ist vermutlich auf eine vom Extinktionsmaximum abweichende Nahfeld-Streueffizienz zurückzuführen (s. Abschn. 2.4.1).

Gemäß Literatur wirkt sich die Entfernung zwischen den plasmonischen und fluoreszierenden Nanostrukturen auf den Grad der Fluoreszenzverstärkung aus.^[68, 71] Um die Relevanz der Silica-Schale als Abstandhalter für das immobilisierte System zu untersuchen, wurden daher Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit zwei verschiedenen Schalendicken eingesetzt (s. Abschn. 5.3.2). In diesem Fall verfügen die Silica-Schalen über eine Dicke von 8,4 nm bzw. 16,0 nm. Deren Auswirkung äußert sich in den Fluoreszenzanregungsspektren (s. Abb. 3.40A) in einer unterschiedlichen Ausprägung der betreffenden Bande. Hierbei wird die Fluoreszenz der CdSe@CdS-Nanoheteropartikel bei der dünnere Silica-Schale gegenüber der dickeren um den Faktor 2,18 mehr verstärkt (s. Tab. 3.5). Außerdem zeigt sich der Einfluss der LOPR offenbar in einer ver-

kürzten Fluoreszenzlebensdauer der CdSe@CdS-Nanoheteropartikel (s. Tab. 3.5).

Tab. 3.5. Fluoreszenzverstärkungsfaktor sowie Lebensdauer τ der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel in Gegenwart der Silber@Silica-Nanoheteropartikel. Die Lebensdauer wurde durch eine monoexponentielle wie auch biexponentielle Zerfallsfunktion (τ_{mono} bzw. τ_{bi}) ermittelt. Im Falle der biexponentiellen Zerfallsfunktion wurde die erste Lebenszeit auf 10,4 ns festgesetzt.

Schalendicke / nm	Verstärkungsfaktor	τ_{mono} / ns	τ_{bi} / ns
8,4	2,85	6,8	4,2
16,0	1,31	7,1	4,5

Die Ursache der Verkürzung resultiert laut Literatur aus veränderten Rekombinationsraten, die sowohl den strahlenden Zerfall als auch die nichtstrahlenden Prozesse betreffen.^[65, 81] Entsprechend einer monoexponentiellen Annäherung hat sich die Fluoreszenzlebensdauer von 10,4 ns auf etwa 7,0 ns verkürzt. Dabei führen die verschiedenen Silica-Schalendicken anscheinend zu keinen signifikanten Unterschieden zwischen den CdSe@CdS-Nanoheteropartikeln. In Anbetracht der vorhandenen Gegebenheiten spiegelt eine monoexponentielle Annäherung allerdings die Fluoreszenzlebensdauern nicht exakt wider. Die Emissionsabklingkurven (s. Abb. 3.40B) legen vielmehr Komponenten mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern nahe, die primär aus zwei Faktoren resultieren: Einerseits geht bereits mit dem Eintrocknen der CdSe@CdS-Nanoheteropartikel auf den funktionalisierten Glassubstraten ein multiexponentielles Abklingverhalten einher. Hierbei hat sich die Fluoreszenzlebensdauer von 25,1 ns auf

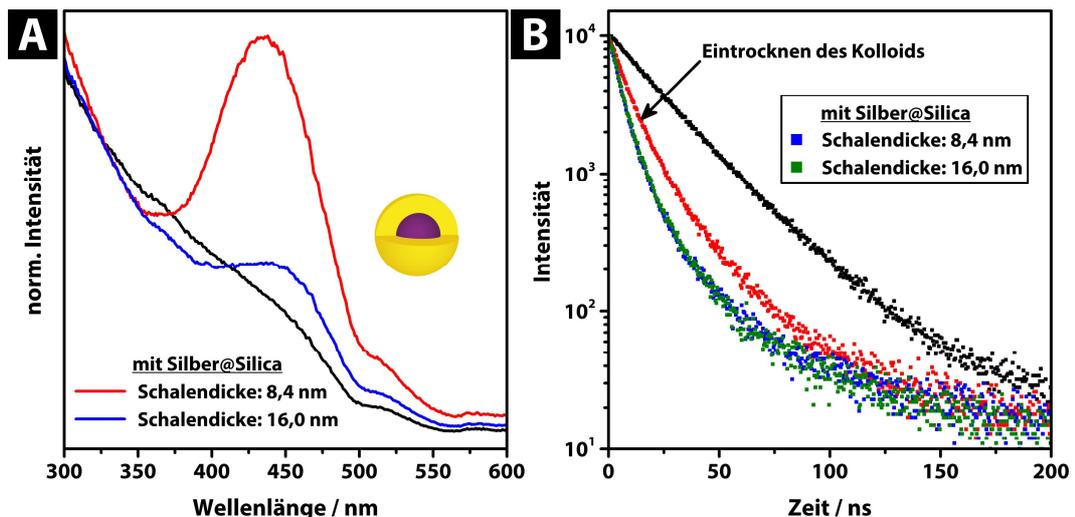


Abb. 3.40. Fluoreszenzanregungsspektren der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen ohne und in Gegenwart von Silber@Silica-Nanoheteropartikeln (A). Die Teilabbildung B zeigt die dazugehörigen Emissionsabklingkurven (s. Abschn. 5.1.2, LED-Wellenlänge: 454 nm). Mit dem Eintrocknen der reinen kolloidalen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel geht ein multiexponentielles Abklingverhalten hervor (von schwarz nach rot).

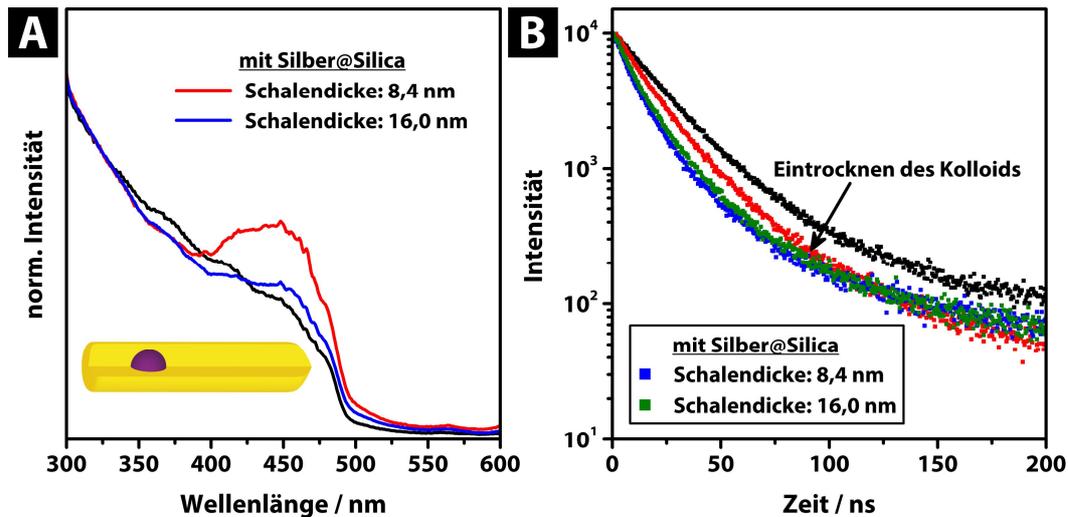


Abb. 3.41. Fluoreszenzanregungsspektren der CdSe@CdS-Nanostäbchen ohne und in Gegenwart von Silber@Silica-Nanoheteropartikeln (A). Die Teilabbildung B zeigt die dazugehörigen Emissionsabklingkurven (LED-Wellenlänge: 454 nm). Zusätzlich ist die Emissionsabklingkurve der kolloidalen CdSe@CdS-Nanostäbchen (schwarz) eingezeichnet.

10,4 ns verkürzt. Andererseits werden die CdSe@CdS-Nanoheteropartikel voraussichtlich verschiedene Abstände zu den Silber-Nanokristallen aufweisen. Diese Annahme erschließt sich aus den in Abschn. 3.4.2 beschriebenen Distanzen der immobilisierten Silber@Silica-Nanoheteropartikel zueinander. Dementsprechend sollten nicht alle CdSe@CdS-Nanoheteropartikel von der LOPR beeinflusst werden. Um diesen Anteil zu berücksichtigen, wurden die Emissionsabklingkurven zudem mit einer biexponentiellen Zerfallsfunktion angenähert. Dabei wurde die Fluoreszenzlebensdauer der unbeeinflussten CdSe@CdS-Nanoheteropartikel mit 10,4 ns vorgegeben. Hieraus ergibt sich in beiden Fällen für die zweite Fluoreszenzlebensdauer jeweils ein Wert um 4,4 ns. Weiterhin scheinen entsprechend den Amplituden etwa 55 % der CdSe@CdS-Nanoheteropartikel einen Einfluss durch die LOPR zu erfahren.

Im Falle der CdSe@CdS-Nanostäbchen sind grundsätzlich analoge Tendenzen festgestellt worden (s. Abb. 3.41A). Wie zuvor wird eine maximale Intensivierung (Faktor 1,55) in Gegenwart der Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit der dünneren Schale beobachtet. Demgegenüber findet bei der 16,0 nm dicken Silica-Schale keine signifikante Fluoreszenzverstärkung durch die LOPR statt. Verglichen mit dem quasisphärischen Pendant wird die Fluoreszenz der CdSe@CdS-Nanostäbchen bei gleicher Schalendicke der Silber@Silica-Nanoheteropartikel in geringerem Maße verstärkt. Als Gründe werden hierfür der geometrische Unterschied (s. Abb. 3.42) sowie ein voneinander abweichendes Eintrocknungsverhalten der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen in Betracht gezogen. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass sich die CdSe@CdS-Nanostäbchen

während des Eintrocknens bevorzugt in den vakanten Bereichen zwischen den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln ansammeln. Zum anderen wirkt sich der stäbchenförmige Habitus voraussichtlich bei einem Kontakt auf den Abstand des emittierenden CdSe-Kerns zum Silber-Nanokristall aus. In diesem Fall wird die Ausrichtung der CdSe@CdS-Nanostäbchen den Abstand mitbestimmen, da sich die Lage der CdSe-Phase hauptsächlich auf einen Bereich zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ der Nanostäbchenlänge beschränkt.^[139] Indessen erlaubt die isotrope Struktur des quasisphärischen Pendants eine gleichbleibende Entfernung, welche nicht an eine räumliche Orientierung gebunden ist. Generell ist zu erwarten, dass sowohl das beschriebene Eintrocknungsverhalten als auch der geometrische Unterschied vergleichsweise vergrößerte Abstände bedingen. Infolgedessen sollte der Einfluss der LOPR auf das Emissionsverhalten abgeschwächt werden und wie beobachtet eine geringere Fluoreszenzverstärkung zur Folge haben. Weiterhin lassen die Emissionsabklingkurven (s. Abb. 3.41B) eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer bei Anwesenheit der Silber@Silica-Nanoheteropartikel erkennen. Dabei wurde mithilfe einer biexponentiellen Näherung (s. Tab. 3.6) eine Fluoreszenzlebensdauer von 9,2 ns (Silica-Schalendicke: 16,0 nm) bzw. 7,4 ns (Silica-Schalendicke: 8,4 nm) ermittelt. Gegenüber den quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikeln wirken sich in diesem Fall die unterschiedlichen Schalendicken der Silber@Silica-Nanoheteropartikel offenbar stärker auf die Rekombinationsraten aus.

Tab. 3.6. Fluoreszenzverstärkungsfaktor sowie Lebensdauer τ der CdSe@CdS-Nanostäbchen in Gegenwart der Silber@Silica-Nanoheteropartikel. Die Lebensdauer wurde durch eine monoexponentielle wie auch biexponentielle Zerfallsfunktion (τ_{mono} bzw. τ_{bi}) ermittelt. Im Falle der biexponentiellen Zerfallsfunktion wurde die erste Lebenszeit auf 20,1 ns festgesetzt.

Schalendicke / nm	Verstärkungsfaktor	τ_{mono} / ns	τ_{bi} / ns
8,4	1,55	13,5	7,4
16,0	1,23	15,2	9,2

Im Allgemeinen scheint die LOPR analog zur Literatur zwar die Fluoreszenzlebensdauer zu verkürzen,^[65, 81] dennoch erschwert das multiexponentielle Abklingverhalten eine tiefgehende Untersuchung. Diesbezüglich dürften die unterschiedlichen Distanzen zu den Silber-Nanokristallen einen Störfaktor darstellen (s. quasisphärische CdSe@CdS-Nanoheteropartikel). Hierdurch zeigt sich die Limitierung der Ensemblemessungen gegenüber der Einzelpartikelspektroskopie, die unter anderem von Ma *et al.* verwendet worden ist.^[65, 81] Darüber hinaus können andere nichtstrahlende Zerfallsprozesse, die die Fluoreszenzlebensdauer zusätzlich verkürzen, nicht völlig ausge-

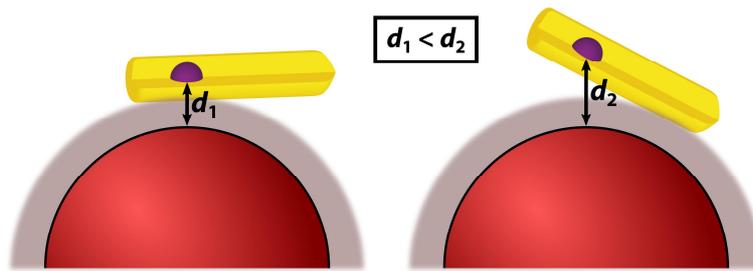


Abb. 3.42. Schematische Darstellung der Abstandsabhängigkeit des CdSe-Kerns zum Silber-Nanokristall. Aufgrund der Stäbchengeometrie hängt der betreffende Abstand von der räumlichen Orientierung der CdSe@CdS-Nanostäbchen an der Silica-Schale ab.

geschlossen werden. In dieser Hinsicht sind die um 12,7 ns bzw. 10,9 ns stark verkürzten Fluoreszenzlebensdauern der CdSe@CdS-Nanostäbchen trotz des vermutlich vergleichsweise geringen Einflusses der LOPR unerwartet.

Da die LOPR mit dem Absorptionsspektrum der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen spektral überlappt, sollte die plasmonverstärkte Fluoreszenz vorwiegend auf einer Erhöhung der Anregungsrate basieren.^[70] Grundlegend verstärkt die LOPR das lokale elektrische Feld um die Silber-Nanokristalle, sodass die entsprechenden Wellenlängen von den CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen vermehrt absorbiert werden. Allerdings fällt die Intensität des verstärkten Nahfeldes mit der dritten Potenz des Abstandes zu den Silber-Nanokristallen ab.^[91, 164] Infolgedessen wird die Wirkung der LOPR und somit das Ausmaß der plasmonverstärkten Fluoreszenz mit wachsendem Abstand geringer. Obwohl die Beschaffenheit der Filme verschiedene Distanzen zwischen den CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen und den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln gestattet, hat sich die Fluoreszenzverstärkung mit zunehmender Schalendicke verringert. Demgemäß scheint die Schalendicke der Silber@Silica-Nanoheteropartikel einen Einfluss auf den durchschnittlichen Abstand auszuüben.

3.4.5 Resümee: Plasmonverstärkte Fluoreszenz

Wie anhand der verschiedenen Abschnitte ersichtlich, ist die Erzeugung einer plasmonverstärkten Fluoreszenz grundsätzlich eine anspruchsvolle Aufgabe. In diesem Zusammenhang bietet die Fluoreszenzanregungsspektroskopie eine einfache Möglichkeit, den verstärkenden Effekt der LOPR nachzuweisen. Bei der Herstellung der Hybridsysteme scheint neben der Fluoreszenzlöschung die Porosität der Silica-Schale der Silber@Silica-Nanoheteropartikel ein Problem darzustellen. Indem die Poren eine Diffusion ermöglichen, sind beispielweise thiolhaltige Verbindungen in der Lage, die Silber-Nanokristalle zu schädigen. Zusätzlich dürften längere Einwirkzeiten wie im Falle der elektrostatischen Anbindung die destruktiven Prozesse begünstigen. Von den betrachteten Methoden hat sich das Tropfungungsverfahren an Filmen aus Silber@Silica-Nanoheteropartikeln unter hydrophoben Bedingungen bewährt, um eine Fluoreszenzverstärkung zu generieren. Homogene Silber@Silica-Filme können dabei durch die Adsorption der kolloidalen Nanoheteropartikel an APTMS-funktionalisierte Glassubstrate erhalten werden. Auf diese Weise wurde die Fluoreszenz der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel um den Faktor 2,9 und die der CdSe@CdS-Nanostäbchen auf das 1,6-Fache verstärkt. Bei den CdSe@CdS-Nanoplättchen ließ sich hingegen keine Verstärkung erzielen. Die Funktion der Silica-Schale als Abstandhalter wird infolge der vergrößerten Distanz der immobilisierten Silber@Silica-Nanoheteropartikeln zueinander eingeschränkt. Entsprechend sind unterschiedliche Abstände zwischen der plasmonischen und der fluoreszierenden Komponente zu erwarten. Dennoch scheint die Silica-Schale bis zu einem gewissen Grad eine Einflussnahme zu erlauben. Wie anzunehmen ist, wirkt sich bei anisotropen Strukturen zusätzlich deren räumliche Orientierung auf die Distanz zu den Silber-Nanokristallen aus. Im Hinblick auf die Kinetik verkürzt sich die Fluoreszenzlebensdauer der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen in Gegenwart der Silber@Silica-Nanoheteropartikel. Aufgrund der variierenden Abstände werden die Rekombinationsraten der einzelnen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel allerdings in unterschiedlichem Maße durch die LOPR beeinflusst.

Kapitel 4: Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind die Nahfeld-Plasmon-Kopplung sowie die Fluoreszenzverstärkung durch Oberflächenplasmonen behandelt worden. Hierbei bildeten Silber-Nanopartikel in einem Größenbereich um 50 nm als plasmonische Komponente die Grundlage der Untersuchungen. Aufgrund der Partikelgröße verfügen die Silber-Nanopartikel über eine erhöhte Nahfeld-Streueffizienz, die für die Fluoreszenzverstärkung eine relevante Rolle spielt.^[119] Um die Stärke der betreffenden Interaktionen zu beeinflussen, wurden als Abstandhalter homogene sowie einstellbare Silica-Schalen nach dem Stöber-Verfahren um die Silber-Nanopartikel aufgewachsen.^[125] Im Allgemeinen hat sich die Generierung der Wechselwirkungen als anspruchsvoll erwiesen. Insbesondere wurde im Falle der Fluoreszenz statt des verstärkenden Effektes der LOPR häufig ein vollständiger Emissionsverlust beobachtet. Daher hat sich diese Arbeit auch mit der Entwicklung der entsprechenden Systeme auseinandergesetzt. Zunächst betrachtete dazu der Abschn. 3.2 die Oberflächenmodifikation der Kolloide und umfasste den Ligandenaustausch an anisotropen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen sowie die Funktionalisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel.

Der Ligandenaustausch hat gezeigt, dass sich ein- und zweidimensionale CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mithilfe bifunktionaler Thiolverbindungen in die wässrige Phase transferieren lassen. Allerdings beeinträchtigen eingebrachte Ladungsträgerhaftstellen sowie an der Nanopartikeloberfläche ablaufende Prozesse die Fluoreszenzeigenschaften. Je nach Art der CdSe@CdS-Nanoheterostruktur dominiert primär einer der beiden genannten Faktoren das Emissionsverhalten. Im Falle der transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen scheinen Ladungsträgerhaftstellen für die Fluoreszenzlöschung verantwortlich zu sein. Entgegen den Erwartungen kann den Nanostäbchenenden hierbei keine wesentliche Bedeutung zugeschrieben werden. Demgegenüber wirken sich bei einem mangelhaften Schutz der emittierenden Spezies gegen die Umgebung Oberflächenprozesse negativ auf die Fluoreszenz aus. Insbesondere betrifft dieser Aspekt die CdSe@CdS-Nanoplättchen, die sich lediglich durch das langkettige MUS in die wässrige Phase transferieren lassen. Der MUS-Ligand gewährleistet im Gegensatz zu den kurzkettigen Liganden eine ausreichende Abschirmung, sodass die Fluoreszenz erhalten bleibt. In Hinblick auf eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute hängt der passende Ligand somit auch vom Aufbau der zu transferierenden CdSe@CdS-Nanoheterostruktur ab.

Die Ergebnisse aus der Funktionalisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel haben nahegelegt, dass die Silica-Schale von einem Porennetzwerk durchzogen ist. In diesem Zusammenhang hat sich die Porosität der SiO₂-Schale als nachteilig erwiesen, indem sie eine Diffusion zu den Silber-Nanokristallen erlaubt. Wie mehrfach beobach-

tet, können aufgrund dessen unter anderem thiolhaltige Verbindungen die Silber-Nanokristalle trotz der Silica-Schale beschädigen. Entsprechend sollte bei der Funktionalisierung die Porosität in die Wahl des Silans einbezogen werden, um eine Zersetzung zu vermeiden. Beispielsweise lassen sich die Silber@Silica-Nanoheteropartikel durch PTMS, das keine reaktiven Gruppen bezogen auf die Silber-Nanokristalle aufweist, zerstörungsfrei hydrophobisieren. Die Porosität der Silica-Schale scheint auch bei der Herstellung der Hybridsysteme für die plasmonverstärkte Fluoreszenz einen Schwachpunkt dargestellt zu haben. Neben der Fluoreszenzlöschung verhinderte weiterhin die Zerstörung der Silber-Nanokristalle, die voraussichtlich infolge der Porosität ermöglicht wird, eine Fluoreszenzverstärkung.

Die Lyophilisierung gestattete die Bildung makroskopischer Netzwerke aus Nanopartikeln, ohne diese zu beeinträchtigen. Hierdurch ließ sich die LOPR der Silber-Nanostrukturen bis zu einem gewissen Grad bewahren. Grundsätzlich beeinflussen mehrere Prozesse, die teilweise aus den strukturellen Merkmalen der makroskopischen Netzwerke hervorgehen, die optischen Eigenschaften. Neben der Nahfeld-Plasmon-Kopplung sind desgleichen propagierende Oberflächenplasmonen sowie Streu- und Reflexionsprozesse hieran beteiligt. Die jeweiligen Beiträge hängen von der Entfernung zwischen den Silber-Nanokristallen ab und können durch einen Abstandhalter wie die Silica-Schale modifiziert werden. Dabei nähern sich die optischen Eigenschaften der Netzwerke mit zunehmendem Abstand zwischen den Silber-Nanokristallen denjenigen der Kolloide an. Die Nahfeld-Plasmon-Kopplung bewirkt erwartungsgemäß eine Zunahme der Linienbreite. Zusätzlich verschiebt sich die spektrale Lage mit abnehmendem Abstand zwischen den Silber-Nanokristallen zu kürzeren Wellenlängen. Folglich kann die Kopplung auf eine antibindende Plasmonmode zurückgeführt werden. Vermutlich ist hierbei die räumliche Orientierung der zweidimensionalen Struktureinheiten für das Kopplungsverhalten relevant.

Wie bereits dargelegt, stellt die Erzeugung einer plasmonverstärkten Fluoreszenz aufgrund der erwähnten Faktoren eine anspruchsvolle Aufgabe dar. Während dieser Arbeit hat sich von den untersuchten Vorgehensweisen das Tropfengussverfahren an Filmen aus Silber@Silica-Nanoheteropartikeln unter hydrophoben Bedingungen als zweckmäßig erwiesen. Hierfür wurden homogene Filme mit optischen Dichten um 0,2 durch eine Adsorption der kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel an APTMS-funktionalisierten Glassubstraten hergestellt. Auf diese Weise ließ sich die Fluoreszenz der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel um den Faktor 2,9 und die der CdSe@CdS-Nanostäbchen auf das 1,6-Fache verstärken. Im Falle der CdSe@CdS-Nanoplättchen wurde hingegen keine Verstärkung erreicht. Im Hinblick auf die Dicke

der Silica-Schale verringert sich mit deren Anwachsen das Ausmaß der Fluoreszenzverstärkung. Aufgrund der voneinander isolierten Silber@Silica-Nanoheteropartikel bietet die Silica-Schale allerdings eine begrenzte Möglichkeit, den Abstand zu den CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen zu regulieren. Stattdessen ist zu erwarten, dass die Komponenten verschiedene Distanzen zueinander aufweisen. Trotzdem scheint die Silica-Schale entsprechend der Tendenz in gewissem Umfang eine Einflussnahme zu gestatten. Bei den CdSe@CdS-Nanostäbchen wirkt wegen der anisotropen Struktur außerdem deren räumliche Anordnung auf die Distanz zu den Silber-Nanokristallen ein. Angesichts der Kinetik führt der Einfluss der LOPR insgesamt zu einer Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer. Allerdings sollten die Rekombinationsraten der einzelnen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wegen der variierenden Abstände in unterschiedlichem Umfang beeinflusst werden.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit Systeme entwickelt, die Untersuchungen zur Nahfeld-Plasmon-Kopplung sowie zur plasmonverstärkten Fluoreszenz erlauben. Hierbei hat sich anhand der Lyophilisierung gezeigt, dass nanoskopische Eigenschaften in makroskopischen Gefügen beibehalten und manipuliert werden können. Bei der Generierung der Fluoreszenzverstärkung wurden mithilfe der verwendeten Konzepte potentielle Störfaktoren sowie Schwachpunkte aufgezeigt. Schließlich ließ sich mit den immobilisierten Systemen ein funktionierendes Verfahren demonstrieren. Eine geeignete Nachweismethode stellt dabei die Fluoreszenzanregungsspektroskopie dar. Weiterhin wurden im Zuge dessen beim Ligandenaustausch an den anisotropen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen Kenntnisse über die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung erlangt.

Kapitel 5: Experimenteller Teil

Kapitelübersicht

5.1 Analytische Methoden	93
5.2 Chemikalienliste	97
5.3 Synthesen der Nanostrukturen	99

5.1 Analytische Methoden

5.1.1 UV/VIS-Spektroskopie

Die Extinktionsspektren wurden mit einem Cary-5000-Zweistrahlsspektrometer der Firma AGILENT TECHNOLOGIES in Transmission gemessen. Für die Absorptionsspektren wurde dasselbe Spektrometer außerdem mit einer Ulbrichtkugel des Typs DRA-2500 von AGILENT TECHNOLOGIES ausgerüstet. Hierbei erfolgten die Probenmessungen in der Zentralposition der Ulbrichtkugel. Indem das Absorptionsspektrum vom Extinktionsspektrum derselben Messlösung subtrahiert wurde, ließen sich weiterhin die Streuspektren berechnen.

Grundsätzlich wurden die Kolloide zunächst mit dem entsprechenden Lösungsmittel verdünnt und anschließend in einer SUPRASIL[®]-Quarzglasküvette (Weglänge: 1 cm) von HELMA ANALYTICS vermessen. Für die makroskopischen Netzwerke der Silber-Nanostrukturen sowie die Silber@Silica-Filme wurde hingegen ein Filmhalter verwendet. Im Falle der Silber@Silica-Filme kam zudem eine Lochblende mit einem Durchmesser von 5 mm wie auch 1 mm zum Einsatz. Letzterer Durchmesser diente allerdings lediglich zur Untersuchung der Filmhomogenität. Die Grundlinie wurde durch eine vorherige Messung des reinen Lösungsmittels bzw. des reinen Glassubstrates (MENZEL-Objektträger: Kalk-Natron-Glas) automatisch vom Messinstrument korrigiert. Die Auswertung der Spektren erfolgte nachträglich mit dem Programm OriginPro 9.0 sowie OriginPro 2016 des Herstellers ORIGINLAB.

5.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Emissions- sowie Fluoreszenzanregungsspektren der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wurden an einem Fluoromax-4-Spektrometer der Firma HORIBA aufgenommen. Hierzu wurden die kolloidalen Proben mit dem Lösungsmittel, in dem sie bereits dispergiert waren, verdünnt und in einer 3-mL-Fluoreszenzquarzglasküvette (SUPRASIL[®], HELMA ANALYTICS) vermessen. Für die auf Glassubstrate aufgetragenen Nanostrukturen wurde indessen ein Filmhalter genutzt, wobei der Winkel zum einfallenden Lichtstrahl entweder 30° oder 60° betrug. Typischerweise wurden die Emissionsspektren mit einer Anregungswellenlänge zwischen 400 nm und 466 nm vermessen. Bei den Fluoreszenzanregungsspektren wurde als Detektionswellenlänge das Emissionsmaximum der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen eingestellt. Zudem wurde hierbei im Falle der quasisphärischen sowie stäbchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen ein 550-nm-Langpassfilter vor dem Eingang des Emissionsdetektors positioniert. Die Quantenausbeuten wurden mithilfe des Referenzstandards

Rhodamin 6G (Quantenausbeute in Ethanol: 95 %) sowie absolut über ein Dual-FL-Spektrometer, ausgerüstet mit einer Quanta- ϕ -Ulbrichtkugel (beides von der Firma HORIBA), bestimmt.

Die Emissionsabklingkurven resultieren aus der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (engl.: time-correlated single photon counting, TCSPC). Hierfür wurde das Fluoromax-4-Spektrometer zusätzlich mit einer TCSPC-Fluorohub-Einheit der Firma HORIBA ausgestattet. Die Anregung der Proben verlief hierbei über gepulste LEDs mit einer Halbwertsbreite von 1,2 ns sowie einer Wellenlänge von entweder 368 nm oder 454 nm. Die eingestellte Repetiertrate der LEDs betrug üblicherweise 500 kHz. Für die Messung der Filme mit quasisphärischen sowie stäbchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wurde weiterhin ein 550-nm-Langpassfilter vor dem Eingang des Emissionsdetektors angebracht. Anschließend wurden aus den Emissionsabklingkurven die Fluoreszenzlebensdauern durch eine mono- oder biexponentielle Zerfallsfunktion näherungsweise ermittelt. Die Auswertung der Spektren wie auch der Abklingkurven erfolgte mit dem Programm OriginPro 9.0 sowie OriginPro 2016.

5.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Analysen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs Tecnai-G²-F20-TMP der Firma FEI durchgeführt. Das Mikroskop ist mit einer Feldeflektkathode als Elektronenemitter, die mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wurde, ausgestattet. Für die Messungen wurden die kolloidalen Lösungen zuvor verdünnt und anschließend auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfernetz (QUANTIFOIL, Maschenweite: 300) getropft. Nachdem das Lösungsmittel vollständig verdampft war, konnten die Proben vermessen werden. Im Falle der wässrigen Proben hat sich unter Zuhilfenahme einer Kapillarpinzette ein vorsichtiges Auftragen empfohlen, damit der Tropfen auf dem Kupfernetz nicht zerläuft. Bei den makroskopischen Netzwerken der Silber-Nanostrukturen wurde indessen das Kupfernetz mehrere Male vorsichtig gegen die Probe angedrückt. Die Aufnahmen wurden mit dem Programm ImageJ des NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH ausgewertet.

5.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Untersuchungen erfolgten an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Typs JFM-6700F der Firma JEOL und wurden von Franziska Lübke-
mann, Dr. Suraj Naskar sowie Dr. Axel Freytag durchgeführt. Hierfür wurden vorab im Falle der makroskopischen Netzwerke Probenfragmente mithilfe eines Kohlenstoffklebebandes auf den Probenhalter befestigt. Die Aufnahmen wurden anschließend unter Verwendung eines LEI-Detektors (engl.: lower electron image) bei einer Be-

beschleunigungsspannung von 2 kV und einem Arbeitsabstand von etwa 8 mm erstellt. Demgegenüber wurden die Silber@Silica-Filme zunächst mit Kohlenstoff besputtert und durch Silberleitlack mit dem Probenhalter elektrisch kontaktiert. Zur Untersuchung wurde eine Beschleunigungsspannung von 5 kV eingestellt. Hierbei wurden die Übersichtsaufnahmen (Arbeitsabstand ca. 8 mm) mithilfe des LEI-Detektors und die Nahaufnahmen (Arbeitsabstand ca. 3 mm) anhand eines SEI- Detektors (engl.: secondary electron image) erzeugt. Für die Auswertung wurde anschließend das Programm ImageJ genutzt.

5.1.5 Dynamische Lichtstreuung und Zetapotentialmessungen

Die Untersuchungen zum hydrodynamischen Durchmesser/Aggregationsverhalten sowie zum Zetapotential erfolgten an einem Zetasizer Nano ZS der Firma MALVERN INSTRUMENTS. Das Messinstrument ist mit einem Helium-Neon-Laser ausgestattet, der Licht mit einer Wellenlänge von 632,8 nm emittiert. Grundsätzlich wurden die Messungen in einer wässrigen Phase bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Die Ausnahme bilden die hydrophoben CdSe@CdS-Nanoplättchen, die stattdessen unter Verwendung einer Quarzglasküvette in Hexan vermessen wurden. Für die Zetapotentialmessungen wurden die von MALVERN INSTRUMENTS vertriebenen gefalteten Kapillarzellen (Typ: DTS1070) verwendet. Um zudem die Zetapotentiale der Silber@Silica-Nanoheteropartikel und der DMAET-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen als Funktion des pH-Wertes zu erhalten, wurde der pH-Wert mit einem MPT-2-Titrator (MALVERN INSTRUMENTS) eingestellt. Hierbei fungierten Salzsäure (0,1 mol L⁻¹) sowie Natronlauge (0,2 mol L⁻¹) als Titranten. Die Daten wurden mit dem Programm Zetasizer Software von MALVERN INSTRUMENTS wie auch OriginPro 9.0 sowie OriginPro 2016 ausgewertet.

5.1.6 Elementaranalyse

Die Stoffmengenkonzentration von Silber und Cadmium wurde mithilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelt. Die Messungen erfolgten an einem Spektrometer des Typs AA 140 der Firma VARIAN, INC. Als Atomisierungseinheit diente ein Schlitzbrenner, dessen Flamme mit einem Acetylen-Luft-Gemisch erzeugt wurde. Bei der Lichtquelle handelte es sich um elementspezifische Hohlkathodenlampen. Für die Messung wurde zunächst eine definierte Menge der Probe aufgeschlossen. Hierzu wurden die Silber-Nanopartikel mit konzentrierter Salpetersäure und die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mit frischem Königswasser (Salzsäure : Salpetersäure = 3 : 1) behandelt. Anschließend wurden die aufgelösten Proben in einem Messkolben mit dest. Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Des Weiteren wurde mithilfe von

5.1 Analytische Methoden

Standardlösungen der Firma SIGMA-ALDRICH (TraceCERT®) eine entsprechende Kalibrierreihe aus sechs bis sieben Lösungen des jeweiligen Elements angefertigt. Hierbei bewegten sich die Konzentrationen dieser Lösungen im linearen Extinktionsbereich. Die mit der AAS ermittelten Extinktionen der Probenlösungen lagen wiederum innerhalb des Extinktionsbereiches der Kalibrierreihen. Die Detektionswellenlänge betrug für Cadmium 228,8 nm und für Silber 328,1 nm. Im Anschluss wurden die Stoffmengenkonzentrationen über das Lambert-Beer'sche Gesetz mit dem Programm OriginPro 9.0 sowie OriginPro 2016 berechnet. Weiterhin ließ sich unter Verwendung der Partikelabmessungen aus der TEM-Analyse die Partikelkonzentration ermitteln.

5.2 Chemikalienliste

Chemikalie (Reinheit, ggf. Summenformel)	Molare Masse in g mol⁻¹	Dichte^a in g mL⁻¹
Aceton (>99 %)	58,08	0,79
(3-Aminopropyl)trimethoxysilan (97 %)	179,29	1,03
Ammoniaklösung (Massenanteil: 28–30 %, NH ₄ OH)	17,03 (NH ₃)	0,89
Ascorbinsäure (> 99 %)	176,12	
Cadmiumstandardlösung (TraceCERT [®] , 1 g L ⁻¹)		
Cadmiumacetatdihydrat (98 %)	266,52	
Cadmiumnitrattetrahydrat (99 %)	308,48	
Cadmiumoxid (99,998 %, CdO)	128,41	
Chloroform (99,8 %)	119,38	1,49
Chlorotrimethylsilan (99 %)	108,64	0,86
Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	152,24	1,02
2-(Dimethylamino)ethanthiolhydrochlorid (95 %)	141,66	
Ethanol (99,8 %)	46,07	0,79
Ethylenglycol (99 %)	62,07	1,11
n-Hexan (99 %)	86,18	0,66
Hexylphosphonsäure (≥ 99 %)	166,16	
Isopropanol (99,5 %)	60,10	0,79
Kaliumhydroxid (≥ 85 %, KOH)	56,11	
Kaliumiodid (99 %, KI)	166,00	
Mercaptoessigsäure (≥ 99 %)	92,12	1,33 ^a
3-Mercaptopropionsäure (99 %)	106,14	1,22
(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (95 %)	196,34	1,06
11-Mercaptoundecansäure (95 %)	218,36	
Methanol (≥ 99,8 %); (99,9 %, wasserfrei)	32,04	0,79
Natriumborhydrid (99 %, NaBH ₄)	37,83	
Natriumcitratdihydrat (99 %)	294,10	
Natriumhydroxid (> 98 %, NaOH)	40,00	

5.2 Chemikalienliste

Chemikalie (Reinheit, ggf. Summenformel)	Molare Masse in g mol⁻¹	Dichte^a in g mL⁻¹
Natriummyristat (> 99 %)	250,35	
1-Octadecen (90 %)	252,48	0,79
Octadecylphosphonsäure (≥ 99 %)	334,47	
Oleylamin (70 %)	267,49	0,81
Ölsäure (90 %)	282,46	0,89
Phenyltrimethoxysilan (97 %)	198,29	1,06
Polyvinylpyrrolidon	10, 55, 360 ^b	
Rhodamin 6G	479,01	
Salpetersäure (Massenanteil: > 69 %, HNO ₃) ^c	63,01	1,41
Salzsäure (Massenanteil: ≥ 37 %, HCl) ^c	36,46	1,20
Schwefelsäure (Massenanteil: 95–97 %, H ₂ SO ₄)	98,08	1,84
Schwefel (99,98 %, S)	32,07	
Selen (99,999 %, Selen)	78,96	
Silberstandardlösung (TraceCERT [®] , 1 g L ⁻¹)		
Silbernitrat (99,85 %, AgNO ₃)	169,87	
Tetrachlorogoldsäuretrihydrat (99,9 %, H ₂ AuCl ₄ · 3 H ₂ O)	393,83	
Tetraethylorthosilicat (>99,8 %)	208,33	0,933
Tetrahydrofuran (99,9 %)	72,11	0,89
Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (97 %, [Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆)	372,72	
Toluol (ca. 99,9 %); (99,8 %, wasserfrei)	92,14	0,87
Trioctylphosphin (97 %)	370,64	0,83
Trioctylphosphinoxid (99 %)	386,63	
Wasserstoffperoxid (Massenanteil: 35 %, H ₂ O ₂)	34,01	1,11
Zinkchlorid (99,999 %, ZnCl ₂)	136,30	

a: Angaben gelten für 20 °C bis 25 °C, b: gewichtsmittlere molare Masse in kg mol⁻¹, c: für AAS Trace-SELECT[™]

5.3 Synthesen der Nanostrukturen

5.3.1 Herstellung der quasisphärischen Silber-Nanopartikel

Für die Herstellung der quasisphärischen Silber-Nanopartikel wurde die Polyolsynthese nach Zhang *et al.* angewendet.^[125] Zunächst wurden 0,25 g PVP (gewichtsmittlere molare Masse: 55 kg mol⁻¹, PVP-55) sowie 0,05 g AgNO₃ nacheinander in 20 mL Ethylenglycol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 130 °C erhitzt. Inwieweit die Heizrampe die Herstellung der Silber-Nanopartikel beeinflusst, konnte nicht geklärt werden. Die Reaktionsdauer betrug mindestens 45 min, wurde allerdings in Abhängigkeit der optischen Beschaffenheit der Reaktionslösung auf 60 min oder 90 min verlängert. Hierbei sollte die Lösung eine grünliche und lichtundurchlässige Färbung aufweisen. Einen Überblick über die verwendeten Reaktionsparameter bietet Tab. 5.1.

Tab. 5.1. Für die Herstellung der Silber-Nanopartikel verwendete Aufheizdauer sowie Reaktionszeit (t_A bzw. t_R) und die daraus resultierenden Partikeldurchmesser (\emptyset). Zudem wird auf die jeweiligen Abschnitte verwiesen, die die betreffenden Silber-Nanopartikel beinhalten.

Ansatz	t_A / min	t_R / min	\emptyset / nm	Probe	s. Abschn.
1-fach	7,3	60	45 ± 22	Ag-1	
3-fach	9,8	60	---	Ag-2	3.1.2
1-fach	---*	90	---	Ag-3	
3-fach	23,5	60	---	Ag-4	
10-fach	13,5	90	68 ± 12	Ag-5	3.1.1; 3.3
1,5-fach	16	45	55 ± 10	Ag-6	3.1.1
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
1-fach	11,4	90	34 ± 10		
5-fach	10,5	90	60 ± 15		
1-fach	11	60	30 ± 9		
1-fach	17,6	60	26 ± 8		Lediglich zur Demonstration des Retardierungseffektes genutzt (s. Nebenbild in Abb. 3.2)
1-fach	3,2	60	41 ± 13		
1-fach	6,2	60	44 ± 18		
6-fach	22,6	60	41 ± 17		

* AgNO₃ wurde separat in 2 mL Ethylenglycol gelöst und in die auf 130 °C erhitzte Reaktionslösung aus 0,25 g PVP-55 in 18 mL Ethylenglycol injiziert.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung zum Fällern der Silber-Nanopartikel mit 80 mL Aceton versetzt und für 15 min bei 3773 g zentrifugiert. Am Ende wurde der klare Überstand vorsichtig von den abgesetzten Silber-Nanopartikeln abgetrennt,

die wiederum in 4 ml dest. Wasser redispersiert wurden. Gegebenenfalls konnten die Silber-Nanopartikel in Ethanol ohne Zusatz eines Fällungsmittels durch erneutes Abzentrifugieren weiter aufgereinigt werden. Generell war ein Aufskalieren der Reaktion möglich.

5.3.2 Einkapselung der Silber-Nanopartikel mit Silica

Das Aufwachsen der Silica-Schale um die Silber-Nanopartikel basierte auf einer Stöber-Synthese.^[125] Hierzu wurden 1,88 mL der Silber-Nanopartikel in 20 mL Isopropanol dispergiert und für 30 min im Wasserbad auf ca. 40 °C temperiert. Danach wurde nacheinander 1 ml NH₄OH-Lösung (Massenanteil an NH₃: 28–30 %) gefolgt von Tetraethylorthosilicat (TEOS) hinzugegeben. Über die TEOS-Menge wurden die verschiedenen Schalendicken erzeugt. Die zugesetzten Volumina sowie die verwendeten Silber-Nanopartikel sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 40 °C wurden die Nanopartikel durch Zentrifugieren (6000 g, 15 min) abgetrennt. Anschließend wurden die Proben nacheinander jeweils zweimal mit dest. Wasser sowie Ethanol zur Aufreinigung zentrifugiert (6000 g, 15 min). Zum Schluss erfolgte das Redispersieren der Silber@Silica-Nanoheteropartikel in üblicherweise 3 mL bis 4 mL dest. Wasser. Falls erforderlich wurden die einzelnen Aufreinigungsschritte mehrfach wiederholt. Ein Aufskalieren der Reaktion war möglich.

Tab. 5.2. Für die Einkapselung verwendete Silber-Nanopartikel sowie zugesetzte TEOS-Mengen (V_{TEOS}). Bei der Einkapselung von Ag-1 erfolgte eine zusätzlich Probenentnahme nach 30 min, um den Einfluss der Wachstumszeit zu untersuchen. Weiterhin ist derjenige Abschnitt aufgeführt, der die jeweiligen Silber@Silica-Nanoheteropartikel umfasst.

Ansatz	Silber-Nanopartikel	V_{TEOS} / μL	s. Abschn.
1-fach	Ag-1	10	3.1.2
1-fach	Ag-2	5; 20; 40; 80	3.1.2
1-fach	Ag-3	20	3.2.2 (MPTMS, APTMS)
1-fach	Ag-4	14; 20	3.2.2 (PTMS, CTMS)
4-fach	Ag-5	20; 80	3.3
1-fach	Ag-6	5; 12	3.4

5.3.3 Herstellung der quasisphärischen Gold-Nanopartikel

Die Herstellung der quasisphärischen Gold-Nanopartikel erfolgte über ein zweistufiges keimvermitteltes Wachstum nach Goebel *et al.*^[131] Zunächst wurden 19,8 mL dest. Wasser mit 200 μL Natriumcitratlösung (0,025 mol L⁻¹) sowie 1,97 μL HAuCl₄-Lösung

(2,23 mol L⁻¹) versetzt. Anschließend wurden unter starkem Rühren 600 µL einer kalten, frisch angesetzten NaBH₄-Lösung (0,1 mol L⁻¹) rasch injiziert. Bei der Einstellung der Rührgeschwindigkeit wurde darauf geachtet, dass die Reaktionslösung nicht zu spritzen begann. Nach einer Ruhezeit von mindestens 2 h wurden die hergestellten kolloidalen Gold-Keime ohne Aufreinigung in einem zweiten Reaktionsschritt verwendet. Hierzu wurde vorab eine Wachstumslösung aus 10,69 mL dest. Wasser, 30 µL HAuCl₄-Lösung (2,23 mol L⁻¹), 1 mL Ascorbinsäurelösung (0,1 mol L⁻¹), 750 µL KI-Lösung (0,2 mol L⁻¹) sowie 2 mL PVP-55-Lösung (Massenanteil: 5 %) hergestellt. Anschließend wurden unter starkem Rühren 0,31 mL der zuvor hergestellten Gold-Keime zügig in die Wachstumslösung injiziert. Die Reaktionslösung wurde für weitere 10 min gerührt und im Anschluss bei 2500 g für 20 min zentrifugiert. Nach dem Dekantieren der Reaktionslösung erfolgte die Aufreinigung, indem die Gold-Nanopartikel in 15 mL dest. Wasser redispergiert und durch Zentrifugieren (20 min, 2000 g) erneut separiert wurden. Dieser Waschschritt wurde zwei weitere Male wiederholt. Danach wurden die Gold-Nanopartikel in einer Lösung aus 10 mL dest. Wasser und 0,099 g PVP-55 redispergiert und über Nacht geschüttelt. Am nächsten Tag wurden die Gold-Nanopartikel zentrifugiert und nach dem Abtrennen in 1,97 mL dest. Wasser redispergiert. Der aufgeführte Wachstums- sowie Adsorptionsschritt wurde desgleichen mit PVP-10 sowie PVP-360, deren gewichtsmittlere molare Massen 10 kg mol⁻¹ bzw. 360 kg mol⁻¹ betragen, durchgeführt. Infolge einer geringeren Löslichkeit umfasste die PVP-360-Lösung lediglich einem Massenanteil von 2,5 %, weshalb diesbezüglich 4 mL zur Wachstumslösung hinzugegeben wurden. Die zusätzliche Menge wurde vom Lösungsmittelvolumen abgezogen, sodass die Reaktionslösung dasselbe Volumen wie in den anderen Fällen aufwies. Die Aufwuchsversuche mit TEOS wurden analog zur Vorschrift in Abschn. 5.3.2 durchgeführt (0,25-facher Ansatz mit 5 µL TEOS).

5.3.4 Herstellung der CdSe-Keime

Die CdSe-Keime wurden zur Darstellung der quasisphärischen sowie stäbchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen verwendet. Entsprechend der Vorschrift von Carbone *et al.* wurden 0,06 g CdO, 3 g Trioctylphosphinoxid (TOPO) und 0,28 g Octadecylphosphonsäure (ODPS) in einem Dreihalskolben miteinander vermengt.^[139] Mithilfe der Schlenktechnik wurde das Reaktionsgemisch zuerst für mindestens 1 h bei 150 °C unter Vakuum entgast. Für die eigentliche Reaktion wurde das Reaktionsgemisch anschließend unter einer Inertgasatmosphäre auf 300 °C erhitzt und mit 1,8 mL Trioctylphosphin (TOP) aus der Glovebox versetzt. Die Temperatur wurde im nächsten Schritt auf 380 °C erhöht. Nachdem sich das CdO vollständig gelöst hatte, erfolgte unter starkem Rühren eine rasche Injektion von 1,8 mL TOP, in dem zuvor 0,058 g Se

gelöst worden waren (Präparation in Glovebox). Die Reaktionszeit richtet sich dabei nach der gewünschten Partikelgröße. Um beispielsweise rot fluoreszierende CdSe-Keime zu erhalten, wurde die Reaktion nach 45 s gequencht. Neben der Entfernung des Heizmantels wurde die Reaktionslösung hierfür zusätzlich mit 5 mL TOP oder alternativ mit 1-Octadecen (ODE) versetzt. Beim Erreichen einer Temperatur von unter 100 °C wurden weiterhin 10 mL Toluol hinzugegeben, damit sich die Reaktionslösung infolge des TOPO nicht verfestigt. Für die Aufreinigung wurden die CdSe-Keime mit Methanol aus der Reaktionslösung gefällt und durch Zentrifugieren bei 3773 g abgetrennt. Falls nötig wurde der Aufreinigungsschritt wiederholt, indem die CdSe-Keime zunächst in wenig Toluol redispergiert und erneut mit Methanol gefällt wurden. Am Ende wurden die CdSe-Keime in wenig Toluol redispergiert. Ein Aufskalieren der Reaktion war möglich.

5.3.5 Herstellung der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel

Basierend auf Cirillo *et al.* wurden 0,128 g CdO, 6 g TOPO sowie 2,82 g Ölsäure zusammen in einem Dreihalskolben bei 120 °C für 1 h unter Vakuum entgast.^[165] Die Reaktionslösung wurde anschließend unter Argonatmosphäre auf 330 °C erhitzt. Nach dem Auflösen des CdO erfolgte die Zugabe von 3,6 mL TOP, wodurch sich die Temperatur erniedrigte. Während der erneuten Temperaturstabilisierung wurde in der Glovebox eine Injektionslösung aus 3,6 mL TOP, in dem zuvor 0,096 g S gelöst worden waren, und den kolloidalen CdSe-Keimen (Partikelkonzentration: 174 nmol) vorbereitet. Der Durchmesser (ca. 3,4 nm) wie auch die benötigte Menge der CdSe-Keime wurden hierbei anhand der empirischen Gleichungen von Yu *et al.* abgeschätzt.^[166] Hierzu wurde das Extinktionsspektrum der CdSe-Keime aufgenommen und das erste Extinktionsmaximum zur Berechnung genutzt. Die Injektionslösung wurde unter starkem Rühren injiziert. Nach 3 min wurde die Reaktion gequencht und die Reaktionslösung beim Erreichen von unter 100 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Das Abtrennen sowie Waschen der CdSe@CdS-Nanoheteropartikel erfolgte durch Fällung mit Methanol und Redispergieren in Toluol. Dieser Aufreinigungsschritt wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurden die Nanoheteropartikel in wenig Toluol redispergiert und aufbewahrt.

5.3.6 Herstellung der CdSe@CdS-Nanostäbchen

Die Herstellung stäbchenförmiger CdSe@CdS-Nanoheteropartikel wurde nach der von Carbone *et al.* entwickelten Synthese durchgeführt.^[139] In einem Dreihalskolben wurden zunächst 0,12 g CdO, 6 g TOPO, 0,58 g ODPS sowie 0,16 g Hexylphosphonsäure für mindestens 1 h bei 150 °C unter Vakuum entgast. Im Anschluss wurde die

Reaktionslösung unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C erhitzt, mit 3,6 mL TOP versetzt und schließlich weiter auf 380 °C aufgeheizt. Nach dem Auflösen des CdO erfolgte unter intensivem Rühren die rasche Injektion einer Lösung aus 0,24 g S sowie den CdSe-Keimen (0,16 µmol) in 3,6 mL TOP. Die Reaktion wurde nach 8 min durch Entfernen des Heizpilzes beendet und die Reaktionslösung bei unter 100 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Das Abtrennen sowie Waschen der CdSe@CdS-Nanostäbchen glich dem für die CdSe-Keime beschriebenen Verfahren. Am Ende wurden die CdSe@CdS-Nanostäbchen in wenig Toluol redispergiert und für den weiteren Gebrauch aufbewahrt. Für die Herstellung der segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen wurden die CdSe@CdS-Nanostäbchen stattdessen mit wasserfreiem Toluol in der Glovebox redispergiert und gelagert.

5.3.7 Herstellung der CdSe@CdS-Nanoplättchen

Für die Herstellung der CdSe@CdS-Nanoplättchen bestehend aus fünf Monolagen wurde die Vorschrift von Tessier *et al.* verwendet.^[146] Zuerst wurden CdSe-Keime, an denen später das CdS aufgewachsen wurde, mit derselben Anzahl an Monolagen erzeugt. Hierfür wurden 0,17 g Cadmiummyristat in 14 mL ODE bei 100 °C unter Vakuum entgast. Anschließend erfolgte unter Argonatmosphäre eine Erhöhung der Temperatur auf 250 °C, bei der eine Lösung aus 0,012 g Se in 1 mL ODE zügig injiziert wurde. Zusätzlich wurden nach 1 min 0,12 g Cadmiumacetatdihydrat ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für weitere 10 min bei 250 °C gerührt, danach mit 0,5 mL Ölsäure versetzt und schließlich abgekühlt. Die gebildeten CdSe-Nanoplättchen wurden abgetrennt, indem sie mit 25 mL einer Hexan-Ethanol-Lösung im Verhältnis 3 : 1 gefällt und bei 3800 g für 15 min zentrifugiert wurden. Am Ende wurden die erhaltenen CdSe-Nanoplättchen in 2 mL Hexan redispergiert.

Zum Aufwachsen des CdS wurde zunächst eine Wachstumslösung vorbereitet. Unter aeroben Bedingungen wurden 0,48 g $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 340 µL Ölsäure sowie 2 mL ODE zusammen für 15 min mit einer Temperatur von 150 °C behandelt. Hierbei bildete sich ein graues Gel aus, zu dem 3 mL einer in ODE gelösten Schwefellösung ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) hinzugegeben wurden. Die Wachstumslösung wurde anschließend in einer Spritze aufgezogen. Weiterhin wurden 2 mL der in Hexan dispergierten CdSe-Nanoplättchen mit 10 mL ODE für 30 min bei 100 °C unter Vakuum entgast. Danach erfolgte unter Argonatmosphäre das Erhöhen der Temperatur auf 240 °C, bei der die Wachstumslösung kontinuierlich mit einer Rate von 8 mL h^{-1} für 7,5 min injiziert wurde. Nach der Zugabe wurde die Reaktion beendet und die erkaltete Reaktionslösung zum Ausfällen der CdSe@CdS-Nanoplättchen mit 15 mL Ethanol versetzt. Im

Anschluss folgte das Zentrifugieren (3800 g, 15 min) sowie das Redispergieren der abgetrennten CdSe@CdS-Nanoplättchen in Hexan.

5.3.8 Herstellung der segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen

Die Synthese basierte auf zwei Kationenaustauschreaktionen an den CdSe@CdS-Nanostäbchen, bei der letztendlich 25 % der Cadmium(II)-Kationen durch Zink(II)-Kationen ersetzt wurden. Daher wurde vorab die Cadmiumkonzentration der kolloidalen CdSe@CdS-Nanostäbchen, die in der Glovebox zu lagern waren, mithilfe der AAS bestimmt. Gemäß Adel *et al.* erfolgte zunächst ein Austausch gegen Kupfer(I)-Kationen.^[140] Hierzu wurde 1 mL der kolloidalen CdSe@CdS-Nanostäbchen mit wasserfreiem Toluol auf 20 mL verdünnt. Weiterhin wurde eine Lösung aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in wasserfreiem Methanol unter Inertgasatmosphäre angesetzt. Hierbei entsprach die $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ -Konzentration derjenigen des Cadmiums in der mit Toluol verdünnten CdSe@CdS-Nanostäbchenlösung. Um 25 % der Cadmium(II)-Kationen auszutauschen, wurden unter intensivem Rühren 10 mL der methanolischen $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ -Lösung zügig in die verdünnte CdSe@CdS-Nanostäbchenlösung injiziert. Diesbezüglich ist zu beachten, dass für den Austausch eines Cadmium(II)-Kations zwei Kupfer(I)-Kationen erforderlich sind. Nach 5 min wurden die erzeugten CdSe@CdS/Cu_{2-x}S-Nanostäbchen mittels Zentrifugieren bei 3461 g abgetrennt und in 0,5 mL wasserfreiem Toluol redispergiert. Zusätzlich wurden die CdSe@CdS/Cu_{2-x}S-Nanostäbchen für die zweite Kationenaustauschreaktion mit 7,2 mL TOP versetzt.

Im zweiten Schritt wurden ZnCl₂ (Cu : Zn > 1 : 20), 24 mL ODE sowie 16 mL Oleylamin zusammen für 1 h bei 100 °C unter Vakuum entgast. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Stickstoffatmosphäre auf 250 °C erhöht und mit den in TOP dispergierten CdSe@CdS/Cu_{2-x}S-Nanostäbchen aus der Glovebox versetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 3 min wurde die Reaktionslösung mithilfe eines Wasserbades sowie der Zugabe von 50 mL Toluol bei 150 °C zügig abgekühlt. Zum Abtrennen der CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen erfolgte die Zugabe von 50 mL Methanol gefolgt vom Zentrifugieren bei 3843 g. Schließlich wurden die hergestellten segmentierten Nanostäbchen in wenig Toluol redispergiert.

5.3.9 Phasentransfer der CdSe@CdS-Nanostäbchen mittels Mercapto-carboxylsäuren

Wie von Kodanek *et al.* beschrieben, wurden für den Phasentransfer die bifunktionalen Thiolverbindungen Mercaptoessigsäure (MES), 3-Mercaptopropionsäure (MPS) und 11-Mercaptoundecansäure (MUS) verwendet.^[138] Zuerst wurden die hydrophoben

CdSe@CdS-Nanostäbchen mit Methanol aus Toluol gefällt, durch Zentrifugieren abgetrennt und in 9,375 ml Hexan redispergiert. Zudem wurde eine weitere Lösung präpariert, indem 0,2 g KOH wie auch 2,78 mmol der Mercaptocarboxylsäure in 9,375 mL Methanol gelöst wurden. Im Anschluss wurden die beiden Lösungen zusammengegeben und über Nacht geschüttelt. Am nächsten Tag erfolgte das Entfernen der farblosen Hexanphase von der methanolischen Lösung, die die ausgefallenen CdSe@CdS-Nanostäbchen umfasste. Daraufhin wurden die CdSe@CdS-Nanostäbchen durch Zentrifugieren isoliert und in 2 mL einer wässrigen KOH-Lösung ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) redispergiert. Als letzter Schritt wurde die kolloidale Lösung mit 0,5 mL Chloroform ausgeschüttelt und der in der Chloroformphase ausgefallene Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Am Ende konnte ein klares wässriges Kolloid der CdSe@CdS-Nanostäbchen erhalten werden.

5.3.10 Phasentransfer der CdSe@CdS-Nanoplättchen mit Mercaptoundecansäure

Zunächst wurden 0,03 g MUS sowie 0,05 g KOH in 4 mL Methanol gelöst. Anschließend wurde diese Lösung mit 4 mL der in Hexan dispergierten CdSe@CdS-Nanoplättchen vermengt.^[138] Nachdem das Gemisch über Nacht geschüttelt worden war, erfolgte das Entfernen der farblosen Hexanphase. Die methanolische Phase, die die CdSe@CdS-Nanoplättchen enthielt, wurde demgegenüber zentrifugiert und schließlich vom Feststoff abdekantiert. Am Ende wurden die isolierten CdSe@CdS-Nanoplättchen in einer wässrigen KOH-Lösung ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) redispergiert.

5.3.11 Phasentransfer der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mit 2-(Dimethylamino)ethanthiol

Der Phasentransfer mit 2-(Dimethylamino)ethanthiol (DMAET) erfolgte gemäß einer Vorschrift von Wuister *et al.*^[167] Hierzu wurden zuerst die kolloidalen quasisphärischen wie auch stäbchenförmigen CdSe@CdS-Nanoheteropartikel mit Methanol aus Toluol gefällt, durch Zentrifugieren isoliert und in 5 mL Chloroform redispergiert. Weiterhin wurde eine Lösung aus 2-(Dimethylamino)ethanthiolhydrochlorid in Methanol mit einer Konzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt. Die in Chloroform dispergierten Nanoheterostrukturen wurden portionsweise mit dieser methanolischen DAMET-Lösung versetzt, bis ihre Abscheidung aus der Lösung (Trübung) zu erkennen war. Daraufhin wurde das Gemisch zusätzlich mit 2 mL bis 3 mL dest. Wasser überschichtet. Hierbei wies ein Ansammeln des Präzipitats an der Phasengrenze auf einen unvollständigen Ligandenaustausch hin. Allerdings war eine nachträgliche Zugabe der DMAET-Lösung möglich. Nach dem Schütteln des Gemisches für mindestens

2 h wurde die farblose organische Phase entfernt und die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen enthaltende Phase zentrifugiert. Die isolierten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen wurden zum Schluss in dest. Wasser oder in einer leicht sauren wässrigen Lösung (HCl, pH \approx 5) redispergiert.

5.3.12 Funktionalisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit amin- und thiolhaltigen Silanen

Entsprechend der Literatur wurden für die Funktionalisierung (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan (APTMS) sowie (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS) eingesetzt.^[80] Zunächst wurde 1 mL der wässrigen kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel unter Verwendung eines Zentrifugenfilters (30 kDa) viermal mit Ethanol zentrifugiert und schließlich in 1 mL Ethanol redispergiert. Für die Silanisierung wurden 150 μ L dieser Nanoheteropartikel mit 3 mL Ethanol verdünnt und zusätzlich mit 100 μ L APTMS bzw. MPTMS versetzt (insgesamt drei Ansätze). Die Funktionalisierung wurde für 24 h bei 60 °C ausgeführt. Darüber hinaus wurde die Behandlung mit MPTMS über denselben Zeitraum auch bei Raumtemperatur (RT) vollzogen. Zum Aufreinigen wurden die Reaktionslösungen für 30 min bei 3421 g zentrifugiert. Die vorsichtig abgetrennten Nanoheteropartikel wurden in 1 ml Ethanol redispergiert und erneut, wie eben beschrieben, aufgereinigt. Insgesamt wurde der Waschschrift mit Ethanol zweimal durchgeführt. Am Ende erfolgte das Redispergieren der Silber@Silica-Nanoheteropartikel in Tetrahydrofuran.

5.3.13 Hydrophobisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel

Die Vorgehensweisen basierten auf Vorschriften aus der Dissertation von Frau Dr. Heemeier und wurden anhand der Silane Chlorotrimethylsilan (CTMS) sowie Phenyltrimethoxysilan (PTMS) untersucht.^[168] Als Erstes wurde die wässrige Phase der kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel durch Ethanol ersetzt. Hierfür wurden 300 μ L des Kolloids zentrifugiert und die abgetrennten Nanopartikel in 600 μ L Ethanol redispergiert. Nachdem dieser Vorgang fünfmal wiederholt worden war, wurden die Silber@Silica-Nanoheteropartikel schließlich in 300 μ L Ethanol aufgenommen und mit 4 mL Toluol verdünnt. Um die Nanoheteropartikel in Toluol zu dispergieren, wurde die Lösung nachträglich mit einem Ultraschallbad behandelt. Insgesamt wurden pro eingesetzten Silan vier Versuchsansätze durchgeführt, die in Tab. 5.3 zusammengefasst sind. Grundsätzlich wurden die Silber@Silica-Nanoheteropartikel zum einen über Nacht (ca. 15 h) bei Raumtemperatur mit entweder 1 μ L oder 10 μ L des Silans behandelt. Zum anderen erfolgte die Reaktion bei einer erhöhten Temperatur: Zunächst wurden die Silber@Silica-Nanoheteropartikel in einem Ölbad auf 70 °C erwärmt und

mit analogen Mengen des Silans versetzt. Nach 10 min wurde die Temperierung abgestellt und die Reaktionslösung für weitere 110 min im Ölbad gerührt. Im Falle des PTMS wurden zuvor neben dem Silan zusätzlich 15 μL 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zur Reaktionslösung hinzugefügt. Die Silber@Silica-Nanoheteropartikel wurden anschließend drei- bis viermal mit 4 mL Ethanol durch Zentrifugieren aufgereinigt und am Ende in Toluol redispersiert.

Tab. 5.3. Genutzte Reaktionsparameter zur Hydrophobisierung der hydrophilen Silber@Silica-Nanoheteropartikel.

Silan	Zugabevolumen / μL	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer / h
CTMS	1	RT	ca. 15
		70 °C (10 min)	2
	10	RT	ca. 15
		70 °C (10 min)	2
PTMS	1	RT	ca. 15
		70 °C (10 min)	2
	10	RT	ca. 15
		70 °C (10 min)	2

5.3.14 Bildung der makroskopischen Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen

Die Durchführung entsprach der Vorschrift von Freytag *et al.*^[63] Zu Beginn wurden Glassubstrate (Kalk-Natron-Glas, MENZEL) mittels Piranhasäure ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 5$) gereinigt und für den späteren Gebrauch in einer wässrigen NaOH-Lösung (5 mol L^{-1}) gelagert. Weiterhin wurden die wässrigen kolloidalen Silber-Nanostrukturen über einen Zentrifugenfilter (10 kDa) gereinigt und aufkonzentriert, sodass ihr Volumenanteil in der Lösung ca. 0,3 % betrug. Anschließend wurden die Silber-Nanostrukturen mithilfe der Doctor-Blade-Technik auf die gereinigten Glassubstrate, die zuvor zum Entfernen der NaOH mit dest. Wasser gespült worden waren, aufgetragen. Die Proben wurden danach sofort zum Einfrieren in flüssigen Stickstoff getaucht und mit einem Gefriertrockner (Typ: Alpha 1-2LD plus, CHRIST) bei 0,025 mbar für mindestens 4 h getrocknet.

5.3.15 Herstellung der Silber@Silica-Filme

Für die Darstellung wurden die wässrigen kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel auf Glassubstrate (Kalk-Natron-Glas, MENZEL), die mit APTMS

funktionalisiert waren, immobilisiert. Zuerst wurden die Glassubstrate gereinigt, indem sie für ca. 10 min mit Piranhasäure und anschließend für 2 h mit einer wässrigen NaOH-Lösung (5 mol L^{-1}) behandelt wurden.^[169] Anschließend wurden die Gläser gründlich mit dest. Wasser gespült, um anhaftendes NaOH zu entfernen. Gegebenenfalls wurden die Gläser bis zur Funktionalisierung mit APTMS im Trockenofen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Funktionalisierung erfolgte in Toluol,^[169, 170] indem die mit einem Filmlater fixierten Glassubstrate in dieses Lösungsmittel vollständig eingetaucht wurden. Danach wurde das Toluol auf etwa $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und mit 0,6 mL APTMS versetzt. Nach 2 h wurden die Glassubstrate gründlich mit dest. Wasser gespült, mittels Luftdruck getrocknet und schließlich über Nacht bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenofen gelagert.

Für die Immobilisierung wurden die kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel zunächst in einer 3-mL-Einmalküvette verdünnt. Diesbezüglich wurden 2 mL dest. Wasser mit ca. $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ nmol}$ der Silber@Silica-Nanoheteropartikel vermischt, sodass die Partikelkonzentration ca. $0,07 \text{ nmol L}^{-1}$ betrug. In diese Lösung wurde ein mit APTMS funktionalisiertes Glassubstrat ($\approx 6 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$) für drei Tage eingetaucht. Danach wurde das Glassubstrat mit den immobilisierten Nanoheteropartikeln nacheinander vorsichtig unter Zuhilfenahme einer Pipette mit dest. Wasser sowie Isopropanol gespült. Am Ende erfolgte das Trocknen mit Luftdruck. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Silber@Silica-Nanoheteropartikel zudem von einer Seite des Glassubstrates entfernt.

5.3.16 Adsorption hydrophiler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an kolloidalen Silber@Silica-Nanoheteropartikel

Bei dieser Vorgehensweise sollte die Anbindung über eine elektrostatische Anbindung erzielt werden. Da das Silica ein negatives Zetapotential aufwies, wurden zur Anbindung DMAET-stabilisierte CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen verwendet. In Anlehnung an Ma *et al.* wurden $2 \cdot 10^{-5} \text{ nmol}$ der Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit $10^{-5} \text{ } \mu\text{mol}$ der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen in 2,94 mL dest. Wasser dispergiert.^[81] Das Gesamtvolumen betrug hierbei 3,021 mL, sodass sich Partikelkonzentrationen von etwa $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ nmol L}^{-1}$ (Silber@Silica) bzw. $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (CdSe@CdS) ergaben. Nachdem sich ein Niederschlag ausgebildet hatte, wurden die Proben zentrifugiert und die isolierten Niederschläge wieder mit dest. Wasser versetzt.

5.3.17 Kopplung hydrophiler CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an Silber@Silica-Filme

Für die die Anbindung DMAET-stabilerter CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen an die immobilisierten Silber@Silica-Nanoheteropartikel wurden zwei Ansätze verfolgt.

Im ersten Ansatz wurden 10^{-4} μmol der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mit 2 mL dest. Wasser in einer 3-mL-Einmalküvette verdünnt. Hierdurch lag eine Partikelkonzentration von $4,7 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ vor. Anschließend wurden die Silber@Silica-Filme in diese Lösung über Nacht (ca. 15 h) eingetaucht. Die Proben wurden danach vorsichtig unter Zuhilfenahme einer Pipette mit Isopropanol gespült und mittels Luftdruck getrocknet. Am Ende wurden die CdSe@CdS-Nanoheteropartikel auf der Seite, an der sich keine Silber@Silica-Nanoheteropartikel befanden, entfernt.

Für den zweiten Versuchsansatz wurden die kolloidalen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mit dest. Wasser verdünnt. Hierbei wurde eine Partikelkonzentration von $0,2$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ eingestellt. Im Anschluss wurden wenige Mikroliter (< 50 μL) der Lösung auf die Silber@Silica-Filme über eine Pipette aufgetragen. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurden die Glassubstrate mit wenig Isopropanol gewaschen und mittels Luftdruck getrocknet.

5.3.18 Aufbringen hydrophober CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen auf Silber@Silica-Filme

Zu Beginn wurden die Silber@Silica-Filme mit PTMS behandelt. Hierfür wurden 2,5 mL Toluol mit 15 μL DBU sowie 20 μL PTMS in einem 3-mL-Schnappdeckelglas versetzt. Anschließend wurde der Silber@Silica-Film in die PTMS-Lösung eingetaucht und das Gefäß über Nacht (ca. 15 h) vorsichtig geschüttelt. Am nächsten Tag wurden die Silber@Silica-Filme unter Zuhilfenahme einer Pipette vorsichtig mit Isopropanol gespült und mittels Luftdruck getrocknet. Des Weiteren wurden die kolloidalen hydrophoben CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen mit Toluol verdünnt. Hierbei wurde eine Partikelkonzentration von $2,8 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ eingestellt. Danach wurden wenige Mikroliter (< 30 μL) dieser Lösung auf die mit PTMS behandelten Silber@Silica-Filme aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erfolgten die Messungen zur Fluoreszenzverstärkung.

Kapitel 6: Anhang

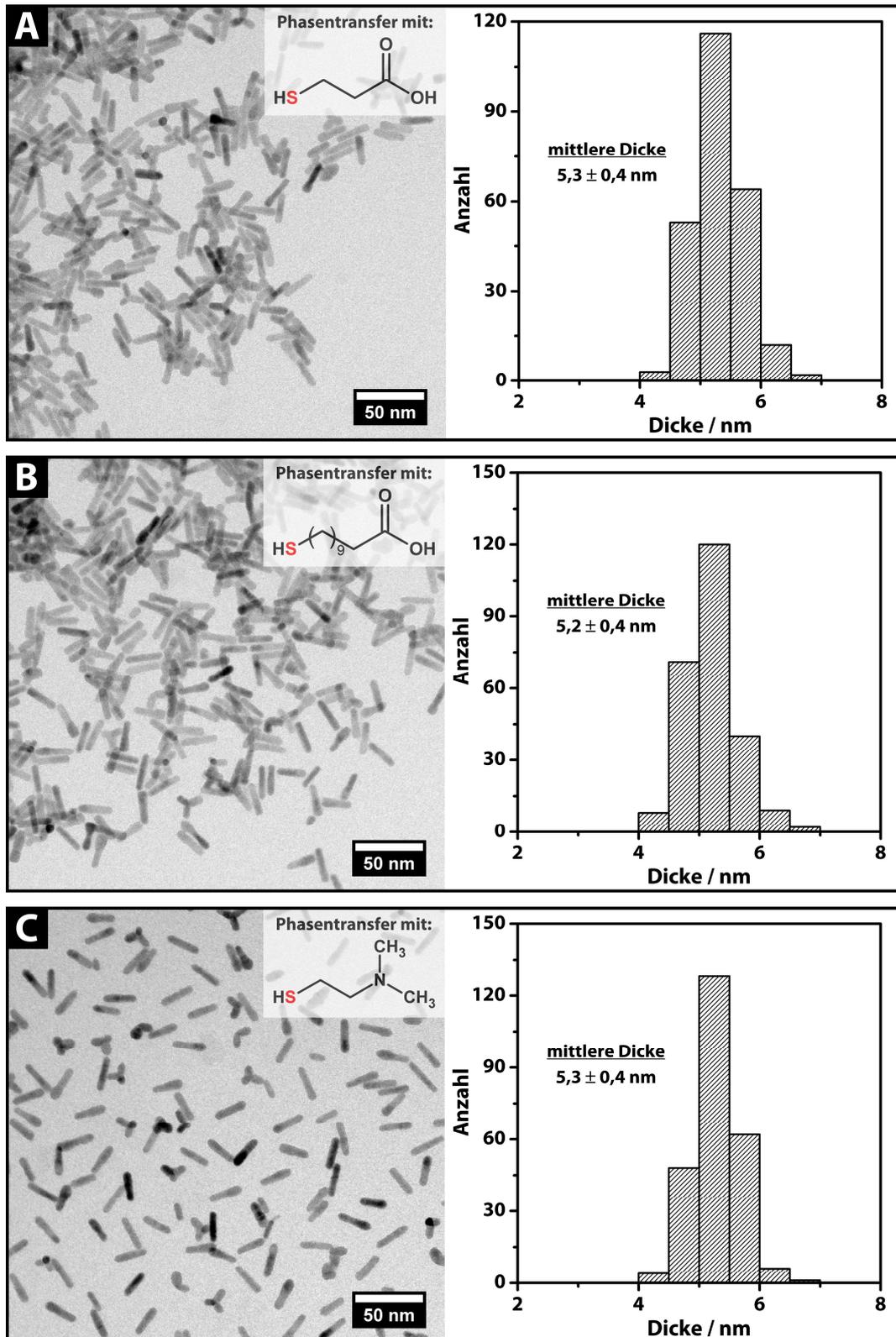


Abb. 6.1. TEM-Aufnahmen sowie Größenverteilung des Durchmessers der CdSe@CdS-Nanostäbchen nach dem Phasentransfer mit MPS (A), MUS (B) und DMAET (C).

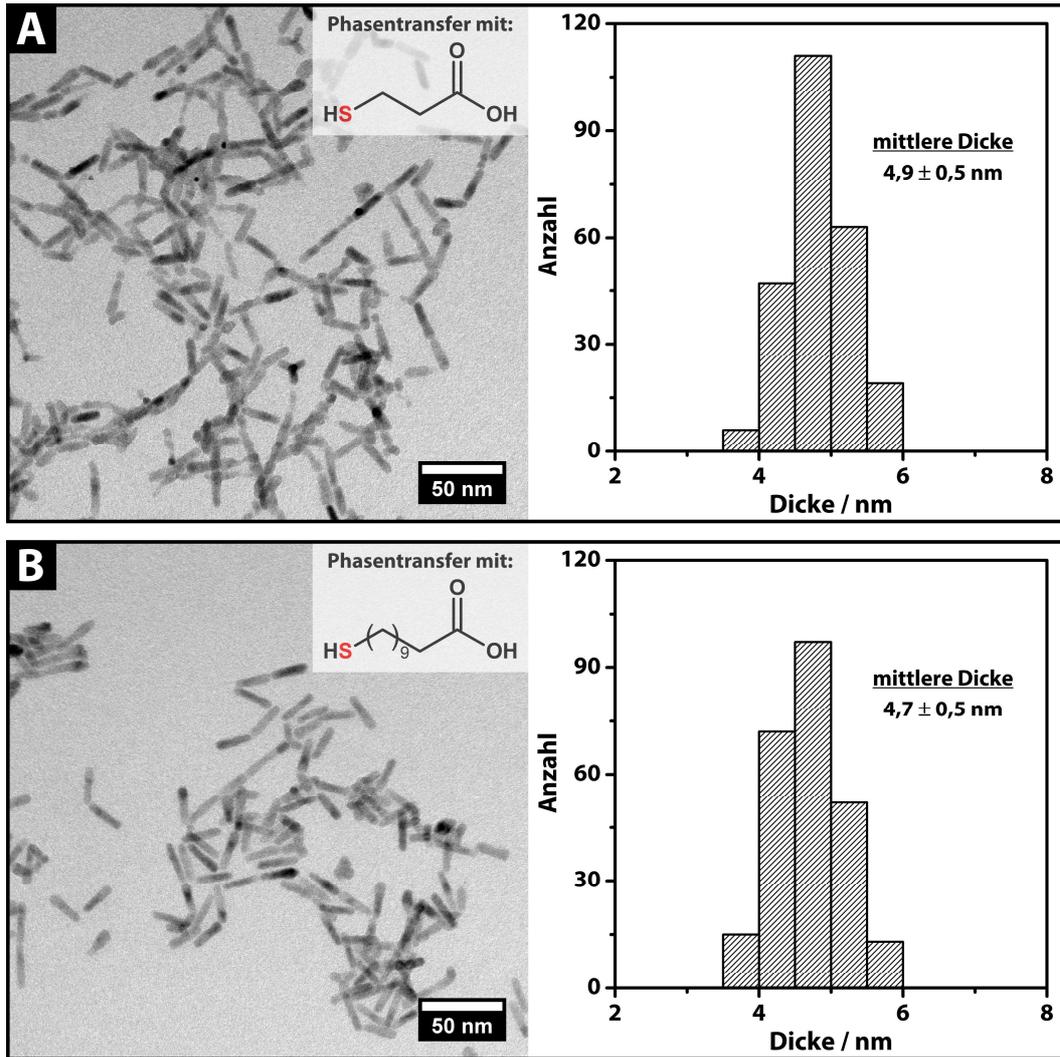


Abb. 6.2. TEM-Aufnahmen sowie Größenverteilung des Durchmessers der segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen nach dem Phasentransfer mit MPS (A) und MUS (B).

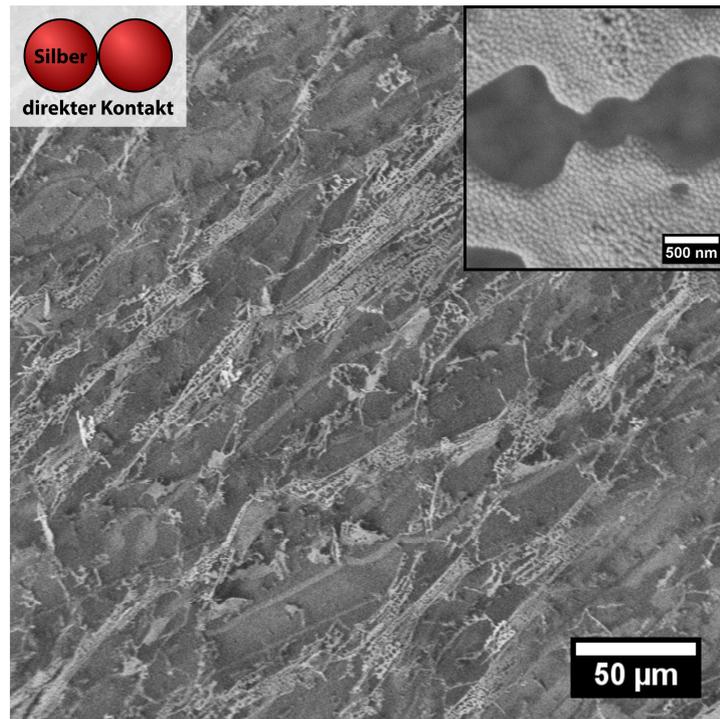


Abb. 6.3. REM-Aufnahme des makroskopischen Netzwerkes, das aus der Lyophilisierung der reinen Silber-Nanopartikel hervorgeht. Die Nahaufnahme (Nebenbild) zeigt, dass sich die blattartigen Strukturen aus den Nanopartikeln zusammensetzen.

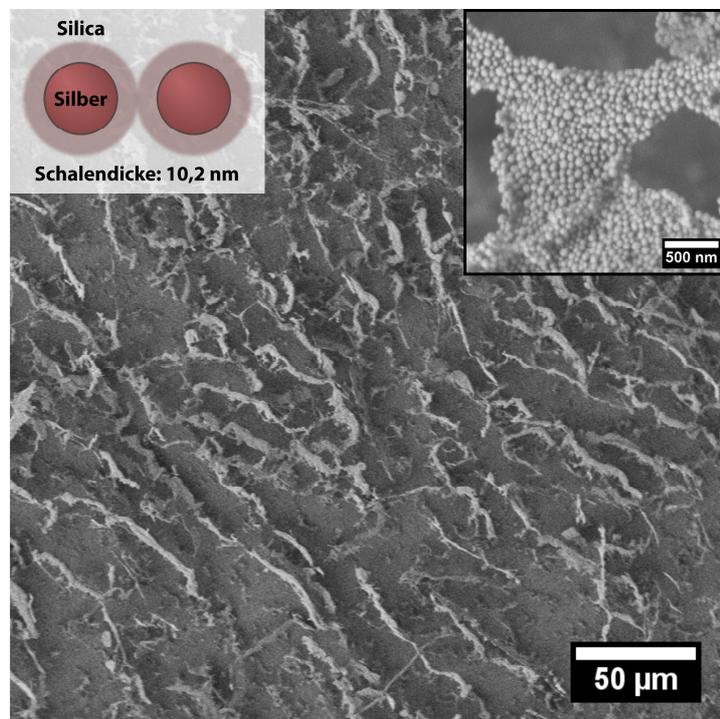


Abb. 6.4. REM-Aufnahme des makroskopischen Netzwerkes, das aus der Lyophilisierung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit einer Schalendicke von 10,2 nm resultiert. Das Nebenbild zeigt einen Ausschnitt der blattartigen Struktur in Nahaufnahme.

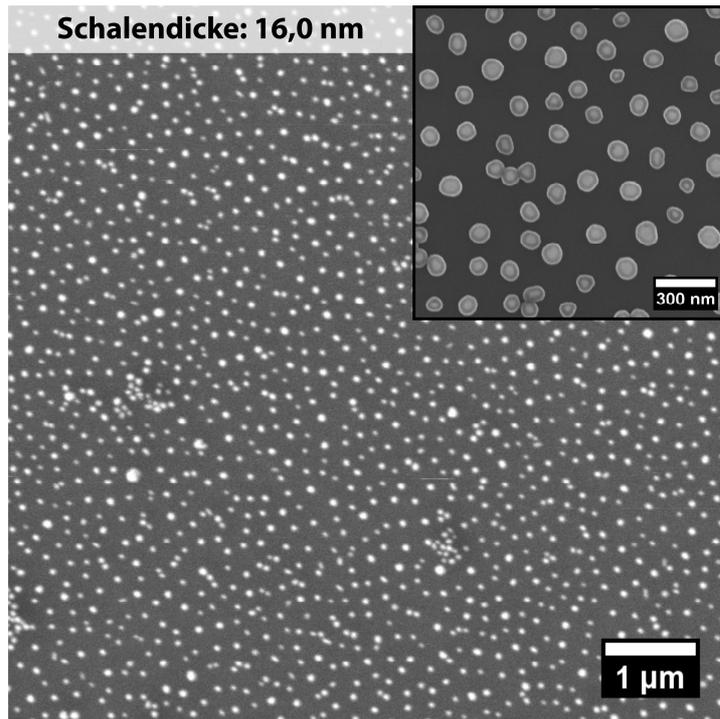


Abb. 6.5. REM-Aufnahmen immobilisierter Silber@Silica-Nanoheteropartikel mit einer Schalendicke von 16 nm. Das verwendete Glassubstrat ist vor der Adsorption mit APTMS funktionalisiert worden. Der resultierende Film besteht aus einer Monolage voneinander separierter Nanoheteropartikel.

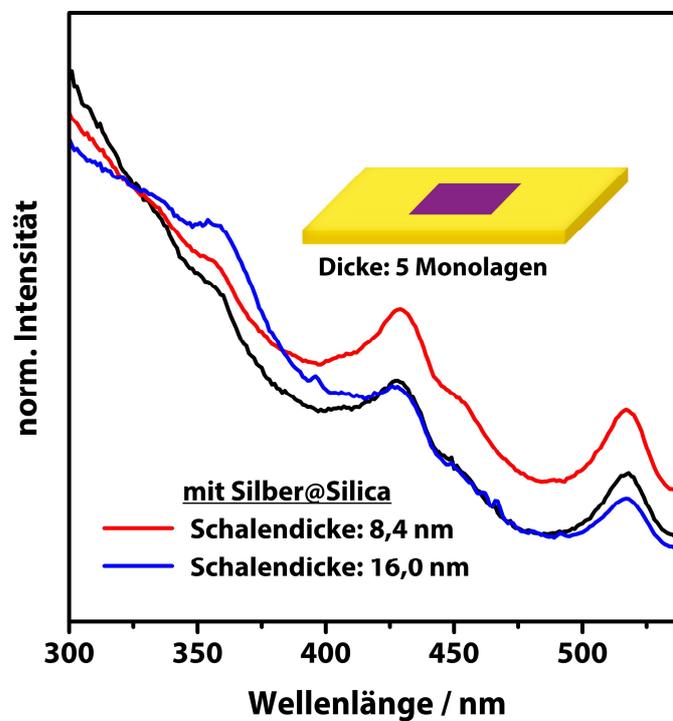


Abb. 6.6. Fluoreszenzanregungsspektren der CdSe@CdS-Nanoplättchen ohne (schwarz) und in Gegenwart von Silber@Silica-Nanoheteropartikeln (rot, blau).

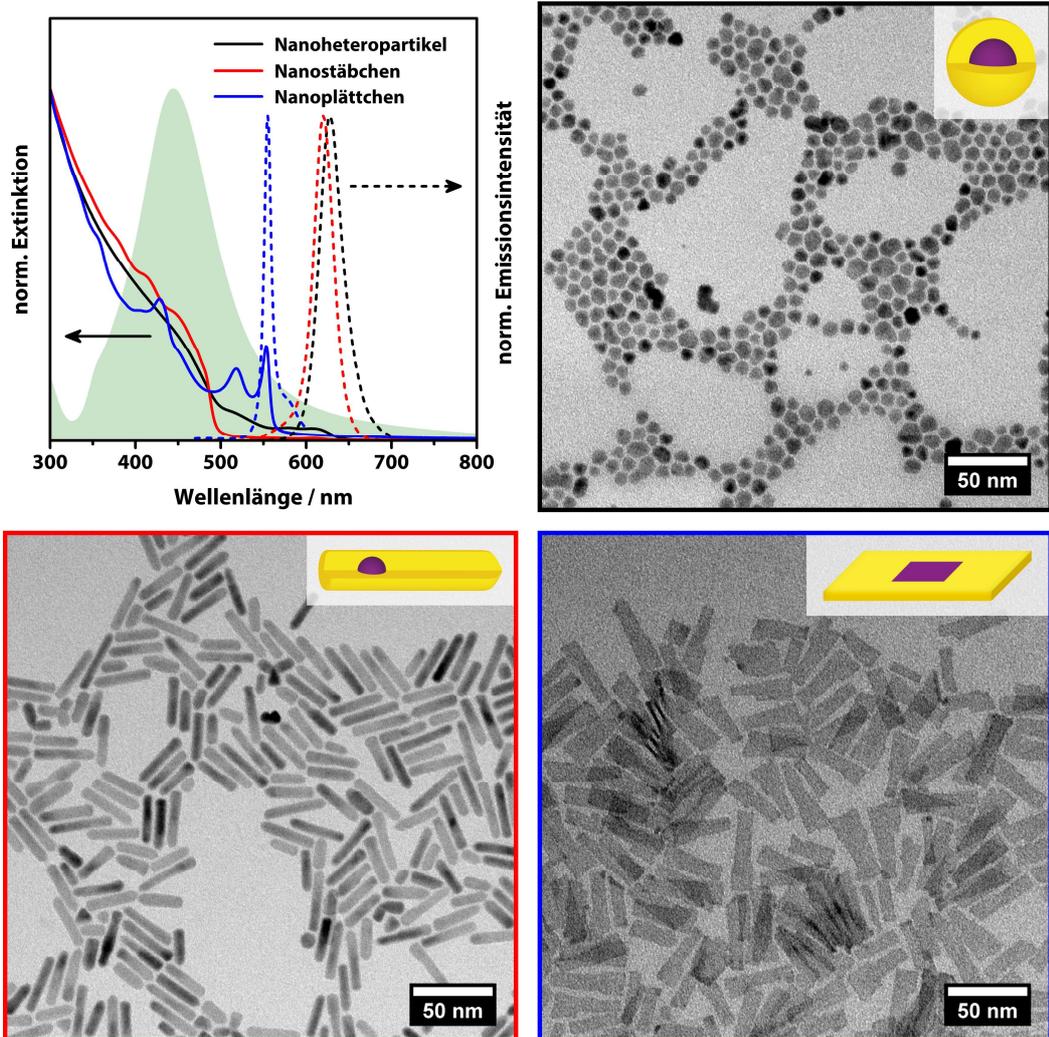


Abb. 6.7. Extinktions- (durchgängige Kurven) sowie Emissionsspektren (gestrichelte Kurven) der in Abschn. 3.4 verwendeten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen. Im Hintergrund ist die spektrale Lage der LOPR der Silber@Silica-Nanoheteropartikel gezeigt. Weitherin sind die dazugehörigen TEM-Aufnahmen der Nanoheterostrukturen dargestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] U. Kreibig und M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995, Vol. 25.
- [2] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857, **147**, 145–181.
- [3] N. F. Maclagan, *British Journal of Experimental Pathology*, 1946, **27**, 369–377.
- [4] C. E. A. Macleod, *The Lancet*, 1912, **179**, 322–323.
- [5] G. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2375.
- [6] J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers und A. P. Alivisatos, *Nature Materials*, 2011, **10**, 361–366.
- [7] N. K. Grady, N. J. Halas und P. Nordlander, *Chemical Physics Letters*, 2004, **399**, 167–171.
- [8] J. J. Mock, D. R. Smith und S. Schultz, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 485–491.
- [9] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz und S. Schultz, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 6755–6759.
- [10] C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 3806–3819.
- [11] N. G. Bastús, F. Merkoçi, J. Piella und V. Puntes, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 2836–2846.
- [12] S. V. Zhukovsky, O. Kidwai und J. E. Sipe, *Optics Express*, 2013, **21**, 14982–14987.
- [13] P. Zacharias, *Z. Phys. A - Particles and Fields*, 1972, **256**, 92–96.
- [14] S. A. Maier, S. R. Andrews, L. Martín-Moreno und F. J. García-Vidal, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 176805.
- [15] D. K. Gramotnev und S. I. Bozhevolnyi, *Nature Photonics*, 2010, **4**, 83.
- [16] W. L. Barnes, A. Dereux und T. W. Ebbesen, *Nature*, 2003, **424**, 824–830.
- [17] W. Gao, G. Shi, Z. Jin, J. Shu, Q. Zhang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, J. Kono und Q. Xu, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 3698–3702.
- [18] C. L. Haynes und R. P. van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 5599–5611.
- [19] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes und R. P. van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 10549–10556.
- [20] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow und H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9111–9117.

- [21] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow und H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 5114–5120.
- [22] T. K. Sau und A. L. Rogach, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1781–1804.
- [23] Y. Sun und Y. Xia, *Science*, 2002, **298**, 2176–2179.
- [24] R. Xu, T. Xie, Y. Zhao und Y. Li, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 1904–1911.
- [25] Y. Yang, S. Matsubara, L. Xiong, T. Hayakawa und M. Nogami, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 9095–9104.
- [26] N. R. Jana, L. Gearheart und C. J. Murphy, *Chem. Commun.*, 2001, 617–618.
- [27] I. Pastoriza-Santos und L. M. Liz-Marzán, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 903–905.
- [28] N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler und S. Barcikowski, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 445603.
- [29] J. Zhang, M. Chaker und D. Ma, *Journal of colloid and interface Science*, 2017, **489**, 138–149.
- [30] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao und R. P. van Duyne, *Nature Materials*, 2008, **7**, 442–453.
- [31] M. Mesch, B. Metzger, M. Hentschel und H. Giessen, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 3155–3159.
- [32] I. H. El-Sayed, X. Huang und M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 829–834.
- [33] A. P. Kulkarni, K. M. Noone, K. Munechika, S. R. Guyer und D. S. Ginger, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 1501–1505.
- [34] J. Pérez-Juste, I. Pastorza-Santos, L. Liz-Marán und P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, **249**, 1870–1901.
- [35] D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, M. C. Killingsworth, X. Xu und M. B. Cortie, *J. Nanopart. Res.*, 2007, **9**, 1109–1124.
- [36] B. E. Smith, P. B. Roder, X. Zhou und P. J. Pauzauskie, *Nanoscale*, 2015, **7**, 7115–7126.
- [37] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link und P. Nordlander, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3913–3961.
- [38] A. R. Tao, J. Huang und P. Yang, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1662–1673.
- [39] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas und P. Nordlander, *Science*, 2003, **302**, 419–422.
- [40] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li und M. I. Stockman, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 899–903.

- [41] D. W. Brandl, N. A. Mirin und P. Nordlander, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 12302–12310.
- [42] H. Chen, Z. Sun, W. Ni, K. C. Woo, H.-Q. Lin, L. Sun, C. Yan und J. Wang, *Small*, 2009, **5**, 2111–2119.
- [43] A. Cunningham, S. Mühlig, C. Rockstuhl und T. Bürgi, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 17746–17752.
- [44] A. M. Funston, C. Novo, T. J. Davis und P. Mulvaney, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1651–1658.
- [45] S. Sheikholeslami, Y.-w. Jun, P. K. Jain und A. P. Alivisatos, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2655–2660.
- [46] P. K. Jain und M. A. El-Sayed, *Chemical Physics Letters*, 2010, **487**, 153–164.
- [47] A. Cunningham, S. Mühlig, C. Rockstuhl und T. Bürgi, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8955–8960.
- [48] M. Shanthil, R. Thomas, R. S. Swathi und K. George Thomas, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 1459–1464.
- [49] S. J. Barrow, A. M. Funston, X. Wei und P. Mulvaney, *Nano Today*, 2013, **8**, 138–167.
- [50] S. J. Tan, M. J. Campolongo, D. Luo und W. Cheng, *Nature Nanotechnology*, 2011, **6**, 268–276.
- [51] W.-S. Chang, L. S. Slaughter, B. P. Khanal, P. Manna, E. R. Zubarev und S. Link, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1152–1157.
- [52] D. S. Citrin, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 985–989.
- [53] S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard und S. Mann, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2553–2559.
- [54] C.-F. Chen, S.-D. Tzeng, H.-Y. Chen, K.-J. Lin und S. Gwo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 824–826.
- [55] S. A. Maier, P. G. Kik und H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 1714–1716.
- [56] C. Ziegler, A. Wolf, W. Liu, A.-K. Herrmann, N. Gaponik und A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 13200–13221.
- [57] Z. Yi, J. Luo, X. Li, Y. Yi, X. Xu, P. Wu, X. Jiang, W. Wu, Y. Yi und Y. Tang, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 26295–26304.
- [58] Y. Yang, W. Wang, T. Chen und Z.-R. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 21468–21473.

- [59] C. Tian, Y. Deng, D. Zhao und J. Fang, *Adv. Optical Mater.*, 2015, **3**, 404–411.
- [60] S. Basu, S. Pande, S. Jana, S. Bolisetty und T. Pal, *Langmuir*, 2008, **24**, 5562–5568.
- [61] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik und A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9731–9734.
- [62] D. Wen, W. Liu, D. Haubold, C. Zhu, M. Oschatz, M. Holzschuh, A. Wolf, F. Simon, S. Kaskel und A. Eychmüller, *ACS Nano*, 2016, **10**, 2559–2567.
- [63] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens und N. C. Bigall, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 1200–1203.
- [64] T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar und J. Feldmann, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1805–1825.
- [65] X. Ma, H. Tan, T. Kipp und A. Mews, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4166–4174.
- [66] T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li und J. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 191–202.
- [67] L. Novotny und N. van Hulst, *Nature Photonics*, 2011, **5**, 83–90.
- [68] N. S. Abadeer, M. R. Brennan, W. L. Wilson und C. J. Murphy, *ACS Nano*, 2014, **8**, 8392–8406.
- [69] Y. Chen, K. Munechika und D. S. Ginger, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 690–696.
- [70] Y. Chen, K. Munechika, I. Jen-La Plante, A. M. Munro, S. E. Skrabalak, Y. Xia und D. S. Ginger, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 53106.
- [71] S. Jin, E. DeMarco, M. J. Pellin, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht und J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3527–3533.
- [72] J. Aldana, Y. A. Wang und X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8844–8850.
- [73] F. Aldeek, L. Balan, J. Lambert und R. Schneider, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 475401.
- [74] Y.-H. Chan, J. Chen, Q. Liu, S. E. Wark, D. H. Son und J. D. Batteas, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 3671–3678.
- [75] C. Dong, H. Qian, N. Fang und J. Ren, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 11069–11075.
- [76] A. Jaiswal, P. Sanpui, A. Chattopadhyay und S. S. Ghosh, *Plasmonics*, 2011, **6**, 125–132.

-
- [77] Y.-S. Liu, Y. Sun, P. T. Vernier, C.-H. Liang, S. Y. C. Chong und M. A. Gundersen, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 2872–2878.
- [78] M. Noh, T. Kim, H. Lee, C.-K. Kim, S.-W. Joo und K. Lee, *Colloids and Surfaces A*, 2010, **359**, 39–44.
- [79] B. P. Khanal, A. Pandey, L. Li, Q. Lin, W. K. Bae, H. Luo, V. I. Klimov und J. M. Pietryga, *ACS Nano*, 2012, **6**, 3832–3840.
- [80] N. Liu, B. S. Prall und V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15362–15363.
- [81] X. Ma, K. Fletcher, T. Kipp, M. P. Grzelczak, Z. Wang, A. Guerrero-Martínez, I. Pastoriza-Santos, A. Kornowski, L. M. Liz-Marzán und A. Mews, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2466–2471.
- [82] Q. Cui, F. He, L. Li und H. Möhwald, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, **207**, 164–177.
- [83] D. Nepal, L. F. Drummy, S. Biswas, K. Park und R. A. Vaia, *ACS Nano*, 2013, **7**, 9064–9074.
- [84] S. Masuo, H. Naiki, S. Machida und A. Itaya, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 193106.
- [85] K. Munechika, Y. Chen, A. F. Tillack, A. P. Kulkarni, I. Jen-La Plante, A. M. Munro und D. S. Ginger, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2725–2730.
- [86] H. Naiki, S. Masuo, S. Machida und A. Itaya, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23299–23304.
- [87] P. Drude, *Ann. Phys.*, 1900, **306**, 566–613.
- [88] A. Sommerfeld und H. Bethe, *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, Hrsg. A. Smekal, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1933, Seiten: 333–622.
- [89] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, Hoboken, NJ, 8. Aufl., 2005.
- [90] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1983.
- [91] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer US, New York, 2007.
- [92] P. Stoller, V. Jacobsen und V. Sandoghdar, *Optics Letters*, 2006, **31**, 2474.
- [93] X. Liu und M. T. Swihart, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3908–3920.
- [94] M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga und T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 17736–17737.
- [95] D. Dorfs, T. Härtling, K. Miszta, N. C. Bigall, M. R. Kim, A. Genovese, A. Falqui, M. Povia und L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11175–11180.
-

- [96] G. Mie, *Ann. Phys.*, 1908, **330**, 377–445.
- [97] K. A. Willets und R. P. van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, **58**, 267–297.
- [98] D. D. Evanoff und G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 13957–13962.
- [99] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed und M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7238–7248.
- [100] N. G. Bastús, J. Comenge und V. Puntes, *Langmuir*, 2011, **27**, 11098–11105.
- [101] A. S. Kumbhar, M. K. Kinnan und G. Chumanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12444–12445.
- [102] S. Link und M. A. El-Sayed, *International Reviews in Physical Chemistry*, 2000, **19**, 409–453.
- [103] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson und P. Mulvaney, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 77402.
- [104] A. Melikyan und H. Minassian, *Appl. Phys. B*, 2004, **78**, 453–455.
- [105] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 3. Aufl., 1989.
- [106] P. B. Johnson und R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 4370–4379.
- [107] K. L. Shuford, M. A. Ratner und G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 114713.
- [108] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao und G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 668–677.
- [109] B. N. Khlebtsov, V. A. Khanadeev und N. G. Khlebtsov, *Langmuir*, 2008, **24**, 8964–8970.
- [110] G. M. Hale und M. R. Querry, *Applied Optics*, 1973, **12**, 555–563.
- [111] Y. Liu, S. Begin-Colin, B. P. Pichon, C. Leuvrey, D. Ihiawakrim, M. Rastei, G. Schmerber, M. Vomir und J. Y. Bigot, *Nanoscale*, 2014, **6**, 12080–12088.
- [112] S. Yun, S. Hong, J. A. I. Acapulco, H. Y. Jang, S. Ham, K. Lee, S. K. Kim und S. Park, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 6165–6172.
- [113] P. Yang, H. Portalès und M.-P. Pileni, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**.
- [114] J. A. Jenkins, Y. Zhou, S. Thota, X. Tian, X. Zhao, S. Zou und J. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 26276–26283.
- [115] M. B. Ross, C. A. Mirkin und G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 816–830.
- [116] L. Zhao, K. L. Kelly und G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7343–7350.
- [117] S. Zou und G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 12606–12612.
-

- [118] S. Enoch and N. Bonod, *Plasmonics: From Basics to Advanced Topics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012, Vol. 167.
- [119] B. J. Messinger, K. U. von Raben, R. K. Chang und P. W. Barber, *Phys. Rev. B*, 1981, **24**, 649–657.
- [120] C. Deeb, X. Zhou, J. Plain, G. P. Wiederrecht, R. Bachelot, M. Russell und P. K. Jain, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 10669–10676.
- [121] E. Hao und G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 357–366.
- [122] K. Munechika, Y. Chen, A. F. Tillack, A. P. Kulkarni, I. J.-L. Plante, A. M. Munro und D. S. Ginger, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2598–2603.
- [123] N. C. Bigall, W. J. Parak und D. Dorfs, *Nano Today*, 2012, **7**, 282–296.
- [124] J. Zhang, R. Badugu und J. R. Lakowicz, *Plasmonics*, 2008, **3**, 3–11.
- [125] F. Zhang, G. B. Braun, Y. Shi, Y. Zhang, X. Sun, N. O. Reich, D. Zhao und G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2850–2851.
- [126] Y. Sun und Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3892–3901.
- [127] S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V. Formo und Y. Xia, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2077–2081.
- [128] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun und Y. Xia, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1733–1739.
- [129] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof und A. van Blaaderen, *Langmuir*, 2003, **19**, 6693–6700.
- [130] C. Levard, E. M. Hotze, G. V. Lowry und G. E. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 6900–6914.
- [131] J. Goebel, J. B. Joo, M. Dahl und Y. Yin, *Catalysis Today*, 2014, **225**, 90–95.
- [132] D. K. Smith, N. R. Miller und B. A. Korgel, *Langmuir*, 2009, **25**, 9518–9524.
- [133] J. E. Millstone, W. Wei, M. R. Jones, H. Yoo und C. A. Mirkin, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2526–2529.
- [134] C. Gao, J. Vuong, Q. Zhang, Y. Liu und Y. Yin, *Nanoscale*, 2012, **4**, 2875–2878.
- [135] W. R. Algar und U. J. Krull, *Chemphyschem*, 2007, **8**, 561–568.
- [136] A. S. Blum, M. H. Moore und B. R. Ratna, *Langmuir*, 2008, **24**, 9194–9197.
- [137] M. J. Ruedas-Rama, A. Orte, E. A. H. Hall, J. M. Alvarez-Pez und E. M. Talavera, *Chemphyschem*, 2011, **12**, 919–929.
- [138] T. Kodanek, H. M. Banbela, S. Naskar, P. Adel, N. C. Bigall und D. Dorfs, *Nanoscale*, 2015, **7**, 19300–19309.

- [139] L. Carbone, C. Nobile, M. de Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne und L. Manna, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2942–2950.
- [140] P. Adel, A. Wolf, T. Kodanek und D. Dorfs, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 3121–3127.
- [141] J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan und G. Hodes, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1018–1024.
- [142] D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, 1988.
- [143] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich und J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 14628–14637.
- [144] S. F. Wuister, C. de Mello Donegá und A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17393–17397.
- [145] U. Dürig, O. Züger, B. Michel, L. Häussling und H. Ringsdorf, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 1711–1717.
- [146] M. D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria und B. Dubertret, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 207–213.
- [147] C. She, I. Fedin, D. S. Dolzhenkov, A. Demortière, R. D. Schaller, M. Pelton und D. V. Talapin, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 2772–2777.
- [148] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche und B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18591–18598.
- [149] K. W. Shah, T. Sreethawong, S.-H. Liu, S.-Y. Zhang, L. S. Tan und M.-Y. Han, *Nanoscale*, 2014, **6**, 11273–11281.
- [150] T. Kodanek, A. Freytag, A. Schlosser, S. Naskar, T. Härtling, D. Dorfs und N. C. Bigall, *Z. Phys. Chem.*, 2018, Ahead of print.
- [151] X. Gao, R. J. Esteves, T. T. H. Luong, R. Jaini und I. U. Arachchige, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7993–8002.
- [152] H. Zhang, I. Hussain, M. Brust, M. F. Butler, S. P. Rannard und A. I. Cooper, *Nature Materials*, 2005, **4**, 787–793.
- [153] L. Qian und H. Zhang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2011, **86**, 172–184.
- [154] L. Qian, A. Ahmed, A. Foster, S. P. Rannard, A. I. Cooper und H. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5212.

- [155] M. K. Kinnan und G. Chumanov, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7496–7501.
- [156] P. K. Jain, W. Huang und M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2080–2088.
- [157] S. Malynych und G. Chumanov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2896–2898.
- [158] P. Wilhelm und D. Stephan, *Journal of colloid and interface Science*, 2006, **293**, 88–92.
- [159] E. M. Chan, M. A. Marcus, S. Fakra, M. ElNaggar, R. A. Mathies und A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 12210–12215.
- [160] R. D. Robinson, B. Sadtler, D. O. Demchenko, C. K. Erdonmez, L.-W. Wang und A. P. Alivisatos, *Science*, 2007, **317**, 355–358.
- [161] Y. Chaikin, O. Kedem, J. Raz, A. Vaskevich und I. Rubinstein, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 10022–10027.
- [162] K. P. Remya, T. Udayabhaskararao und T. Pradeep, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 26019–26026.
- [163] T. Ung, L. M. Liz-Marzán und P. Mulvaney, *Langmuir*, 1998, **14**, 3740–3748.
- [164] M. L. Brongersma und P. G. Kik, *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2007, Vol. 131.
- [165] M. Cirillo, T. Aubert, R. Gomes, R. van Deun, P. Emplit, A. Biermann, H. Lange, C. Thomsen, E. Brainis und Z. Hens, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 1154–1160.
- [166] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo und X. Peng, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2854–2860.
- [167] S. F. Wuister, I. Swart, F. van Driel, S. G. Hickey und C. de Mello Donegá, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 503–507.
- [168] T. Heemeier, *Dissertation, Biomaterialien für Implantate im Ohrbereich*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2016.
- [169] X. Marschan, *Dissertation, Mikroarray-basierte Detektion von mRNA aus Zellen mittels On-Chip-PCR*, Universität Potsdam, 2005.
- [170] N. K. Kamisetty, S. P. Pack, M. Nonogawa, K. C. Devarayapalli, T. Kodaki und K. Makino, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **386**, 1649–1655.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1.	Lykurgosbecher aus dem 4. Jahrhundert	2
Abb. 2.1.	Schematische Darstellung der LOPR	10
Abb. 2.2.	Schematische Darstellung der Quasistatischen Näherung.....	12
Abb. 2.3.	Einfluss der Partikelgröße auf die plasmonischen Eigenschaften	14
Abb. 2.4.	Schematische Darstellung der Dämpfungsprozesse.....	15
Abb. 2.5.	Einfluss der Partikelform auf die LOPR.....	18
Abb. 2.6.	Nahfeld-Plasmon-Kopplung im Dimer	21
Abb. 3.1.	TEM-Aufnahmen quasisphärischer Silber-Nanopartikel	28
Abb. 3.2.	Optische Eigenschaften quasisphärischer Silber-Nanopartikel.....	29
Abb. 3.3.	Einfluss der Wachstumszeit auf die Schalendicke der Silber@Silica-Nanoheteropartikel.....	31
Abb. 3.4.	Einfluss der TEOS-Menge auf die Schalendicke der Silber@Silica-Nanoheteropartikel.....	32
Abb. 3.5.	Einfluss der Silica-Schalendicke auf die spektrale Lage der LOPR.....	33
Abb. 3.6.	TEM-Aufnahme sowie Extinktionsspektren quasisphärischer Gold-Nanopartikel.....	34
Abb. 3.7.	Aufwuchsversuch einer Silica-Schale um Gold-Nanopartikel	35
Abb. 3.8.	Schematische Darstellung der verwendeten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen	38
Abb. 3.9.	TEM-Aufnahmen der CdSe@CdS-Nanostäbchen und der segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen	40
Abb. 3.10.	Extinktions- und Emissionsspektren der CdSe@CdS-Nanostäbchen sowie der CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen.....	41
Abb. 3.11.	Schematische Darstellung der verwendeten Liganden und deren Anbindung an die CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen.....	42
Abb. 3.12.	TEM-Aufnahme sowie Extinktionsspektren der transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen.....	43
Abb. 3.13.	TEM-Aufnahme sowie Extinktionsspektren der transferierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen	44
Abb. 3.14.	Fluoreszenzeigenschaften der transferierten CdSe@CdS-Nanostäbchen.....	45

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.15. Fluoreszenzeigenschaften der transferierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen.....	48
Abb. 3.16. TEM-Aufnahmen der hydrophoben CdSe@CdS-Nanoplättchen sowie deren struktureller Aufbau.....	50
Abb. 3.17. Optische Eigenschaften der CdSe@CdS-Nanoplättchen vor und nach dem Phasentransfer mit MUS	51
Abb. 3.18. Einfluss der hydrophilen Liganden auf die Struktur der CdSe@CdS-Nanoplättchen	52
Abb. 3.19. Rekombinationskinetik der CdSe@CdS-Nanoplättchen vor und nach dem Phasentransfer mit MUS	53
Abb. 3.20. Zersetzung der Silber-Kerne durch MPTMS sowie APTMS.....	54
Abb. 3.21. Extinktionsspektrum hydrophobisierter Silber@Silica-Nanoheteropartikel.....	55
Abb. 3.22. Aussehen der aus der Lyophilisierung resultierenden makroskopischen Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen.....	59
Abb. 3.23. Auswirkung der Lyophilisierung auf die strukturellen Eigenschaften der Silber@Silica-Netzwerke.....	60
Abb. 3.24. Schematische Darstellung des Lyophilisierungsmechanismus	61
Abb. 3.25. Optische Eigenschaften der makroskopischen Netzwerke aus Silber-Nanostrukturen.....	63
Abb. 3.26. Auswirkung der Nahfeld-Plasmon-Kopplung	65
Abb. 3.27. Zetapotentialverlauf der Silber@Silica-Nanoheteropartikel sowie der DMAET-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen	69
Abb. 3.28. Einfluss von PVP und Silbernitrat auf die Fluoreszenz DMAET-stabilsierter CdSe@CdS-Nanostäbchen.....	70
Abb. 3.29. Aggregationsverhalten zwischen den Silber@Silica-Nanoheteropartikeln und den DMAET-stabilisierten CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen.....	71
Abb. 3.30. Folge der elektrostatischen Anbindung in der kolloidalen Phase.....	72
Abb. 3.31. Anbindung der Silber@Silica-Nanoheteropartikel an eine APTMS-funktionalisierte Glasoberfläche.....	73
Abb. 3.32. Optische Dichte der Silber@Silica-Filme in Abhängigkeit der Adsorptionsdauer	74
Abb. 3.33. Homogenität der Silber@Silica-Filme	75

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.34.	REM-Aufnahmen immobilisierter Silber@Silica-Nanoheteropartikel.....	76
Abb. 3.35.	Vergleich der Silber@Silica-Filme vor und nach dem Eintauchen in die kolloidalen Lösungen der CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen	78
Abb. 3.36.	Fluoreszenzeigenschaften der hydrophilen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen nach dem Tropfengussverfahren.....	79
Abb. 3.37.	Extinktionsspektren der Silber@Silica-Filme vor und nach dem Tropfengussverfahren unter hydrophilen Bedingugn	80
Abb. 3.38.	Extinktionsspektren der Silber@Silica-Filme vor und nach der Silanisierung mit PTMS	81
Abb. 3.39.	Nachweis der plasmonverstärkten Fluoreszenz mithilfe der Fluoreszenzanregungsspektroskopie anhand quasisphärischer CdSe@CdS-Nanoheteropartikel	82
Abb. 3.40.	Einfluss der LOPR auf die Fluoreszenzeigenschaften der quasisphärischen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen in Abhängigkeit der Silica-Schalendicke.....	83
Abb. 3.41.	Einfluss der LOPR auf die Fluoreszenzeigenschaften der CdSe@CdS-Nanostäbchen in Abhängigkeit der Silica-Schalendicke	84
Abb. 3.42.	Einfluss der Partikelgeometrie auf den Abstand zwischen dem CdSe-Kern und dem Silber-Nanokristall.....	86
Abb. 6.1.	TEM-Aufnahmen sowie Größenverteilung der CdSe@CdS-Nanostäbchen nach dem Phasentransfer	111
Abb. 6.2.	TEM-Aufnahmen sowie Größenverteilung der segmentierten CdSe@CdS/ZnS-Nanostäbchen nach dem Phasentransfer	112
Abb. 6.3.	REM-Aufnahmen des aus der Lyophilisierung resultierenden Silber@Silica-Netzwerkes (Schalendicke: 10,2 nm).....	113
Abb. 6.4.	REM-Aufnahmen des aus der Lyophilisierung resultierenden Silber -Netzwerkes	113
Abb. 6.5.	REM-Aufnahmen des Silber@Silica-Films mit einer Schalendicke von 16 nm	114
Abb. 6.6.	Fluoreszenzanregungsspektren der CdSe@CdS-Nanoplättchen ohne und in Gegenwart von Silber@Silica-Nanoheteropartikeln	114
Abb. 6.7.	Optische sowie strukturelle Eigenschaften der in Abschn. 3.4 verwendeten reinen CdSe@CdS-Nanoheterostrukturen.....	115

Danksagung

Zu Beginn bedanke ich mich bei meinem Betreuer Herrn Dr. Dirk Dorfs für das spannende und anspruchsvolle Thema meiner Doktorarbeit. Es war ein steiniger Weg, aber am Ende hat sich die gemeinsame, harte Arbeit ausgezahlt. Insbesondere die konstruktiven und lebhaften Diskussionen mit ihm haben die Arbeit stetig qualitativ vorangetrieben. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro sowie Herrn Prof. Dr. Josef-Christian Buhl für die Übernahme des Korreferats bzw. des Prüfungsvorsitzes. Zuletzt richtet sich mein Dank auch an Frau Prof. Dr. Nadja-Carola Bigall für ihre fachliche Hilfe.

Da man sich nicht allein mit Luft und Liebe ernähren kann, möchte ich mich bei der Hannover School for Nanotechnology für die finanzielle Unterstützung bedanken. Hierbei gilt mein besonderer Dank Dr. Fritz Schulze-Wischeler, Sigrid Guttner sowie Christine Sabisch, die im höchsten Maße an der Organisation und der Umsetzung beteiligt waren. Ohne sie wäre ich wahrscheinlich im Bürokratiedschungel untergegangen.

Zudem möchte ich mich bei den Mitarbeitern des PCI sowie des LNQE für die technische wie auch organisatorische Unterstützung bedanken. Insbesondere sind an dieser Stelle Yvonne Gabbey-Uebe, Kerstin Janze, Frank-Steinbach, Oliver Kerker sowie die gesamte Werkstatt zu nennen. Ohne Euch würde der Laden nicht laufen! Ich hoffe, dass Oliver Kerker vom ganzen Kopfschütteln irgendwann keine Nackenprobleme bekommt.

In den vielen Jahren meines Doktorandendaseins bestand die größte Konfrontation in dem Frust, der sich infolge unzähliger missglückter Versuche aufgebaut hat. Umso dankbarer bin ich für die moralische Unterstützung meiner Arbeitskollegen, die mit der Zeit unersetzliche Freunde geworden sind. Dafür möchte ich mich herzlich bei euch bedanken. Nie werde ich die gemeinsamen Glovebox-Tanztage oder die Entwicklung potenzieller und vielversprechender Start-up-Unternehmen wie des Dodo-Kaminreinigungsservice vergessen. Mit euch hatte ich eine Menge Spaß. Auch die fachliche Unterstützung sowie die entsprechenden Diskussionen mit Dominik Hinrichs, Andreas Wolf, Rasmus Himstedt, Franziska Lübke und Suraj Naskar haben zum erfolgreichen Abschluss meiner Doktorarbeit geführt. In diesem Zusammenhang gilt zusätzlich mein Dank Axel Freytag und Anja Schlosser für ihre Zusammenarbeit bzgl. der makroskopischen Silber-Netzwerke.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich mich weiterhin bei Jan Viktor

Martin, Franziska Lübke mann sowie Dominik Hinrichs bedanken.

Schließlich gehört die größte Dankbarkeit meinen Freunden und meiner Familie, die mich immer motiviert haben. Ohne euch wäre ich nie soweit gekommen. Dafür danke ich insbesondere Jan Viktor Martin, Dominik Hinrichs, Franziska Lübke mann, meiner Mama Susanne, meiner Schwester Inga sowie meinem verstorbenen Papa Norbert.

Für den Fall, dass ich jemanden vergessen haben sollte, ist die letzte Zeile gewidmet:
Ich danke _____ für _____.

Und was ich schon immer einmal am Ende sagen wollte:

„*Ceterum censeo Carthaginem esse delendam*“ (Marcus Porcius Cato, der Ältere)

Lebenslauf

Vor- und Zuname: Torben Kodanek

Geburtsdatum: 8.11.1986

Geburtsort: Delmenhorst

- 03/2013 bis 07/2018 **Promotionsstudium** an der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover im
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Forschungsschwerpunkt: Wechselwirkung plasmonischer
Nanostrukturen
- 10/2010 bis 11/2013 **Masterstudium** an der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Fach: Material- und Nanochemie
Titel der Masterarbeit: Untersuchungen zum Einfluss von
Ag⁺ und Zn²⁺ Dotierung auf die lokalisierte Oberflächen-
plasmonenresonanz von Cu_{2-x}Se-Nanokristallen
- 10/2007 bis 12/2010 **Bachelorstudium** an der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Fach: Chemie
Titel der Bachelorarbeit: Molekulare Schalter mit Eisen-
2,6-Bis(pyrazol)pyridin-Liganden
- 09/2006 bis 09/2007 **Zivildienstleistender** im
St. Josef-Stift Krankenhaus Delmenhorst
- 09/1999 bis 06/2006 **Schulbildung** am
Max-Planck-Gymnasiums in Delmenhorst

Publikationsliste

T. Kodanek, A. Freytag, A. Schlosser, S. Naskar, T. Härtling, D. Dorfs und N. C. Bigall

Titel: Macroscopic Aerogels with Retained Nanoscopic Plasmonic Properties

Erschienen in: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2018, Ahead of print

T. Kodanek, S. Sánchez Paradinas, F. Lübke, D. Dorfs und N. C. Bigall

Buchkapitel: Biocatalysis and Nanotechnology: Fundamentals of Nanotechnology,

Hrsg. Peter Grunwald, Pan Stanford Series on Biocatalysis, 2017, 1. Aufl.

T. Kodanek, H. M. Banbela, S. Naskar, P. Adel, N. C. Bigall und D. Dorfs

Titel: Phase transfer of 1- and 2-dimensional Cd-based nanocrystals

Erschienen in: *Nanoscale*, 2015, 7, 19300–19309

A. Wolf, T. Kodanek und D. Dorfs

Titel: Tuning the LSPR in copper chalcogenide nanoparticles by cation intercalation, cation exchange and metal growth

Erschienen in: *Nanoscale*, 2015, 7, 19519–19527

P. Adel, A. Wolf, T. Kodanek und D. Dorfs

Titel: Segmented CdSe@CdS/ZnS Nanorods Synthesized via a Partial Ion Exchange Sequence

Erschienen in: *Chemistry of Materials*, 2014, 26, 3121–3127

F. Lübke, R. Anselmann, T. Kodanek und N. C. Bigall

Titel: Inkjet Printing of Aqueous Photoluminescent CdSe/CdS Nanorods on Solid Substrates

Erschienen in: *Chemie Ingenieur Technik*, 2017, 89, 807–813

R. Himstedt, P. Rusch, D. Hinrichs, T. Kodanek, J. Lauth, S. Kinge, L. D. A. Siebbeles und D. Dorfs

Titel: Localized Surface Plasmon Resonances of Various Nickel Sulfide Nanostructures and Au–Ni₃S₂ Core–Shell Nanoparticles

Erschienen in: *Chemistry of Materials*, 2017, 29, 7371–7377

A. Wolf, L. Diestel, F. Lübke, T. Kodanek, T. Mohammed, J. Caro und D. Dorfs

Titel: Plasmonic Semiconductor Nanoparticles in a Metal–Organic Framework Structure and Their *in Situ* Cation Exchange

Erschienen in: *Chemistry of Materials*, 2016, **28**, 7511–7518

D. Hinrichs, M. Galchenko, T. Kodanek, S. Naskar, N. C. Bigall und D. Dorfs

Titel: Chloride Ion Mediated Synthesis of Metal/Semiconductor Hybrid Nanomaterials

Erschienen in: *Small*, 2016, **12**, 2588–2594

S. R. Chaudhuri, J. Hartwig, L. Kupracz, T. Kodanek, J. Wegner, und A. Kirschning

Titel: Oxidations of Allylic and Benzylic Alcohols under Inductively-Heated Flow Conditions with Gold-Doped Superparamagnetic Nanostructured Particles as Catalyst and Oxygen as Oxidant

Erschienen in: *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2014, **356**, 3530–3538