

**Experimentelle und theoretische Analyse des
Photolumineszenzverhaltens von
Halbleiternanopartikeln in Gegenwart von
Metallnanopartikeln in kolloidalen Lösungen**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereicht im Fachbereich Biologie und Chemie der
Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Christian Rohner
aus Berlin

Juli 2014

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Prof. Dr. Sabine Schlecht im Zeitraum von Januar 2010 bis Juli 2014 an der Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Sabine Schlecht

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Klar

Danksagung

Mein größter Dank gilt Prof. Dr. Sabine Schlecht für die Betreuung dieser Arbeit, für die Möglichkeit vielen Ideen nachgehen zu können und der großen Unterstützung dabei.

Prof. Dr. Peter Klar danke ich sehr für die Übernahme des Zweitgutachtens, für die Möglichkeit die Photolumineszenzexperimente in den Laboratorien der AG Klar durchzuführen und die hilfreiche Unterstützung und konstruktive Kritik bei der Entwicklung des theoretischen Modells.

Bei Dr. Limei Chen bedanke ich mich für die Hilfe bei der Durchführung der Photolumineszenzexperimente an manchmal späten Abenden.

Mein großer Dank gilt Isabella Tavernaro für die Durchführung des Großteils der UV-Vis-Spektroskopie, der Synthese einiger der CdSe-Nanopartikel, die in dieser Arbeit verwendet wurden und der guten Atmosphäre und Zusammenarbeit im Labor.

Dr. Biswa Nath Ghosh danke ich für die Messung von UV-Vis-Spektren, und für die vielen interessanten und lustigen Konversationen, die es uns ermöglichten unsere englischen Sprachkenntnisse anzuwenden und zu verbessern.

Dr. Christoph Erk danke ich für die Einweisung und gute Tipps am TEM. Außer ihm gilt auch Dr. Meike Roskamp und Dr. Christian Ehm besonderer Dank für die langjährige, sehr lehrreiche fachliche Unterstützung und Freundschaft.

Ich danke außerdem allen anderen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der AG Schlecht für die gute Zusammenarbeit, hilfreiche Diskussionen und lustige gemeinsame Zeiten: Dr. Bernadette Landschreiber, Ekrem Günes, Christian Uhlich, Oliver Falkenbach, Anne Schulze, Friederike Gasiorek, Marcel Nebe, Dr. Dario Gonzalez-Abradelo, Dr. Denis Petri, Dr. Marina Artamonova, Weizhe Meng, Dr. Wolfgang Herrendorf, Hubert Wörner, Michaela Jäkel, Petra Grundmann, Günter Koch und besonders Dr. Michael Serafin, dessen große Erfahrung und jederzeitige Hilfsbereitschaft unzählige kleinere und größere Probleme des täglichen Laboralltags zu bewältigen half.

Meinen Eltern danke ich für ihre uneingeschränkte Unterstützung, ihr Vertrauen und jederzeitige Ermutigung.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	3
Inhaltsverzeichnis	5
1 Einleitung und Motivation	7
2 Einführung in das Arbeitsgebiet.....	9
2.1 Synthese von Edelmetallnanopartikeln (Au, Ag, Cu).....	9
2.2 Synthese von Cadmiumselenidnanopartikeln	18
2.3 Optische Eigenschaften von sphärischen Metallnanopartikeln.....	20
2.4 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln	28
2.5 Photolumineszenzverhalten von Halbleiternanopartikeln in Gegenwart von Metallnanopartikeln.....	32
3 Ergebnisse und Diskussion.....	44
3.1 Synthese und Charakterisierung.....	44
3.1.1 Goldnanopartikel.....	44
3.1.2 Silbernanopartikel	47
3.1.3 Kupfernanopartikel.....	55
3.1.4 Cadmiumselenidnanopartikel.....	67
3.2 Messung der Photolumineszenz von Halbleiternanopartikeln in Gegenwart von Metallnanopartikeln in kolloidaler Lösung.....	72
3.3 Theoretische Behandlung der PL-Phänomene in gemischten Kolloiden von SNP und MNP	83
3.3.1 Simulation der <i>Brown'schen</i> Dynamik kolloidaler Partikelmischungen...	83
3.3.2 Entwicklung einer Modellfunktion zur Erklärung der PL-Messungen..	88
3.3.3 Anwendung der Modellfunktion zur Analyse der Meßreihen	97
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	113
5 Summary	115

6	Experimenteller Teil	117
6.1	Abkürzungen	117
6.2	Synthese	118
6.2.1	Chemikalien	118
6.2.2	Au-Nanopartikel:	119
6.2.3	Ag-Nanopartikel	119
6.2.4	Cu-Nanopartikel	120
6.2.5	CdSe-Nanopartikel	120
6.2.6	Bereitung von NP-Lösungen definierter Konzentration	121
6.2.7	Bereitung der Probenmischungen für die PL-Meßreihen S1-S3	122
6.3	PL-Messungen	123
6.4	Geräte	123
6.5	Simulation der <i>Brown'schen</i> Dynamik	124
7	Literaturverzeichnis	125
8	Anhang	130
8.1	PL-Experiment in Kapillare	130
8.2	Umformung von Gleichung 26 in Gleichung 27	134
8.3	Skript für die Simulation <i>Brown'schen</i> Dynamik	135
	Selbstständigkeitserklärung	140

1 Einleitung und Motivation

Die physikalischen Eigenschaften eines Materials, wie sie im Festkörper zu beobachten sind, erfahren eine gravierende Änderung, wenn das Material in Nanostrukturen zerkleinert vorliegt. Die optischen Eigenschaften von metallischen und halbleitenden Nanostrukturen lassen sich über ihre Größe über breite Bereiche des optischen Spektrums steuern und sind zudem stark von der Zusammensetzung der Oberfläche und Umgebung der Strukturen abhängig. Bei metallischen Nanopartikeln (MNP) ist das Auftreten von lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen, d.h. von kollektiven Schwingungen der Leitungsbandelektronen des Metalls, für die starke Absorption und Streuung des Lichts verantwortlich und zugleich bewirkt die Plasmonenresonanz eine Verstärkung des elektrischen Feldes in der Umgebung der Metallstruktur. In halbleitenden Nanopartikeln (engl.: SNP = *Semiconductor Nanoparticle*) bewirkt die räumliche Begrenzung hauptsächlich eine Quantisierung der elektronischen Zustände von angeregten Elektron-Loch-Paaren und eine damit einhergehende Erhöhung der Energie der optischen Bandlücke des Nanomaterials im Vergleich zum Volumenmaterial. Beide Phänomene für sich sind Gegenstand intensiver Forschung und werden für zahlreiche Anwendungen im Bereich optoelektronischer Instrumente und analytischer Methoden diskutiert oder bereits eingesetzt. Der nächste Entwicklungsschritt ist die Kombination von metallischen und halbleitenden NP, wobei die starken Absorptions- und Feldverstärkungseigenschaften der MNP und die photovoltaischen oder Lumineszenzeigenschaften der SNP in Symbiose vorteilhaft für Anwendungszwecke verknüpft werden sollen. Im Interesse stehen z.B. die Verbesserung der Effizienz von Solarenergietechnologien oder der Biofluoreszenzmikroskopie. Solche Architekturen aus Plasmonen-„Antenne“ und SNP-„Emitter“ sind in einfachen Modellsystemen realisiert. Allerdings sind die Mechanismen der Energieübertragung zwischen MNP und SNP noch nicht vollständig aufgeklärt.

Ziele dieser Arbeit waren daher die Beobachtung von Wechselwirkungen zwischen optisch angeregten SNP und MNP in kolloidalen Lösungen, die sich in

Photolumineszenzexperimenten zeigen sollten und die Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen an Hand eines neu entwickelten theoretischen Modells.

2 Einführung in das Arbeitsgebiet

2.1 Synthese von Edelmetallnanopartikeln (Au, Ag, Cu)

Die Synthese von kolloidalen Edelmetallnanopartikeln wird intensiv seit Anfang der 1990er Jahre untersucht, geht aber bis auf ursprüngliche Arbeiten von *Faraday* (1857) zurück.^[1] Die Methode nach *Turkevich* (1951) und die Methode nach *Brust* und *Schiffrin* (1994) gehören zu den am besten untersuchten Synthesestrategien.^[2,3] Im Allgemeinen wird in lösungsschemischen Ansätzen von Vorläuferverbindungen, in denen das Metall kovalent gebunden ist, löslichen Salzen oder Komplexverbindungen des Metalls ausgegangen, die durch Reduktion zum Metall umgesetzt werden.^[4-6] Das Wachstum der zunächst bei der Reaktion entstehenden Metallkeime wird durch die Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen (im folgenden Passivierungsmittel oder Ligand) kontrolliert und begrenzt. Dabei besetzt das Passivierungsmittel durch Chemisorption oder elektrostatische Wechselwirkung die Partikeloberflächen und bewirkt eine energetische Absättigung und sterische Hinderung gegenüber Reaktionen der Partikel mit der Umgebung.

Um monodisperse (Standardabweichung der Partikelgröße $\sigma \leq 5\%$) und kristalline Nanopartikel zu erhalten, muss die Keimbildungsphase möglichst kurz (*Burst-Nucleation*) und scharf von der Wachstumsphase der Partikel getrennt sein. Das Wachstum der Partikel muss möglichst langsam und kontrollierbar verlaufen.^[7,8] Die Keimbildungsgeschwindigkeit wird durch die Reduktionsgeschwindigkeit der Vorläuferverbindung zum Monomer und durch die Löslichkeit der Metallmonomere bestimmt. Die reine Wachstumsphase ist dadurch gekennzeichnet, dass Monomere des Metalls so langsam nachgeliefert werden, dass keine neuen Keime entstehen, sondern die Monomere nur auf bereits vorhandene Keime/Partikel aufwachsen (Diffusionskontrolle des Wachstums), bzw. dadurch, dass Partikelwachstum rein durch Aggregation oder Ostwaldreifung stattfindet.^[9] Eine hohe Reaktionstemperatur, ein starkes Reduktionsmittel und schwach bindendes bzw. gering konzentriertes

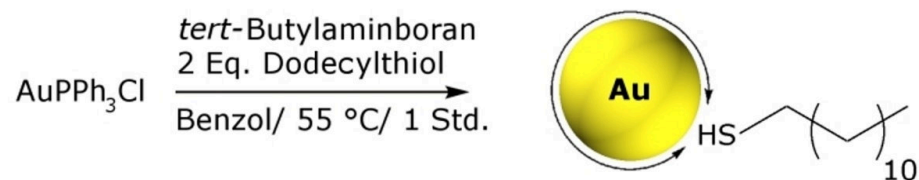
Passivierungsmittel führen zu einer hohen Keimbildungsgeschwindigkeit. Die Art und Konzentration des Passivierungsmittels und die Reaktionstemperatur bestimmen aber auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime. Eine geringe Wachstumsgeschwindigkeit ist bei niedriger Reaktionstemperatur und starkbindendem bzw. hochkonzentriertem Passivierungsmittel zu beobachten. Aus diesem Widerspruch ergibt sich, dass die scharfe Trennung der reinen (schnellen) Keimbildungsphase von der reinen (langsamen) Wachstumsphase eine große synthetische Herausforderung darstellt.

Um Nanopartikel mit möglichst geringer Dispersität zu erhalten müssen daher die Synthesebedingungen für jedes System in Bezug auf Material und der angestrebten Partikelgröße des Produkts optimiert werden. Optimierbare Systemparameter sind dabei: i) Wahl und Konzentration der Vorläuferverbindung, ii) Wahl und Konzentration der (oder des) Passivierungsmittel(s), iii) Wahl des Mediums (Polarität, ein- oder mehrphasig),^[10] iv) Reaktionstemperatur und –dauer. Darüber hinaus ist die sequenzielle Änderung der Systemparameter eine Optimierungsmöglichkeit. Z.B. können das Abkühlen oder Aufheizen des Systems nach der Reduktion und das schrittweise Zufügen von Vorläuferverbindung oder Passivierungsmittel zu einem besseren Produkt führen.

Mittlerweile existiert eine unüberschaubar große Zahl an Publikationen, die die Synthese von Metallnanopartikeln zum Thema haben. Die untersuchten Reduktions- und Passivierungsmittel umfassen dabei mehrere Stoffklassen. Zur Reduktion sind z.B. Hydride,^[11-14] Hydrazin,^[15-17] Polyole,^[18-20] aber auch physikalische Methoden wie solvothermale Zersetzung^[21,22], ultraschallassistierte Reduktion^[23,24] und photochemische Reduktion^[25-27] bekannt. Als Passivierungsmittel werden substituierte langkettige Alkane wie z.B. Thiole,^[10,14,28] Amine^[12,20] oder Carbonsäuren,^[29,30] sowie Polymere,^[16,31] Proteine,^[32,33] Tenside (Mikroemulsionen),^[13,15] in ein- oder mehrphasigen Systemen^[34] beschrieben. Im Folgenden wird für Ligand-koordinierte Nanopartikel die abkürzende Schreibweise „[Bezeichnung der Liganden]-[Summenformel des Kernmaterials][NP]“ verwendet. Die Begriffe „Nanopartikelsuspension“ und „Nanopartikellösung“ werden synonym benutzt.

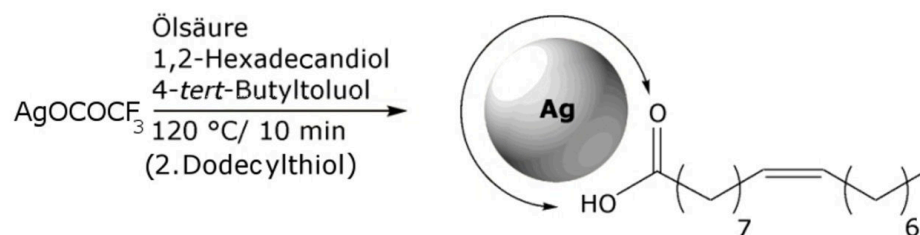
Eine effiziente Synthese von monodispersen Goldnanopartikeln (AuNP) ist in einer Publikation von *Zheng et al.* (2006) beschrieben.^[35] Triphenylphosphingold-(I)-chlorid wird in Benzol in Gegenwart von Dodecanthiol (DT) in der Rolle des stabilisierenden Liganden mit *tert*-Butylaminboran (TBAB) reduziert (Schema 2-1). Dabei ist TBAB ein mittelstarkes Reduktionsmittel. Durch eine Wachstumsphase bei 50-60°C entstehen je nach Wachstumstemperatur ~5 - 6,5 nm große Partikel mit sehr geringer Größendispersität. DT passiviert aufgrund der hohen Affinität der Thiolgruppe zu Gold sehr effizient die Goldoberflächen und begrenzt so das Wachstum und verhindert eine Aggregation der Partikel, was zu einer hohen Stabilität des Produkts führt.

Schema 2-1. Schematische Reaktionsgleichung der Darstellung von DT-AuNP.



Silbernanopartikel (AgNP) können z.B. in einer Heißeinjektionsmethode dargestellt werden.^[22,36-38] Silbertrifluoroacetat wird dabei in Gegenwart von Ölsäure in *tert*-Butyltoluol (TBT) gelöst. Die Lösung wird in eine heiße Lösung von 1,2-Hexadecandiol (HDD) in TBT injiziert. HDD reduziert in der Hitze das Silbersalz, Ölsäure fungiert als stabilisierender Ligand (Schema 2-2). Durch anschließende Injektion von Dodecanthiol kann ein Ligandenaustausch erzeugt werden, der zu einem anschließenden *Digestive-ripening*-Prozess führt. *Digestive ripening* ist ein der *Ostwald*-Reifung umgekehrter Prozess, bei dem kleine Partikel auf Kosten von großen Partikeln wachsen.^[39,40]

Schema 2-2. Schematische Reaktionsgleichung der Darstellung von Ölsäure-AgNP (und DT-AgNP).



Monodisperse Kupfernanopartikel (CuNP) im Größenbereich < 10 nm sind aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit deutlich schwieriger darstellbar als Gold- oder Silbernanopartikel dieses Größenbereichs.^[41] Eine gute Stabilisierung von kolloidalen CuNP (< 10 nm) ist eher im unpolaren Medium zu erwarten. Als vielversprechend für den Korrosionsschutz von Kupfer gelten Alkylthiole.^[42,43] *Kanninen et al.* (2007) konnten zeigen, dass Thiole und langkettige organische Säuren (Ölsäure in großem Überschuss) CuNP besser stabilisieren als z.B. Alkylamine, -phosphine oder -phosphinoxide.^[44] Dazu wurden 3 nm große CuNP mit einer modifizierten *Brust-Schiffrin*-Methode synthetisiert und anschließend ein Ligandenaustausch durchgeführt. Konkret wird bei dieser Methode unter Inertgasatmosphäre in einem zweiphasigen System eine wässrige Kupferchloridlösung mit einer Lösung von Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) und einer Carbonsäure (Capronsäure, Caprylsäure, Laurinsäure, Ölsäure) in Toluol gemischt. Nach Zugabe von Natriumborant (NaBH₄) wird Cu²⁺ zu Cu(0) reduziert. Die Carboxylgruppe der organischen Säure koordiniert die Cu-Keime und ein Phasentransfer des Kupfers von der wässrigen in die organische Phase findet statt. Das TOAB fungiert als Phasentransferreagenz, wobei dessen Rolle nicht abschließend geklärt ist. Nach einer Wachstumsphase werden aus der organischen Phase ~ 3 nm große, alkylstabilisierte CuNP erhalten (Abb. 2-1). Der bei der Synthese eingesetzte Ligand wird anschließend gegen einen anderen (im Überschuss zugesetzten) Liganden ausgetauscht.

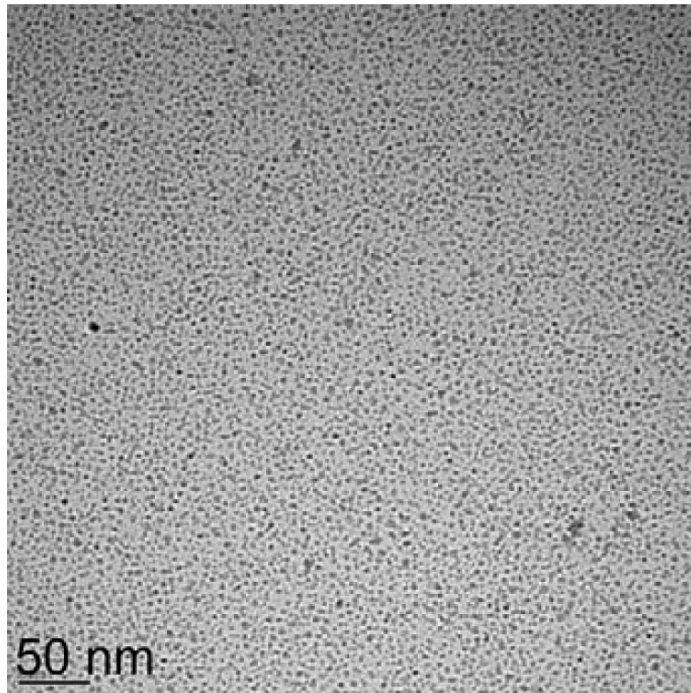


Abb. 2-1. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) -Aufnahme von Laurinsäure-koordinierten CuNP.^[44]

Die Oxidation der CuNP-Oberfläche kann mittels UV-VIS-Spektroskopie verfolgt werden, da das Absorptionsmaximum der Plasmonenresonanz der CuNP (bei $\lambda \approx 560 \text{ nm}$) mit zunehmender Oxidation der Partikeloberflächen eine Rotverschiebung erfährt, dabei abgeschwächt wird und schließlich verschwindet (Abb. 2-2). Aus den Messungen von *Kanninen et al.* zeigt sich, dass nach Kontakt mit Luftsauerstoff eine rapide Abnahme der Absorption im Bereich der Plasmonenresonanz eintritt, wenn Laurinsäure als Ligand verwendet wird. Laurinsäure bewirkt daher eine relativ schlechte Stabilisierung der Kupferoberfläche gegen Oxidation durch Luftsauerstoff. Mit Ausnahme der Alkylthiole (Hexanthiol, DT, Octadecanthiol) und Ölsäure zeigten alle anderen von *Kanninen et al.* untersuchten Liganden (Capronsäure, Caprylsäure, perfluorierte Laurinsäure, Trioctylphosphin (TOP), Triphenylphosphin, Trioctylphosphinoxid (TOPO), Didodecylamin, Trioctylaluminium) keine bessere Stabilisierung der CuNP als Laurinsäure.

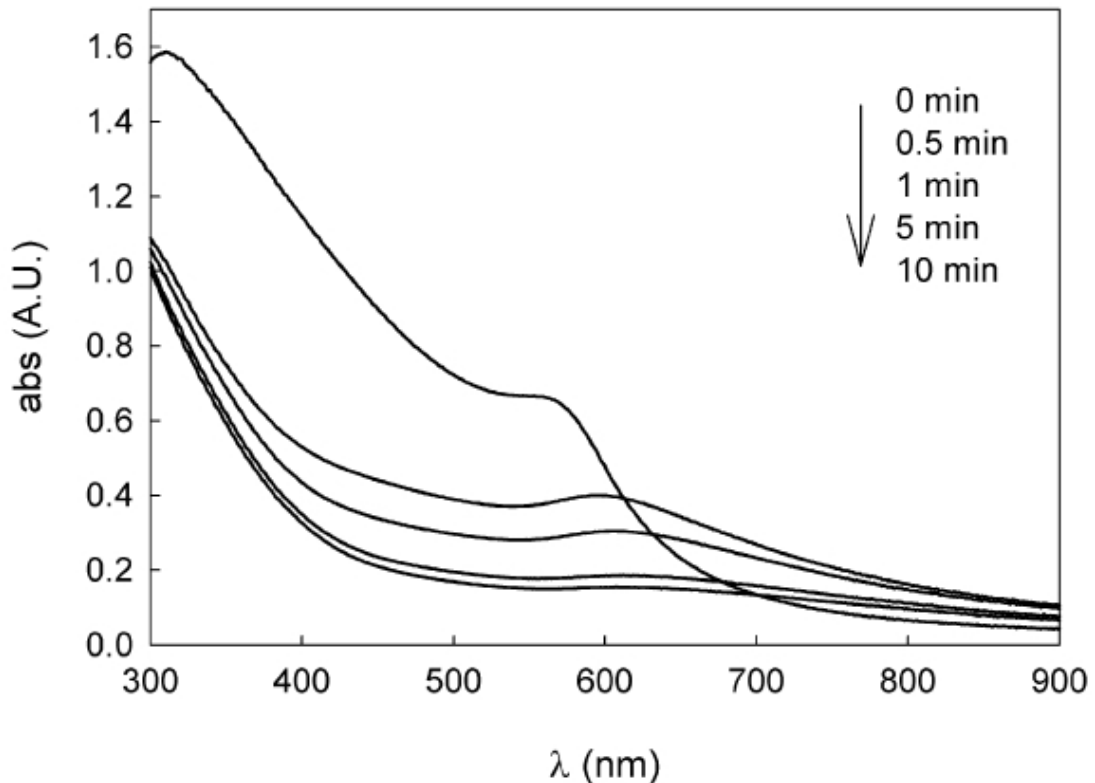


Abb. 2-2. UV-VIS-Spektren von Laurinsäure-kordinierten CuNP zu verschiedenen Zeitpunkten nachdem die Proben der Luft ausgesetzt wurden.^[44]

Die untersuchten Alkylthiole zeigten mit zunehmender Länge der Alkylkette eine verbesserte Stabilisierung, die unabhängig von einer Erhöhung des Ligand-Metall-Verhältnisses über das Verhältnis von 1:1 ist. Im Gegensatz dazu zeigte Ölsäure eine starke Abhängigkeit der Stabilisierung vom eingesetzten Ligandüberschuss. Bei einem hohen Ligand-Metall-Verhältnis bewirkte Ölsäure aber eine bessere Stabilisierung der CuNP als die untersuchten Alkylthiole (Abb. 2-3). *Kanninen et al.* schließen aus ihren Ergebnissen, dass die Stabilisierung von CuNP gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff mit der Länge der Alkylkette steigt. Die hohe Affinität der Thiole zur Kupferoberfläche bewirkt bereits bei einem Ligand-Metall-Verhältnis von 1:1 eine vollständige Verdrängung der Laurinsäure von der CuNP-Oberfläche, während Ölsäure erst im Überschuss zu einer Verdrängung der Laurinsäure führt. Dass Ölsäure in großem Überschuss die beste Stabilisierung bewirkt, erklären die Autoren mit der ungesättigten Struktur der Ölsäure.

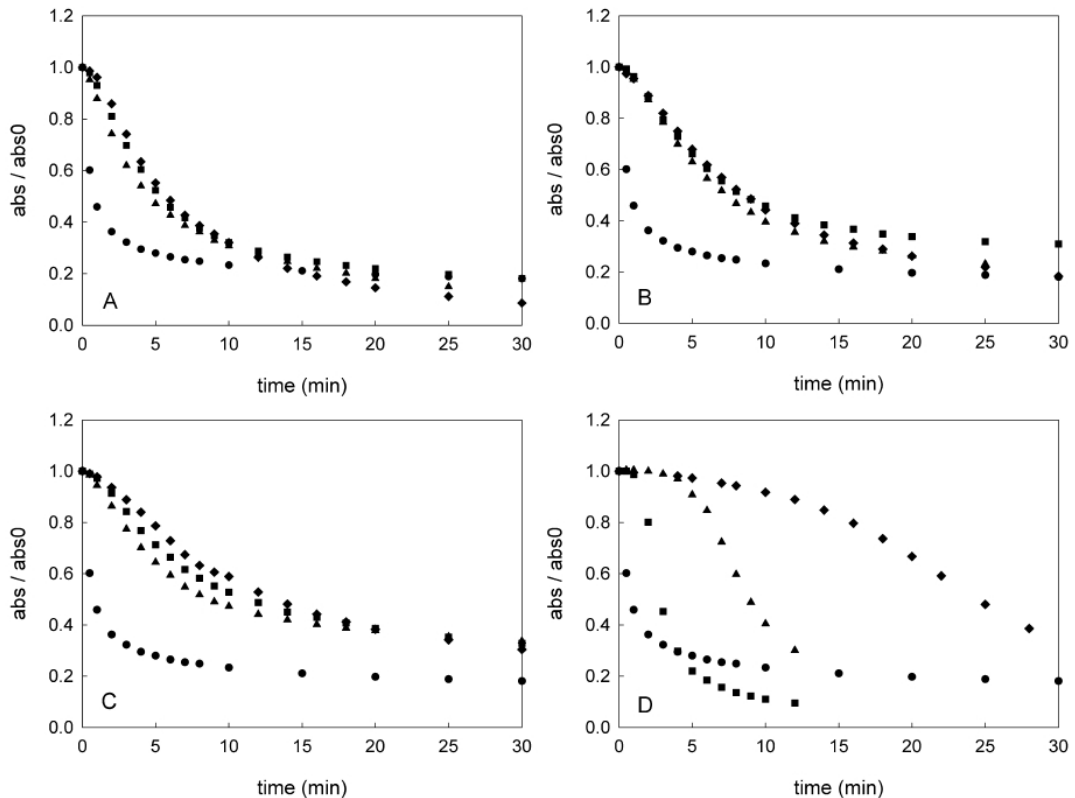


Abb. 2-3. Zeitliche Entwicklung der Absorption am Maximum der Plasmonenresonanz von CuNP für unterschiedlichen Liganden und Ligandüberschüsse nachdem die Proben dem Luftsauerstoff ausgesetzt wurden. Die Liganden sind in (A) Hexanthiol, (B) Dodecanthiol, (C) Octadecanthiol, (D) Ölsäure und Laurinsäure (Punkte in A-D) bei einem Ligand-Metall-Verhältnis von 1/1 (Quadrate), 10/1 (Dreiecke) und 20/1 (Rauten).^[44]

Neben der von *Kanninen et al.* beschriebenen, existieren einige weitere Modifikationen der *Brust-Schiffrin*-Methode zur Darstellung von Thiol-CuNP, die das Arbeiten in einem zweiphasigen (flüssig-flüssig) System unter Einsatz einer Phasentransferreagenz gemeinsam haben (z.B. *Yang et al.*,^[17,45] *Chen et al.*^[14] und *Huang et al.*^[46]). Die Produktpartikel dieser Methoden erstrecken sich je nach Synthesebedingungen über einen breiten Größenbereich und zeigen meist hohe Größendispersität (Abb. 2-4). Bei großen Partikeln (> 30 nm) kann allerdings auch nach dem Aussetzen an Luft noch eine Plasmonenresonanz nachgewiesen werden (Abb. 2-5).

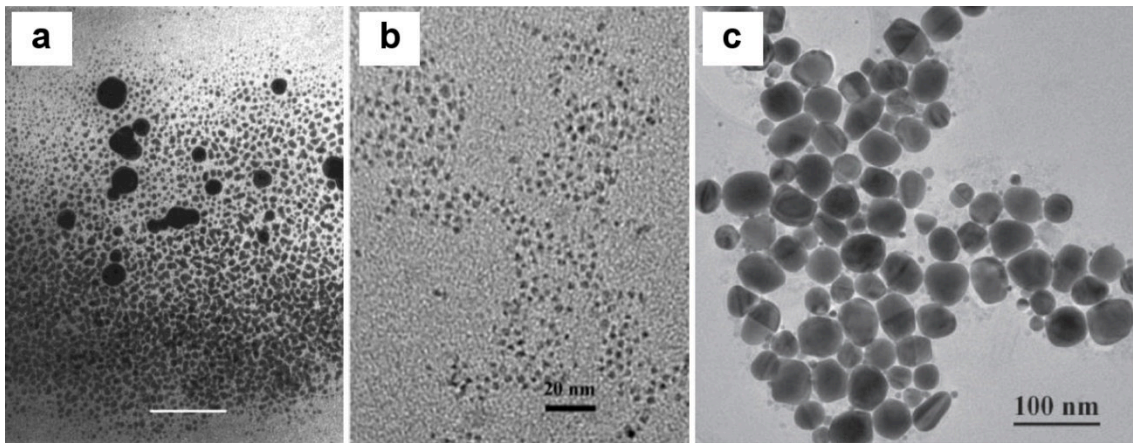


Abb. 2-4. TEM-Aufnahmen von Thiol-koordinierten CuNP, dargestellt mit modifizierten Brust-Schiffrin-Methoden. a) Hexanthiol-CuNP (Maßstab 51 nm),^[14] b) Bis(2-ethylhexyl)dithiocarbamat-CuNP,^[17] c) Octanthiol-CuNP^[45] (Abbildung adaptiert).

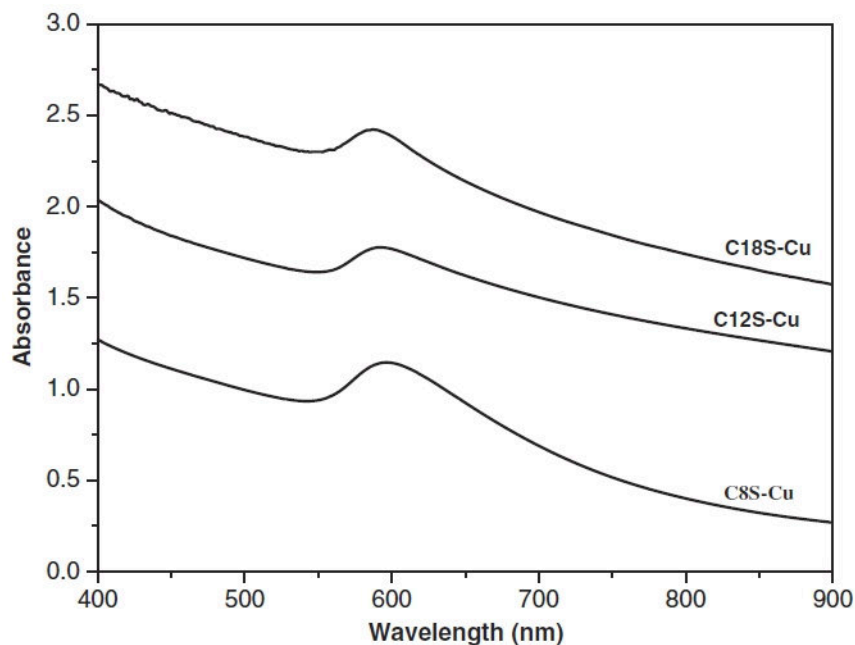


Abb. 2-5. Extinktionsspektren von Thiol-CuNP mit Durchmessern von ~30-50 nm.^[45]

Eine erfolgreiche Darstellung von stabilen monodispersen CuNP ist einem einphasigen organischen System unter Einsatz von Thiolen oder langkettigen organischen Säuren (C-Kette > 12 Atome) wird z.B. von *Mott et al.* beschrieben.^[20] Dabei wird Kupfer(II)-acetylacetonat in Octylether gelöst und HDD hinzugefügt. Die Lösung wird unter Argonatmosphäre für 10 min auf 105 °C erhitzt, wobei Reduktion des Kupfers eintritt. Anschließend werden die Liganden Ölsäure und Oleylamin hinzugegeben und auf 150 bis 210 °C erhitzt, um Partikelwachstum zu bewirken. Die Größe der erhaltenen Partikel ist durch die Wachstumstemperatur bestimmt, wobei eine lineare Zunahme der Partikelgröße mit der Wachstumstemperatur gefunden wurde (Abb. 2-6).

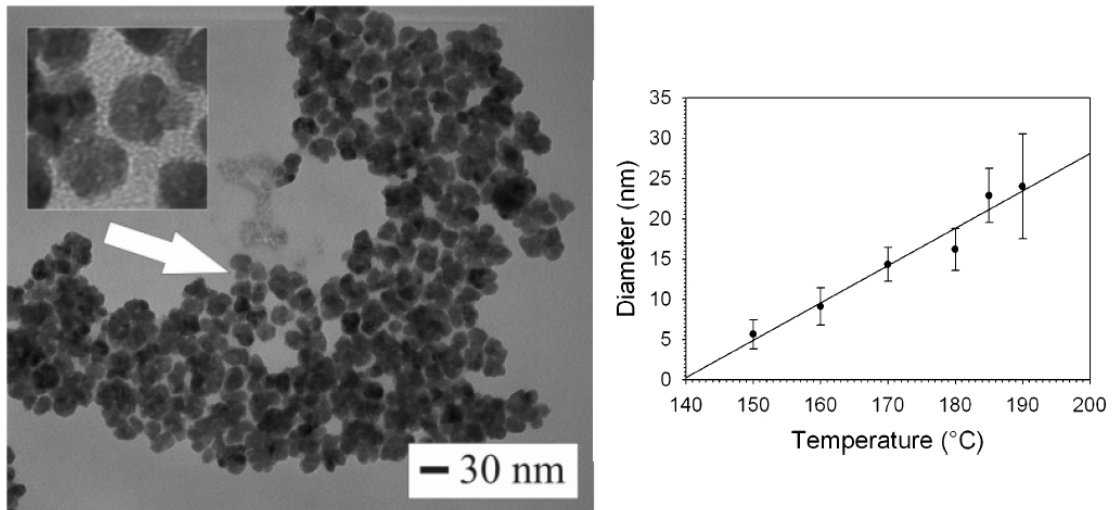


Abb. 2-6. TEM-Aufnahme von Oleylamin/Ölsäure-CuNP nach Wachstum bei 160 °C (links) und Auftragung der Partikelgröße in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur (rechts).^[20]

2.2 Synthese von Cadmiumselenidnanopartikeln

Eine sehr effiziente Methode zur Synthese von monodispersen Cadmiumchalkogenid-NP wurde zu Beginn der 1990er Jahre in einer Publikation von *Murray et al* beschrieben.^[47] Diese Publikation trug maßgeblich zur sprunghaften Steigerung des Interesses an Nanomaterialien bei und nanoskaliges CdSe gehört heute zu den am besten untersuchten nanostrukturierten Materialien.

Die Synthese der CdSeNP erfolgt unter Schutzgasatmosphäre durch schnelles Mischen zweier Lösungen von Organometallvorläuferverbindungen (Dimethylcadmium oder Bis(trimethylsilyl)cadmium, TOPSe) in einem heißen koordinierenden Lösungsmittel (TOPO, ~300 °C). Dabei wird kurzzeitig eine sehr schnelle Keimbildung der unlöslichen Produktverbindung erzeugt und im Anschluss ein langsames Wachstum der Partikelkeime bei niedrigerer Temperatur (180 – 300 °C, einige Stunden) gesteuert. Durch das langsame Wachstum resultiert eine einheitliche Größe und Kristallinität der Partikel. Die Größe der TOP/TOPO-kooordinierten Partikel kann über die Wachstumstemperatur und -dauer gesteuert werden.^[7,47] Seit der ursprünglichen Veröffentlichung wurde die Methode intensiv untersucht und weiterentwickelt.^[37,48] Zum Beispiel beschreiben *Talapin et al.* in einer Publikation aus dem Jahr 2001 eine verbesserte Variante,^[49] die durch Einsatz von Hexadecylamin (HDA) als zusätzliches Passivierungsmittel zu Partikeln mit erhöhter Quantenausbeute und geringerer Dispersität führt. Das bei der Synthese eingesetzte HDA/TOPO-Verhältnis hat dabei einen starken Einfluss auf die Wachstumskinetik der Partikel und bewirkt bei richtigem Verhältnis eine „Fokussierung“ der Partikelgröße, aber auch eine Begrenzung des Partikelwachstums auf Größen von ~ 4 nm. Größere Partikel können jedoch durch zusätzliche Injektionen der Eduktlösungen erzeugt werden. Abb. 2-7 zeigt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der Partikelgröße und Dispersität von der Wachstumsdauer und der Zahl zusätzlicher Eduktinjektionen. Diese Variante wurde dann hingehend einer weniger giftigen Cadmiumquelle (Cadmium-(II)-acetat) von *Mekis et al.* (2003) noch weiter modifiziert.^[50] Abb. 2-8 zeigt eine Zusammenstellung von TEM-Aufnahmen von CdSeNP aus den genannten Publikationen.

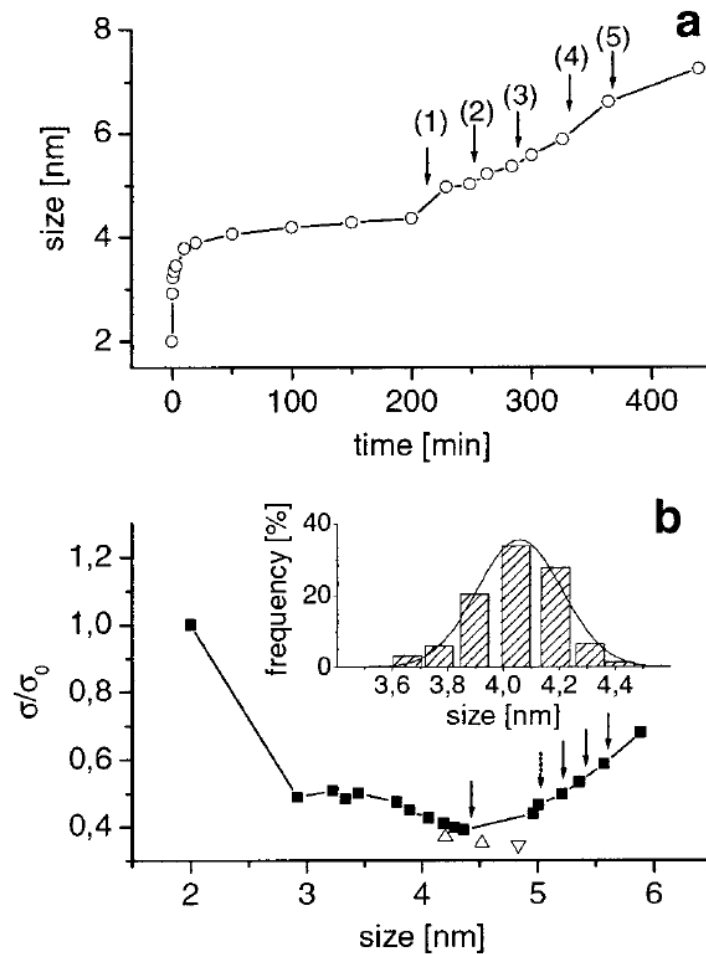


Abb. 2-7. a) Durchschnittliche Partikelgröße bei kontinuierlichem Wachstum bei 300 °C in Abhängigkeit der Wachstumsdauer. Zusätzliche Injektionen der Eduktlösungen erfolgen bei (1)-(5). b) Relative Breite der Größenverteilung mit wachsender Partikelgröße (Quadrate). Die Pfeile zeigen zusätzliche Eduktinjektionen an. Der Einsatz in b) zeigt ein Histogramm der Größenverteilung von ~4 nm CdSeNP.^[49]

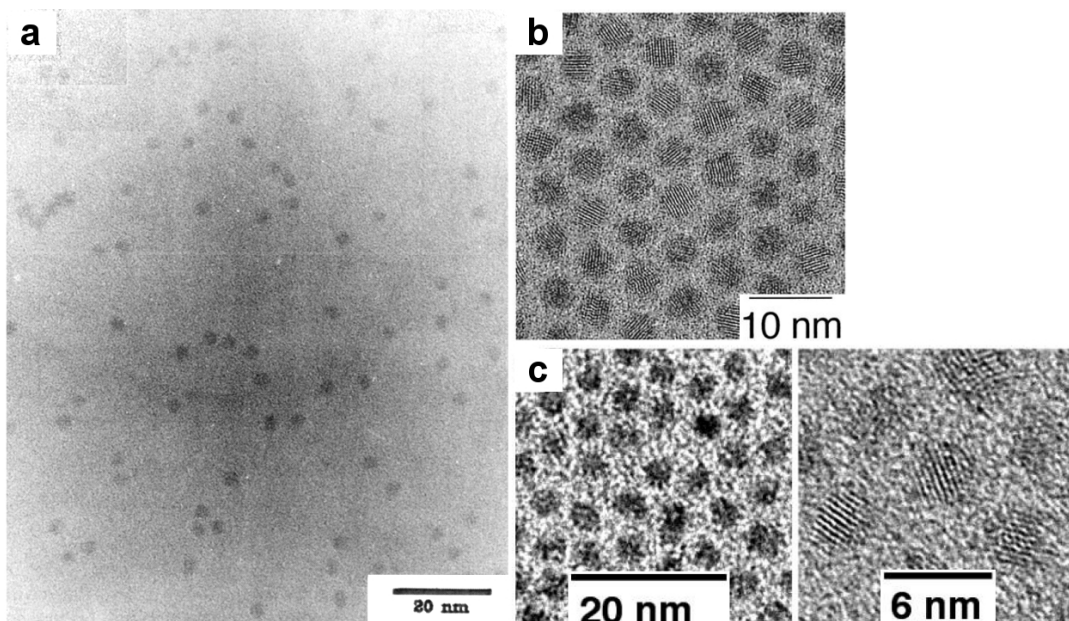


Abb. 2-8. TEM-Aufnahmen von CdSeNP. a) TOP/TOPO-CdSeNP nach Murray *et al.*^[47] b) HRTEM von TOP/TOPO/HDA-CdSeNP nach Talapin *et al.*^[49] c) TEM und HRTEM von TOP/TOPO/HDA-CdSeNP synthetisiert aus Cadmium(II)-acetat nach Mekis *et al.*^[50] (Abbildung adaptiert).

2.3 Optische Eigenschaften von sphärischen Metallnanopartikeln

Kolloidal verteilte Metallpartikel zeigen eine besondere Farbigkeit (Abb. 2-9).^[25] Diese Eigenschaft wurde bereits im 19. Jahrhundert von *Faraday* untersucht, der als erster die Farbigkeit eines Goldsols auf die Gegenwart kleiner, feinverteilter Goldpartikel zurückführen konnte.^[1] Der Grund für die Farbigkeit besteht in der Absorption und Streuung von elektromagnetischer Strahlung durch lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen. Das Plasmon ist dabei eine kollektive Schwingung der freien Elektronen (Leitungsbandelektronen) des Metalls. Die Bezeichnung „Plasmon“ stammt aus der Teilchenphysik und setzt sich aus den Begriffen „Plasma“ und „Vibration“ zusammen.

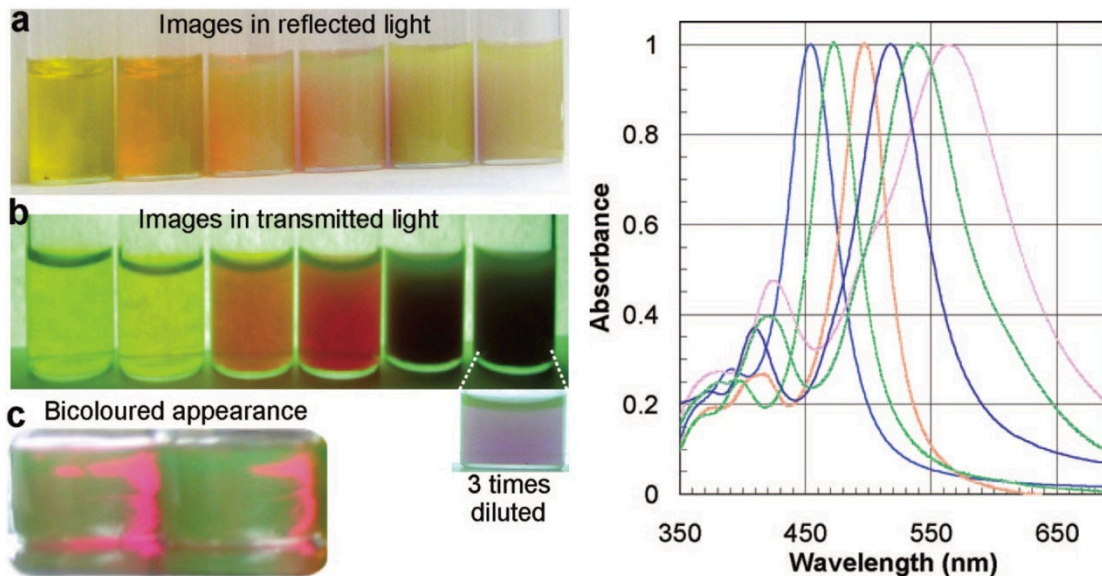


Abb. 2-9. Links: Fotografien von dekaedrischen AgNP der ungefähren Größe 34, 46, 57, 69, 88 und 123 nm (von links nach rechts) in wässriger Lösung im a) reflektierten Licht und b) durchscheinenden Licht. c) Zweifarbige Erscheinung von ca. 69 nm AgNP. Rechts: Zugehörige normalisierte UV-Vis-Extinktionsspektren der dekaedrischen AgNP mit steigender Größe von links nach rechts.^[25]

Tritt ein MNP, das in einem nichtleitenden (dielektrischen) Medium dispergiert ist, mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung, so wird die Leitungsbandelektronenwolke ausgelenkt (Abb. 2-10). Da die Elektronen das Metall nicht verlassen können, bewirkt dies eine dem äußeren elektrischen Feld entgegengesetzte Polarisierung der Partikeloberfläche. Aufgrund der Ladungstrennung tritt eine der Auslenkung der Elektronenwolke proportionale rücktreibende Kraft auf, wodurch die Elektronenwolke zur Schwingung gebracht

wird. Ist das einfallende Licht in Resonanz mit der Schwingung der Elektronenwolke, so kommt es zu einer großen Verstärkung der Schwingungsamplitude und zu einer intensiven Absorption und Streuung des resonanten Lichts. Die starke Polarisierung der Partikeloberfläche hat die Bildung eines extrem starken elektrischen Feldes in der nahen Umgebung des Partikels zur Folge (elektrisches Nahfeld). Die optischen Eigenschaften im Nahfeld befindlicher Substanzen werden dadurch stark beeinflusst, was z.B. bei der Oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS) ausgenutzt wird.^[51]

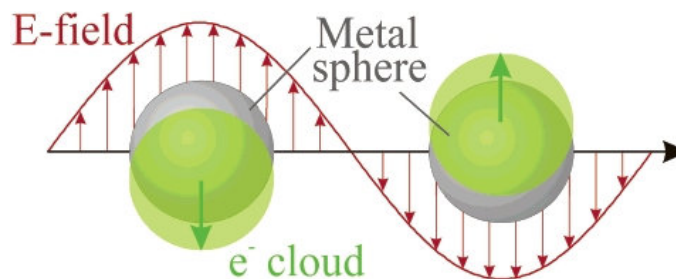


Abb. 2-10. Schematische Darstellung der Interaktion der Leitungselektronenwolke eines MNP mit einem elektrischen Lichtfeld.^[52]

Die physikalische Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit kolloidalen Metallpartikeln geht auf *P. Drude*, *J.C. Maxwell-Garnett* und vor allem *Gustav Mie* zurück. *Mie* hat Anfang des 20. Jahrhunderts als Erster durch Lösung der *Maxwell*'schen Gleichungen das Absorptions- und Streuvermögen von fein verteilten sphärischen Partikeln im Rahmen der Elektrodynamik exakt beschrieben.^[53,54] Dabei stellt die *Mie*-Theorie eine Summierung aller Schwingungsmoden elektrischer und magnetischer Partialwellen dar, die bei der Interaktion einer Kugel mit einem äußeren elektromagnetischen Wechselfeld auftreten. Mit ihr lassen sich bei Bekanntheit der optischen Materialeigenschaften die Extinktions-, Absorptions- und Streuspektren von Nanopartikeldispersionen berechnen und umgekehrt aus den Spektren auf die optischen Materialkonstanten schließen. Während die Spektren kleiner Partikel von einer einzelnen elektr. Dipolmode dominiert sind, haben bei größeren Partikeln höhere elektrische und magnetische Multipolmoden wie Quadrupol- und Oktopolmoden einen starken Einfluss und bewirken Absorption und Streuung über einen breiten Spektralbereich (Abb. 2-11). Die Berechnung aller Partialwellen erfordert allerdings einigen Rechenaufwand (Bestimmung der *Mie*-Koeffizienten).

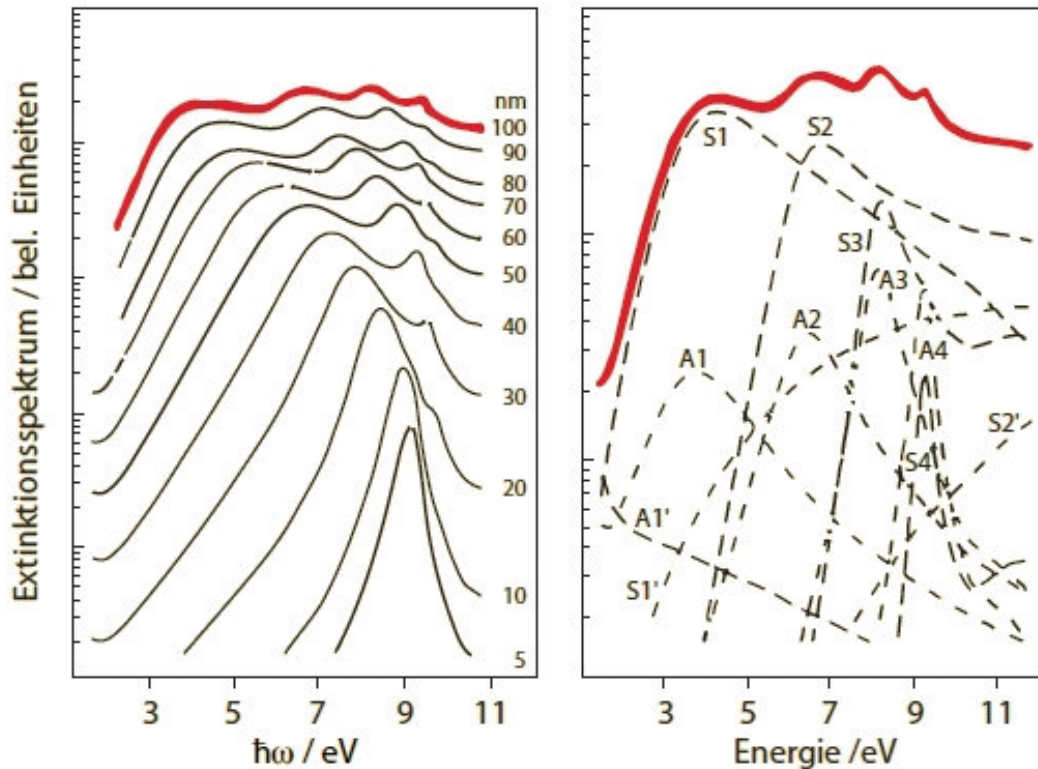


Abb. 2-11. Links: Extinktionsspektren von Aluminiumpartikeln unterschiedlicher Größe aus theoretischen Rechnungen nach der Mie-Theorie. Die zunehmenden Anteile höherer Schwingungsmoden sind an der Verbreiterung der Spektren mit steigender Partikelgröße zu erkennen. Rechts: Beiträge der Partialwellen und resultierendes Spektrum von 100 nm AINP. A1-4: Modenbeiträge zur Absorption, S1-4 Modenbeiträge zur Streuung. Das Hochkomma kennzeichnet Beiträge magnetischer Partialwellen.^[54]

Für MNP, deren Radius a klein im Vergleich zur Wellenlänge λ des Anregungslichts ist ($a \ll \lambda$), reicht eine Beschreibung im Rahmen der quasi-statischen Näherung aus.^[55] In dieser Näherung wird das externe elektrische Feld über das gesamte Partikelvolumen als konstant betrachtet und nur der Einfluss der ersten elektrischen Dipolmode berücksichtigt. Die optischen Materialeigenschaften gehen in die Mie-Theorie in Form der frequenzabhängigen, komplexen Dielektrizitätsfunktion (DF) $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2$ ein, die nach dem *Drude*-Modell freier Elektronen definiert ist, wobei n der Brechungsindex und k der Absorptionskoeffizient ist. Die Lösung der Mie-Gleichungen in der quasi-statischen Näherung liefert den Extinktionsquerschnitt Q_{ext} einer in einem isotropen nicht-absorbierenden Medium der Dielektrizität ε_m dispersierten Metallkugel nach

$$\begin{aligned}
Q_{\text{ext}}(\omega) &= \frac{4\pi\omega a^3 \sqrt{\varepsilon_m}}{c} \text{Im} \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \\
&= \frac{12\pi\omega a^3 \varepsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2},
\end{aligned}$$

Gleichung 1

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist und Im die Berechnung des Imaginärteils des Terms in Klammern bedeutet. Die Dielektrizität des Mediums ε_m ist dabei über den optischen Spektralbereich näherungsweise als konstant betrachtet. Des Weiteren ergeben sich der Streuquerschnitt Q_{sca} und Absorptionsquerschnitt Q_{abs} nach

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3} \frac{\omega^4 \pi a^6 \varepsilon_m^2}{c^4} \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right|^2,$$

Gleichung 2

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}}.$$

Gleichung 3

Das bei der Auslenkung der Elektronenwolke durch den Einfluss des äußeren elektrischen Feldes \mathbf{E}_0 im inneren des Partikels gebildete elektrische Feld $\mathbf{E}_{\text{innen}}$ ist

$$\mathbf{E}_{\text{innen}} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0$$

Gleichung 4

und das induzierte elektrische Dipolmoment \mathbf{d} ist gegeben durch

$$\mathbf{d} = \frac{\pi}{3} a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} 3\varepsilon_0 \mathbf{E}_0,$$

Gleichung 5

wobei fettgedruckte Symbole als Vektorgrößen zu verstehen sind.^[56] Die Resonanzbedingung für die Plasmonenschwingung ist erfüllt, wenn das Dipolmoment maximal wird. Dies ist bei einer Frequenz ω_{Res} der Fall, wenn $\varepsilon(\omega_{\text{Res}}) + 2\varepsilon_m = 0$ ist. Dieses Ergebnis zeigt die Abhängigkeit der energetischen

Lage der Plasmonenresonanzbande von der Dielektrizität des umgebenden Mediums ε_m und der optischen Materialeigenschaften des betrachteten Partikels, gegeben durch die DF $\varepsilon(\omega)$ des MNP.

Die DF von MNP kann leicht aus den optischen Materialkonstanten des Volumenmaterials berechnet werden nach

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2/\omega^2}{1 + 1/(\omega\tau)^2} + i \frac{\omega_p^2/\omega^2}{\omega\tau(1 + 1/(\omega\tau)^2)}.$$

Gleichung 6

Hier ist ω_p die Plasmafrequenz der Elektronen im Festkörper. $\varepsilon_b(\omega)$ beschreibt die Interbandübergänge der Elektronen im Metall und ist ebenfalls eine komplexe Funktion. Die modifizierte Dämpfungskonstante $1/\tau = 1/\tau_0 + v_F/a$ bezieht die erhöhte Streufrequenz der Elektronen an der Oberfläche kleiner Partikel ein und beschreibt so eine Abhängigkeit der DF von der Partikelgröße. Hier ist $1/\tau_0$ die Streufrequenz der Elektronen im Festkörper, v_F die Fermigeschwindigkeit und a der Radius des Partikels.^[56] Es konnte gezeigt werden, dass die Begrenzung der mittleren freien Weglänge der Elektronen in Nanopartikeln im Vergleich zum Festkörper und die daraus folgende höhere Relaxationsrate von Elektronenstößen (Streuung an der Partikeloberfläche) die wichtigste Ursache für die veränderten optischen Materialeigenschaften von NP im Vergleich zum Volumenmaterial darstellen.^[57] Die komplexe DF $\varepsilon_b(\omega)$ der Interbandübergänge bleibt bei der Nanostrukturierung des Metalls unverändert (erst bei sehr kleinen Partikeln (< 2 nm) treten Quantisierungseffekte auf).^[55] *Pinchuk et al.* konnten experimentell bestimmte DF von Gold und Silber rechnerisch in den *Drude*- und Interbandanteil zerlegen (Abb. 2-12 und Abb. 2-10).^[58] Dabei zeigt sich, dass die optischen Spektren der Edelmetalle stark durch Interbandübergänge beeinflusst sind und diese daher bei Berechnungen der Spektren einbezogen werden müssen. Dieser Einfluss ist im Fall des Goldes über einen größeren Bereich des optischen Spektrums signifikant als im Fall des Silbers, da die Leitungsbandelektronen im Gold eher gebunden sind - im Gegensatz zu frei im Sinne von *Drudes* Elektronengas – als die des Silbers.

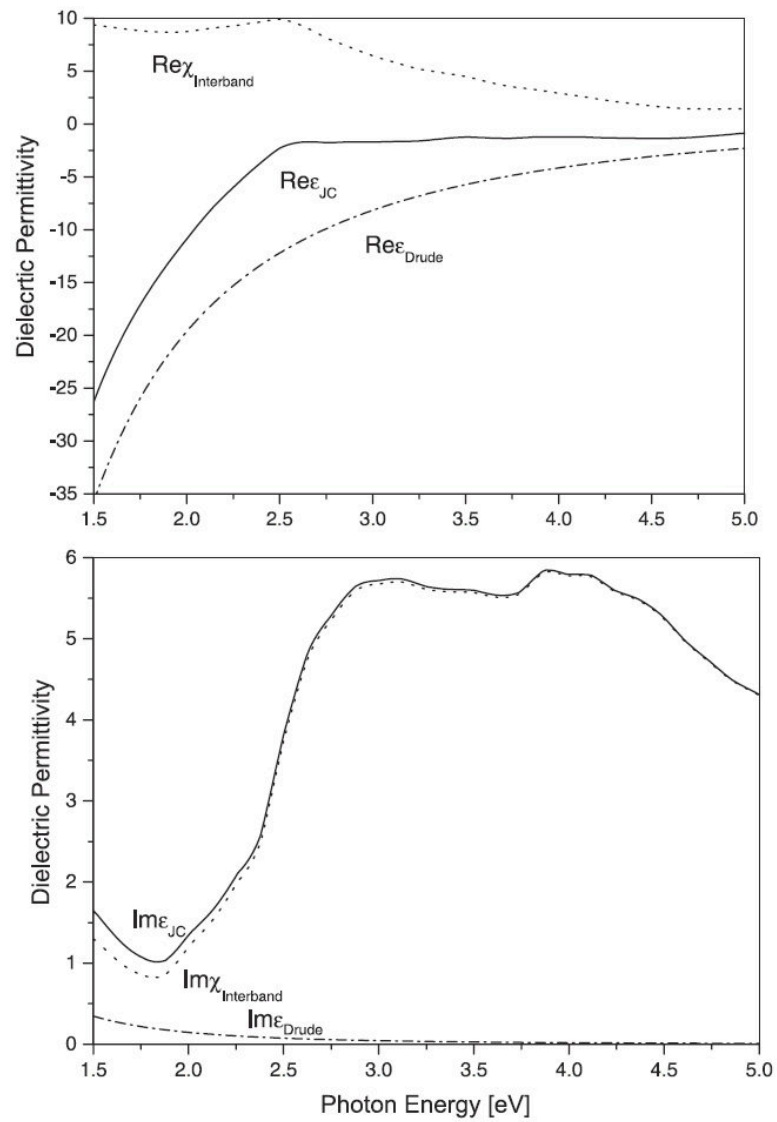


Abb. 2-12. Zerlegung des Real- (Re) und Imaginärteils (Im) der experimentell bestimmten DF (ϵ_{JC}) von Gold in die Drude- (ϵ_{Drude}) und Interbandübergangsbeiträge ($\epsilon_{Interband}$).^[58]

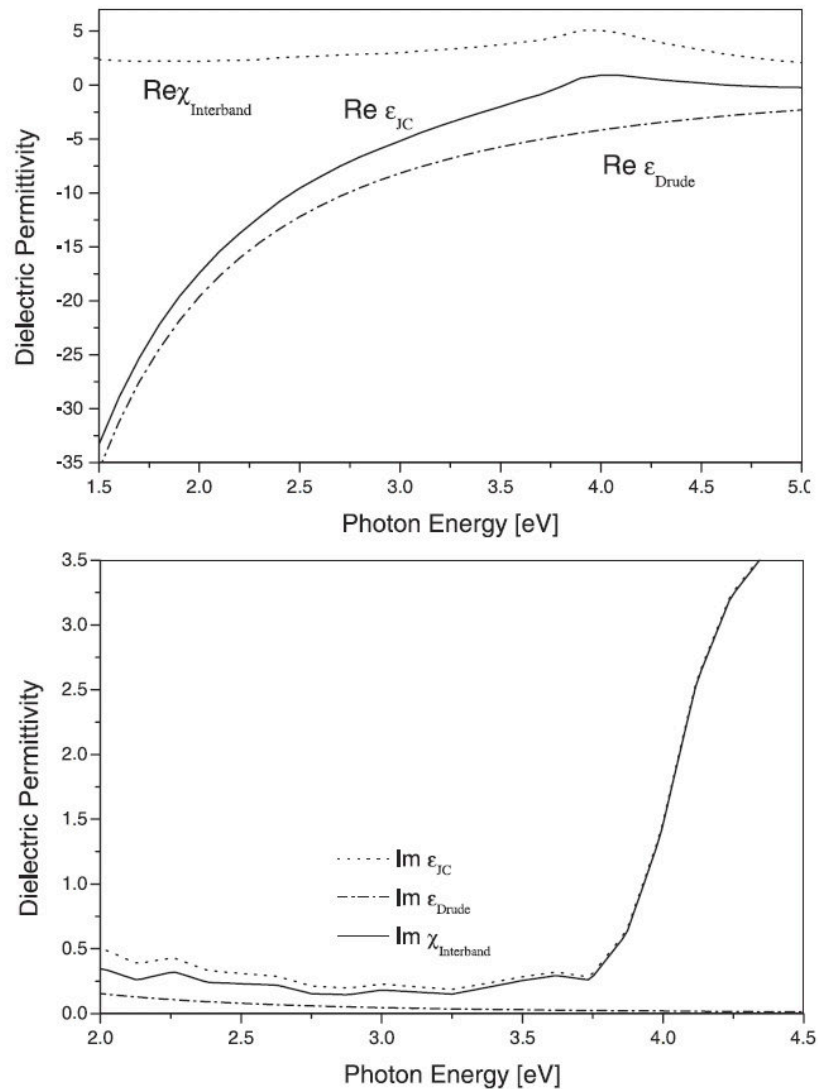


Abb. 2-13. Zerlegung des Real- (Re) und Imaginärteils (Im) der experimentell bestimmten DF (ϵ_{JC}) von Silber in die *Drude*- (ϵ_{Drude}) und Interbandübergangsbeiträge ($\epsilon_{Interband}$).^[58]

Mie hat in seiner originalen Theorie zum Einen die Effekte einer Grenzschicht zwischen Medium und Partikel nicht miteinbezogen und zum Anderen einen scharfen Übergang der Brechungseigenschaften an der Grenze zwischen Medium und Partikel angenommen. Beides ist in der Realität in nanostrukturierten Systemen nicht der Fall, da die Oberfläche von Partikeln zumeist eine andere Chemie aufweist als der Kern und ein gradueller Übergang der Brechungseigenschaften an der Grenze von Medium und Partikel realistisch ist. Um den graduellen Übergang der Brechungseigenschaften näherungsweise einzubeziehen, definiert man ein effektives Medium einer effektiven Dielektrizität ϵ_{eff} . Diese wird aus einer gewichteten Mittelung der Brechungseigenschaften der Partikel und der Umgebung genähert und an Stelle von ϵ_m in die Gleichungen

eingesetzt. In der Praxis wird ϵ_{eff} meist so gewählt, dass die Maxima der berechneten Spektren mit denen der gemessenen zusammenfallen.^[55,59]

Der Effekt einer veränderten Oberflächenchemie, zeigt sich z.B. in Extinktionsspektren von AgNP nach Synthese in inversen Mizellen bevor und nachdem das stark bindende DT zugegeben wurde.^[15] Die veränderte Oberflächenchemie der Partikel bewirkt eine Rotverschiebung, eine Verbreiterung der Plasmonenbande und eine Abnahme der Extinktion. Dies wird mit einer Verringerung der Dichte freier Elektronen im Metall erklärt. Um einen solchen Effekt in theoretischen Rechnungen einzubeziehen, muss die DF des Kernmaterials angepasst werden. Bei der Weiterentwicklung der *Mie*-Theorie spielt die Optimierung der DF kolloidaler Materialien daher eine Hauptrolle.^[60-63]

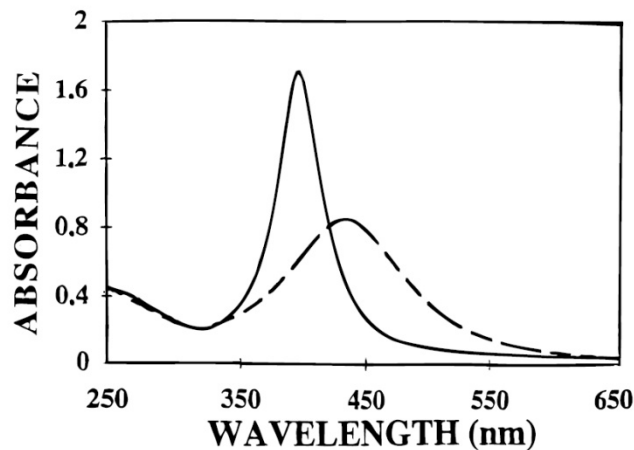


Abb. 2-14. UV-Vis-Extinktionsspektren von AgNP nach Synthese in inversen Mizellen (Linie) und nach Zugabe von DT (gestrichelte Linie).^[15]

2.4 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln

Die Absorptions- und Photolumineszenz (PL) -spektren von SNP zeigen bei abnehmender Partikelgröße eine Blauverschiebung der Absorptionskante und Emissionsbande. Für viele Materialien ist die Frequenz des emittierten Lichts über Variation der Größe der Nanostruktur über breite Bereiche des optischen Spektrums kontinuierlich einstellbar (Abb. 2-15).^[64]

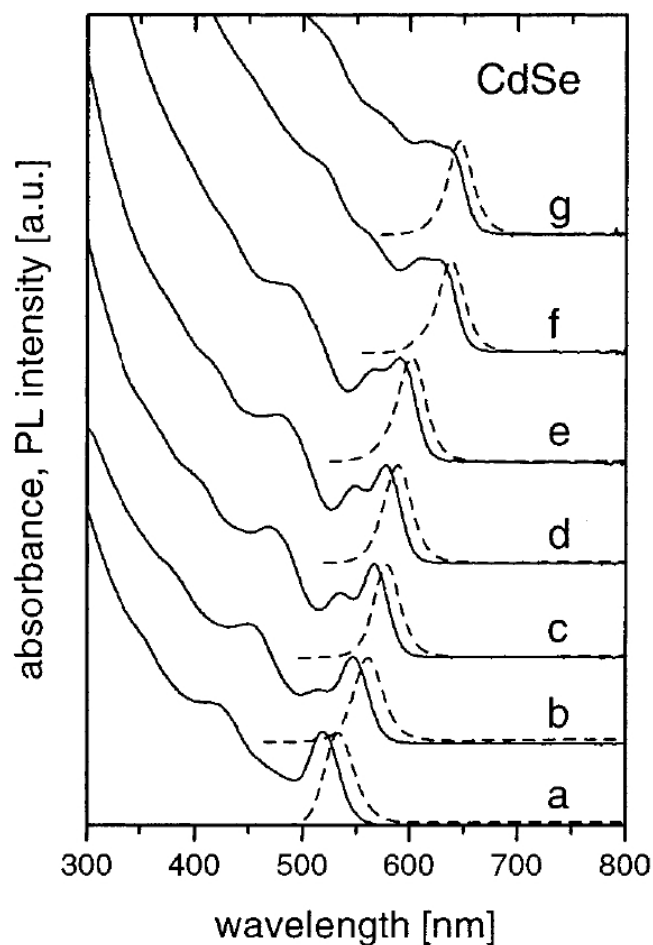


Abb. 2-15. Extinktions- (Linien) und Photolumineszenzspektren (gestrichelte Linien) von TOP/TOPO-CdSeNP mit zunehmender Größe von a-g.^[49]

Die optischen Spektren von Halbleitern sind abhängig von den Energien von Elektron-Elektronenloch-Paaren (Exzitonen) im Material. Bei Absorption eines Photons wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angehoben, wobei ein Elektronenloch im Valenzband verbleibt. Die niedrigste zur Anregung eines Exzitons nötige Energie ist die Energie der Bandlücke. SNP der Größen im Bereich von $\sim 1 - 100$ nm bestehen aus vergleichsweise wenigen Atomen (10^2 -

10⁷). Die im Festkörper eines halbleitenden Materials auftretende elektronische Bandstruktur ist daher in Nanostrukturen des Materials nicht vollständig ausgebildet und es existieren diskretisierte Zustände in Valenz- und Leitungsband ähnlich den Energieniveaus im Atom. Elektronen und Elektronenlöcher können in sphärischen SNP als Quasipartikel beschrieben werden, deren Beweglichkeit räumlich durch das endliche Partikelvolumen begrenzt ist (*quantum confinement*). Mit abnehmendem Teilchenradius a steigen die Zustandsenergien der Elektronen und -löcher proportional zu $1/a^2$ an, wodurch die zur Bildung eines Exzitons nötige Energie steigt (*quantum-size-effect*).^[65] Diese wird auch durch Coulomb-Wechselwirkungen zwischen optisch angeregtem Elektron und Loch beeinflusst. Wenn der Bohr-Radius a_b des Volumenmateriallexzitons vom Partikelradius a aber unterschritten wird, ist dieser Effekt gering (*strong quantum-confinement*) und die Spektren der Materialien sind durch Übergänge zwischen Elektron- und Loch-Quantenzuständen charakterisiert. Quantenmechanische Rechnungen nach dem 6-Band-Modell zeigen die Beiträge von bis zu zehn einzelnen Übergängen zum Absorptionsspektrum von CdSeNP unterschiedlicher Größe (Abb. 2-16).^[66]

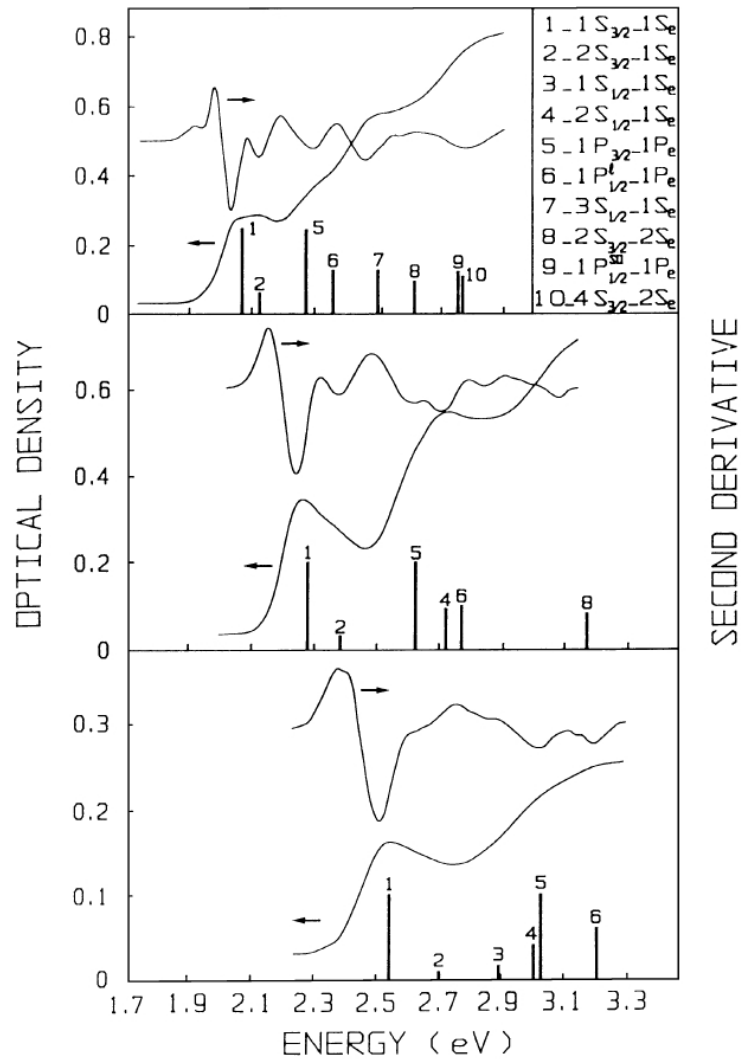


Abb. 2-16. Vergleich der Absorptionsspektren (und ihrer 2. Ableitung) mit quantenmechanisch berechneten Übergangsenergien (6-Band-Modell) von 7,6 nm, 5,2 nm und 4,2 nm großen CdSeNP. Die Positionen der Übergänge sind als vertikale Balken dargestellt, wobei die Höhe eines Balkens die relative Stärke des Übergangs angibt. Die Zuordnung der Übergänge ist im Einsatz gezeigt.^[66]

Bei der Absorption eines hochenergetischen Photons (z.B. UV-Licht) in einem SNP wird ein angeregtes Exziton gebildet. Dieses relaxiert zunächst in den Exzitongrundzustand, wobei das optisch angeregte Elektron von einem höherenergetischen Zustand im Leitungsband und das angeregte Loch im Valenzband von einem energetisch niedrigen Niveau zur Bandkante wandert (durch Relaxation der Elektronen im Valenzband). Die Relaxation in den Grundzustand des SNP erfolgt dann durch Rekombination des Exzitons unter Emission eines Photons der (*Stokes-verschobenen*) Energie der Bandlücke. Die Relaxation des Exzitons in den Exzitongrundzustand geschieht dabei sehr schnell (~ 1 ps) im Vergleich zur Rekombination von Elektron und Loch aus dem Exzitongrundzustand (~ 10 ns, Abb. 2-17). Nicht alle Rekombinationswege sind

dabei notwendigerweise strahlend (dunkle Exzitonen). Da SNP in der Realität keine perfekten Kristalle darstellen und die chemische Zusammensetzung der Partikeloberfläche von der des Kerns abweichen kann (z.B. durch Bildung von Oxidschichten), kann Rekombination auch über einen nichtstrahlenden Mechanismus erfolgen, z.B. durch Relaxation über Oberflächenzustände (*trap states*), deren Energieniveaus innerhalb der Bandlücke liegen oder sehr lange Lebensdauern aufweisen (Spinverbot des Übergangs in den Grundzustand).

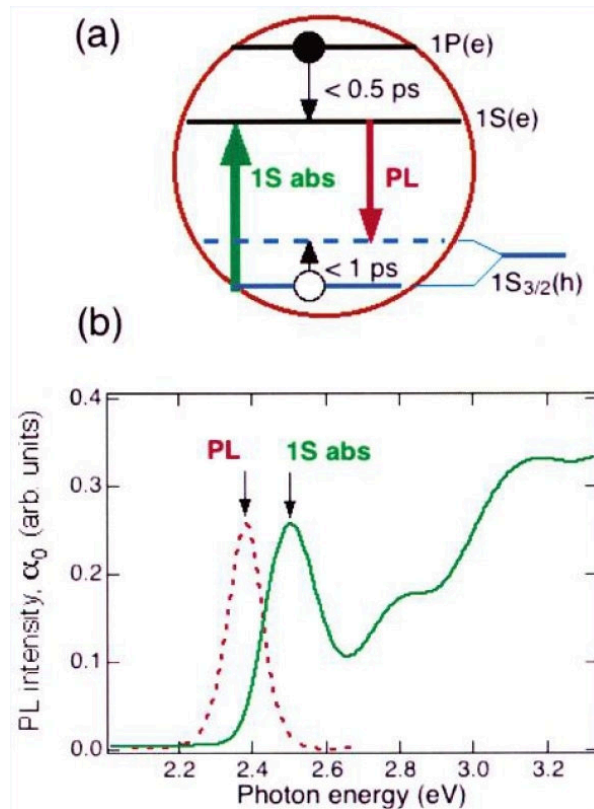


Abb. 2-17. (a) Schematische Darstellung der Energieniveaus in SNP am Beispiel des 1P(e)-, 1S(e)- und 1S_{3/2}(h)-Zustands und eines absorbierenden (1S abs, grüner Pfeil) und strahlenden Übergangs (PL, roter Pfeil). Die Intrabandrelaxation ist angedeutet durch schwarze Pfeile. (b) Absorptions- und Emissionsspektrum von CdSeNP.^[67]

Die mittlere Lebensdauer $\tau = k_{re}^{-1}$ eines Exzitons ist durch die Rekombinationsrate $k_{re} = k_{rad} + k_{nrad}$ bestimmt, wobei diese die Summe der Raten aller strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse (k_{rad} bzw. k_{nrad}) im Material darstellt. Man kann daher eine Strahlungseffizienz nach $\eta = k_{rad}/(k_{rad} + k_{nrad})$ definieren, die den Anteil der strahlenden Rekombination an der Summe aller Rekombinationsprozesse liefert. Da die mittlere Lebensdauer τ vom Mechanismus der Rekombination abhängt, kann durch zeitabhängige Messung der PL-Intensität auf den Mechanismus geschlossen werden.^[68]

2.5 Photolumineszenzverhalten von Halbleiternanopartikeln in Gegenwart von Metallnanopartikeln

In den vergangenen Jahren veröffentlichte Forschungsergebnisse zeigen, dass eine Interaktion zwischen plasmonischen Strukturen (MNP, raue Metalloberflächen, dünne Metallfilme) und Fluorophoren (SNP, fluoreszenzfähige Farbstoffe) zu einem Löschen der PL der Fluorophore (PL-*quenching*) oder zu einer Verstärkung der Lumineszenzintensität des Systems führen kann (*metal-enhanced fluorescence*).^[69-73] Es wurde gefunden, dass der räumliche Abstand R zwischen plasmonischer Struktur und Fluorophor und die relative energetische Lage der optischen Banden von Metallstruktur und Fluorophor eine entscheidende Rolle spielen bei der Entscheidung zwischen PL-Löschung und PL-Verstärkung.^[74-79]

Ein Schwerpunkt der Forschung auf diesem Gebiet bildete bisher die Untersuchung von „statischen“ Systemen, die sich durch einen festeingestellten Abstand zwischen Fluorophor und plasmonischer Struktur auszeichnen. Untersucht wurden z.B. im einfachsten Fall direkt auf einer Metalloberfläche aufgebrachte Fluorophore,^[80] Dünnschichtsysteme aus Metallfilm/Separatorschicht/Fluorophorfilm,^[69,81-83] und chemisch über langkettige Moleküle (z.B. DNA, Biotin) auf metallische Substrate gebundene Fluorophore.^[84-86] Die Erklärung der beobachteten Phänomene der PL-Verstärkung und -löschung erfolgt zumeist im Rahmen der Resonanz-Energie-Transfer-(RET)-Theorien, wie z.B. der Förster-Theorie (FRET) oder der NSET-Theorie (*near-surface-energy-transfer*),^[83,87] oder unter Betrachtung von Plasmonenfeldverstärkungseffekten.^[88,89]

Chen et al. konnten recht anschaulich die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität eines Farbstoff-Silbernanoprisma-Konjugats von den relativen energetischen Lagen der Silberplasmonenresonanzbande und der Absorptions- und Emissionsbande des Farbstoffs in einem Konjugat zeigen.^[74] Dazu wurden Fluoreszenzfarbstoffe untersucht, die über DNA-Stränge der Länge

~5 nm an Ag-Prismen gebunden wurden, welche zuvor auf einer Glasoberfläche immobilisiert worden waren (Abb. 2-18).

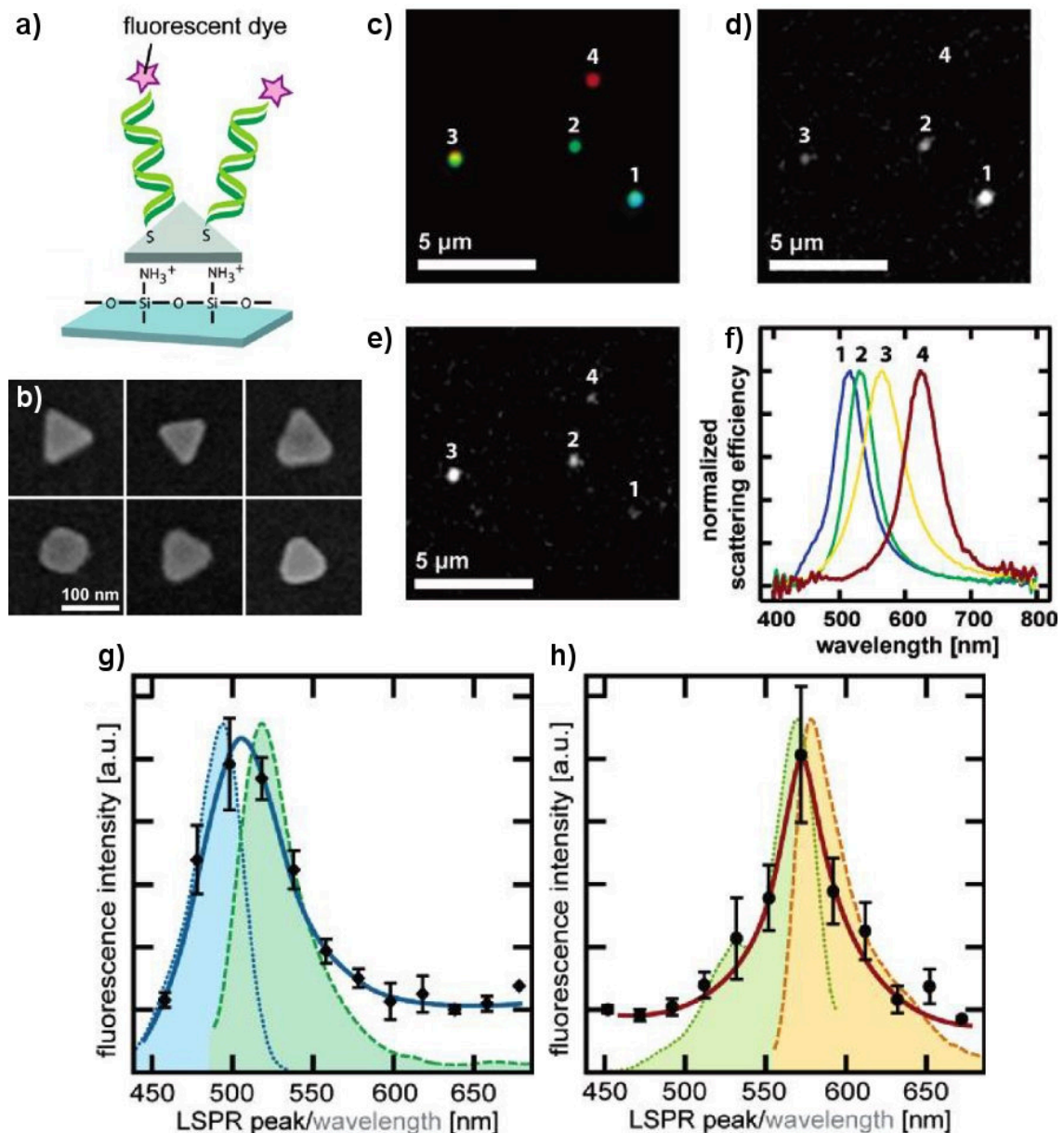


Abb. 2-18. Fluoreszenz von Farbstoff-Ag-Prisma-Konjugaten nach *Chen et al.* a) Schematische Darstellung eines auf Glas immobilisierten Silberprisma-Fluoreszenzfarbstoff-Konjugats; b) REM-Aufnahmen von Ag-Prismen typischer Größe und Morphologie; c) Dunkelfeldlichtmikrographie von Ag-Prismen, funktionalisiert mit einer 1:1-Mischung von Alexa-Fluor-488 und Rhodamin Rot; d) Alexa-Fluor-488-filtrierte Fluoreszenzmikrographie des selben Bereichs; e) Rhodamin-Rot-filtrierte Fluoreszenzmikrographie des selben Bereichs; f) Einpartikelstreuungsspektren zeigen die energetische Lage der Plasmonenresonanz der Ag-Prismen (1-4 in c); g,h) Histogramme der Fluoreszenzintensität von 457 einzelnen Konjugaten gegen die Lage der Plasmonenresonanzmaxima der zugehörigen Ag-Prismen (schwarz, in Kategorien der Breite 20 nm) für Alexa-Fluor-488-Konjugate (g) und Rhodaminrotkonjugate (h) zusammen mit den Absorptions- (gepunktet) und Emissionsspektren (gestrichelt) der Farbstoffe (Abbildung adaptiert).^[74]

Dunkelfeldlichtspektroskopische und fluoreszenzmikroskopische Analyse zeigen, dass die Fluoreszenzintensität eines Konjugats mit zunehmender spektraler

Überlappung von Plasmonenbande des MNP und Absorptionsbande des Farbstoffs steigt, wobei das Maximum der Emissionsintensität gemessen wurde, wenn das Maximum der Plasmonenbande im Bereich zwischen den Maxima der Absorptions- und Emissionsbande des adsorbierten Farbstoffs liegt. *Chen et al.* benutzten dabei allerdings für jeden Farbstoff einen zugeschnittenen Anregungsfilter.

Liu et al. konnten eine Abhängigkeit der Fluoreszenzverstärkung von der Wellenlänge des Anregungslichts in Relation zur Plasmonenresonanz zeigen.^[76] In Messungen der PL eines Kompositmaterials aus einem „gesinterte-AuNP“/CdTeSeNP@Poly(methylmethacrylat) (PMMA)-Schichtsystem konnte nur dann eine Verstärkung der PL beobachtet werden, wenn eine Anregungswellenlänge im Bereich der Plasmonenresonanz gewählt wurde (Abb. 2-19).

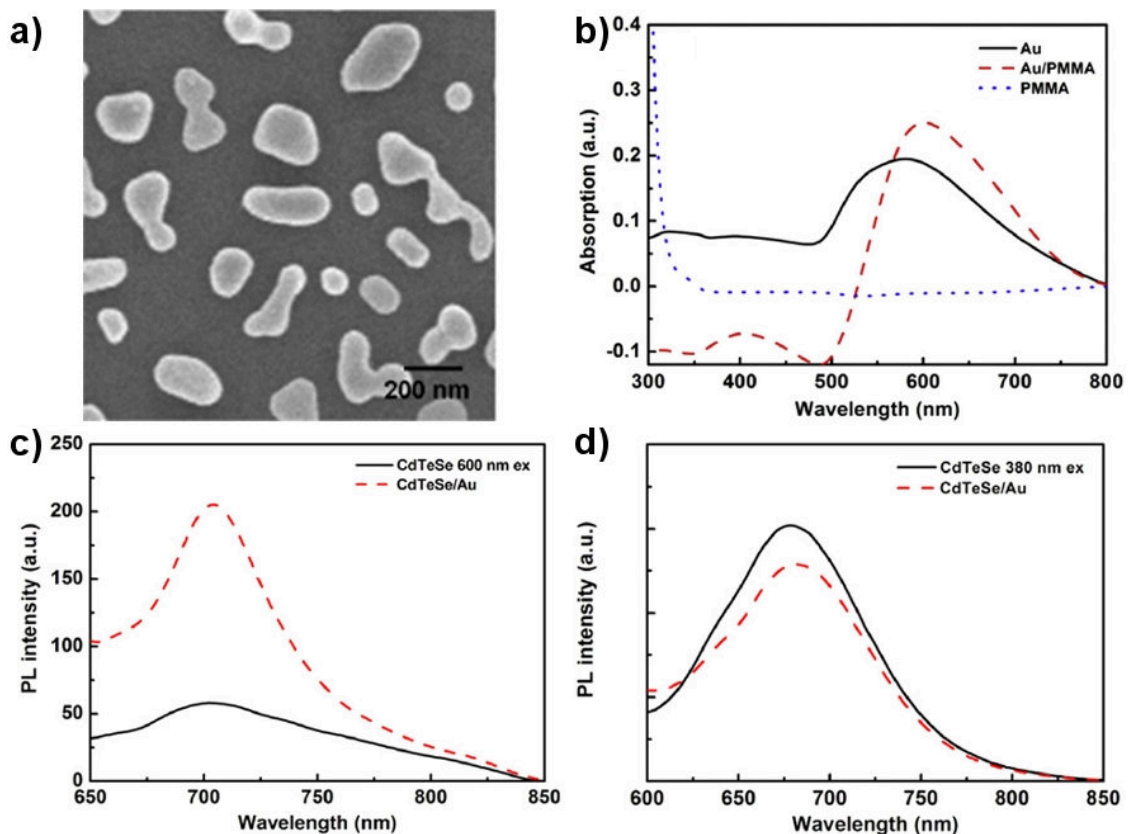


Abb. 2-19. Abhängigkeit der Fluoreszenzverstärkung von der Anregungswellenlänge. a) REM-Aufnahme von gesinterten AuNP. b) UV-Vis-Absorptionsspektren von AuNP mit und ohne PMMA-Beschichtung. c) Emissionsspektrum von CdTeSe und CdTeSe/AuNP-Komposit bei einer Anregungswellenlänge von 600 nm. Die Emissionsintensität des Komposits ist deutlich höher als die der reinen CdTeSeNP d) Emissionsspektrum von CdTeSe und CdTeSe/AuNP-Komposit bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm. Es ist keine Verstärkung der Emissionsintensität zu erkennen. (Abbildung adaptiert).^[76]

Verschiedene Forschungsgruppen untersuchten die Abhängigkeit der Emissionsintensität vom Abstand zwischen MNP und SNP an Schichtsystemen der generellen Zusammensetzung „CdSeNP-Schicht/Polymer-Schicht/AuNP-Schicht“ - mit teilweise scheinbar widersprüchlichen Ergebnissen. So fanden *Zhang et al.*^[83] z.B. ausschließlich eine Löschung der Lumineszenz, während bei *Kim et al.*^[81] ein nichtlinearer Verlauf der PL-Intensität in Abhängigkeit des Abstands zwischen den Schichten gefunden wurde, wobei auch Verstärkung der PL-Intensität gemessen werden konnte (Abb. 2-20). Der Abstand zwischen AuNP und CdSeNP wurde dabei in beiden Arbeiten über die Schichtdicke eines Polyelektrolyten im Bereich von 0 - 28 nm gesteuert. Während NP vergleichbarer optischer Eigenschaften verwendet wurden, besteht ein Unterschied zwischen den Arbeiten in den Dichten der Metallpartikelschicht in den untersuchten Systemen. Bei geringen Dichten finden *Kim et al.* über einen breiten Bereich der Abstände zwischen SNP- und MNP-Schicht eine Verstärkung der PL-Intensität. Bei der geringsten eingesetzten AuNP-Dichte wurde eine maximale PL-Verstärkung um einen Faktor $\eta = 2,3$ bei einem Abstand der Schichten von ~ 10 nm gefunden. *Kim et al.* beziehen sich in ihrer Publikation auf die Arbeit von *Zhang et al.* und fassen zusammen, dass nicht nur der Abstand zwischen den Partikelschichten, sondern auch deren Dichte eine Rolle spielen bei der Entscheidung zwischen PL-Verstärkung oder PL-Löschung.

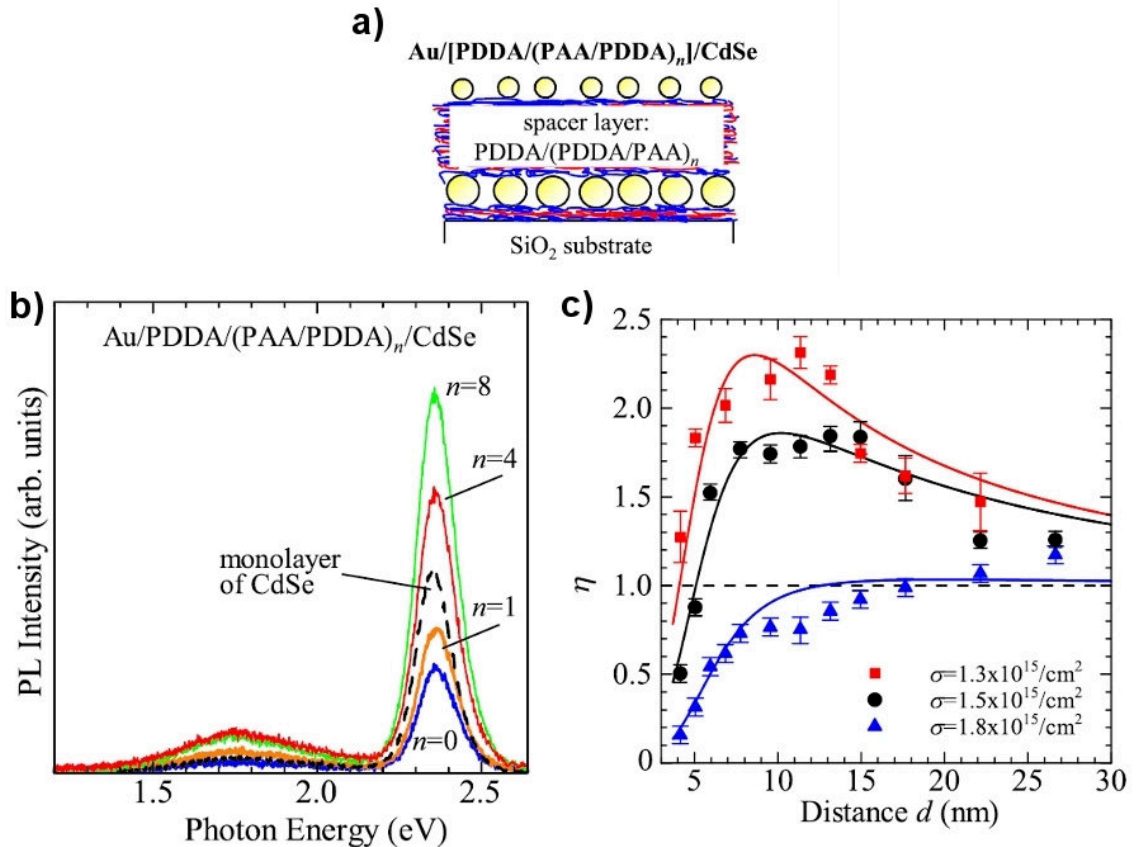


Abb. 2-20. Abstandsabhängige PL-Verstärkung und –Löschung. a) Schematische Darstellung des AuNP/Polymer/CdSeNP-Schichtsystems. b) PL-Emissionsspektren für unterschiedliche Separatorschichtdicke (n = Zahl der Polyelektrolytschichten). c) PL-Effizienz aufgetragen gegen den Abstand zwischen AuNP- und CdSeNP-Schicht für verschiedene Dichten der Partikel in der AuNP-Schicht (Abbildung adaptiert).^[81]

Bis heute ist die Zahl der Veröffentlichungen, in denen von PL-Verstärkung oder PL-Löschung in direkt gemischten Lösungen von MNP und SNP berichtet wird relativ klein, wobei das Arbeiten in Lösung die einfache Möglichkeit bietet, die mittleren Partikelabstände über die Gesamtkonzentration und das Konzentrationsverhältnis der Partikelsorten zu variieren.^[70,79,90-96] *Li et al.* zeigen in ihren Messergebnissen eine konzentrationsabhängige PL-Verstärkung in Mischungen von negativ geladenen CdTeNP und negativ geladenen AuNP (Abb. 2-21 a).^[79] Auch *Ragab et al.* berichten in einer kürzlich erschienenen Arbeit von verstärkten PL-Intensitäten in Mischungen von ungeladenen AgNP und CdTeNP in einem unpolaren Lösungsmittel, wenn AgNP in einer bestimmten Konzentration zugemischt wurden (Abb. 2-21 b).^[90] Ein ähnliches Ergebnis wurde von *Chu et al.*,^[91] die Mischungen von AuNP und farbstoffdotierten Polymernanopartikeln, und auch von *Caires et al.*,^[93] die Mischungen von AgNP und Tryptophan auf ihre PL untersuchten, veröffentlicht (Abb. 2-21 c,e). Dabei wurde jeweils eine

nichtlineare Abhängigkeit der PL-Intensität von der MNP-Konzentration gefunden, wobei die PL-Intensität ein Maximum bei relativ geringer MNP-Konzentration aufwies und bei hohen MNP-Konzentrationen keine Verstärkung oder sogar ein Löschen der PL zu beobachten war. *Kondon et al.* fanden bei der Untersuchung von Mischungen von AuNP unterschiedlicher Größe und CdSeNP im organischen Milieu dagegen keine PL-Verstärkung sondern jeweils ein Löschen der PL für alle untersuchten AuNP-Größen und Konzentrationen (Abb. 2-21 d). Auch die Gruppen um *Lakowicz* und um *Y.-H. Cho* konnten nur PL-Löschung beobachten, wenn sie Lösungen von gegensätzlich geladenen AuNP und CdTeNP bzw. CdSe/ZnS-Core/Shell-NP auf ihre Lumineszenz untersuchten.^[95,97] Gegensätzlich geladene Partikel bildeten dabei Agglomerate und die PL-Löschung zeigte sich mit der AuNP-Konzentration und mit der vergangenen Zeit nach der Mischung der Partikelspezies ansteigend.

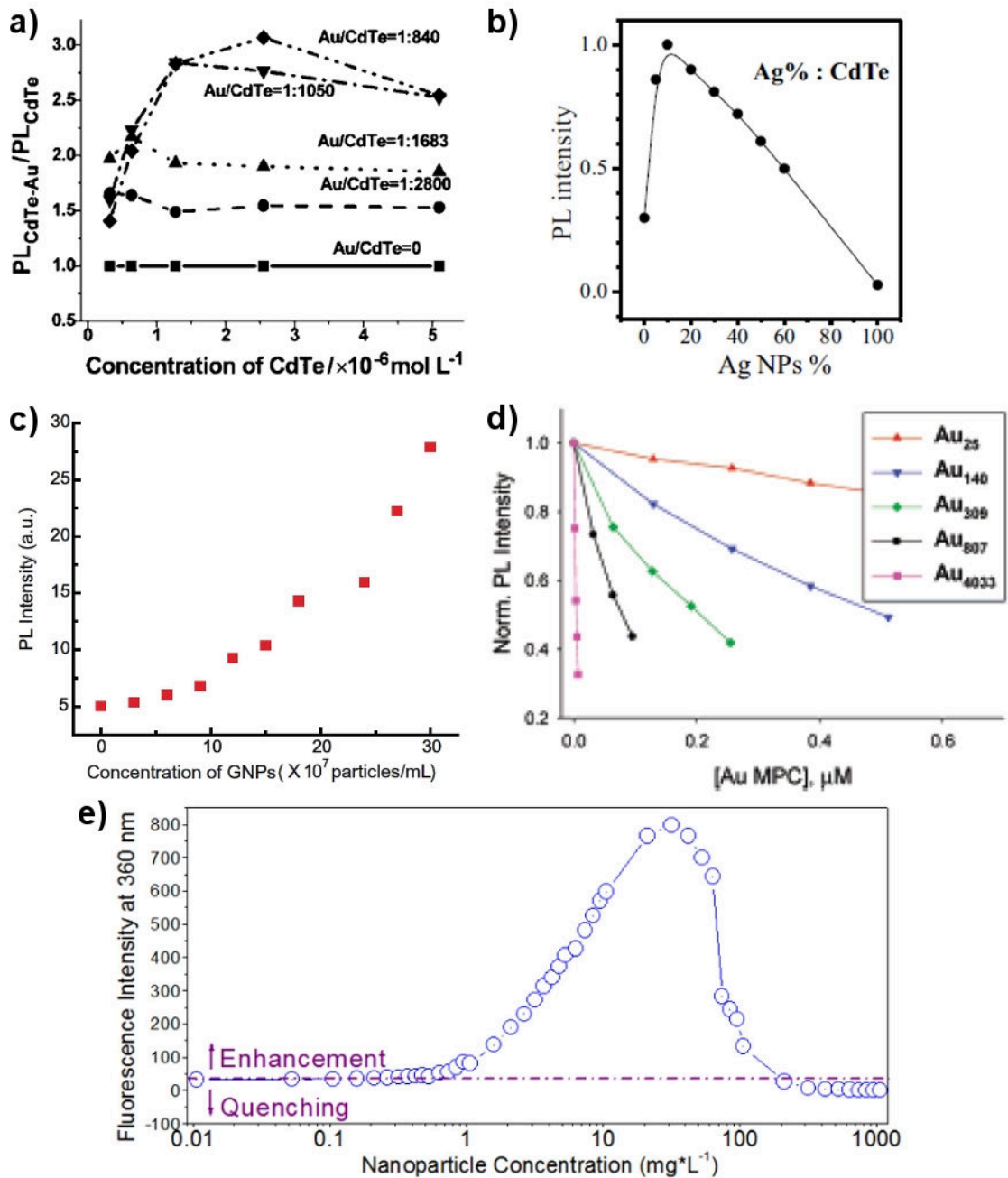


Abb. 2-21. Zusammenstellung der Ergebnisse von PL-Messungen an Lösungen von a) ~ 10 nm AuNP (Absorptionsmaximum bei 524 nm) und CdTeNP (Maximum der Emission bei 524 nm, bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm);^[79] b) ~ 15 nm AgNP (Abs. bei 440 nm) und ~ 2 nm CdTeNP (Em. bei 525 nm, Anr. bei 400 nm, c(CdTeNP) ist in der Referenz nicht gegeben);^[90] c) ~ 20 nm AuNP (Abs. bei 529 nm) und Cy3-dotierten PolymerNP (Em. bei 560 nm, Anr. bei 532 nm, c(Cy3-PolymerNP) = $3,6 \times 10^{10} \text{ ml}^{-1}$);^[91] d) 1,1 nm (Au_{25}), 1,7 nm (Au_{140}), 2,2 nm (Au_{309}), 2,9 nm (Au_{807}), 4,9 nm (Au_{4033}) AuNP (Abs. ~ 520 nm f. Au_{4033}) und 3,4 nm CdSeNP (Em. bei 573 nm, Anr. bei 400 nm);^[92] e) ~ 100 nm AgNP (Abs. bei 410 nm) und Tryptophan (Em. bei 360 nm, Anr. bei 270 nm, c(Trp) = $1 \mu\text{M}$)^[93] (Abbildung adaptiert).

Die Beobachtung der PL-Löschung wird zumeist mit Resonanzenergietransfers von SNP zu MNP erklärt, während für den Fall verstärkter PL-Intensität die Plasmonenfeldverstärkung um MNP herum zur Erklärung herangezogen wird.

Die Beschreibung von resonanten Energietransfers geht auf *Theodor Förster* zurück, der 1948 die Depolarisierung des emittierten Lichts von Fluoreszenzfarbstoffen in konzentrierter Lösung mit einer Energiewanderung zwischen den Molekülen in quantenmechanischen Rechnungen erklären konnte.^[87] Der *Förster*-Resonanz-Energie-Transfer (FRET oder FT, synonym auch „Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer“) ist ein strahlungsloser Energietransfer von einem Donormolekül zu einem Akzeptormolekül, der auf Dipol-Dipol-(Coulomb-Coulomb)-Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor beruht. Die Energietransferrate kann nach der Gleichung

$$k_{FT} = k_{re} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6,$$

Gleichung 7

beschrieben werden. Diese Gleichung besagt, dass die Energietransferrate k_{FT} genau so groß ist wie die Relaxationsrate k_{re} (inverse Lebensdauer) des angeregten Zustands im Donormolekül, wenn sich das Akzeptormolekül im kritischen Abstand R_0 befindet, wobei r die räumliche Distanz zwischen Donor und Akzeptor ist. Der kritische Abstand für den FT, R_0 , ergibt sich in der *Förster*-Theorie aus der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen angeregtem Zustand im Donormolekül und anregbaren dipolaren Schwingungszuständen im Akzeptormolekül. R_0 kann berechnet werden nach

$$R_0 = 0.02108[\kappa^2 \Phi_D n^{-4} J(\lambda)]^{1/6},$$

Gleichung 8

wobei κ^2 ein Orientierungsfaktor der Donor- und Akzeptor-Übergangsdipolmomente, Φ_D die Quantenausbeute (engl. QY = *quantum yield*,) des Donors, n der Brechungsindex des Mediums und

$$J(\lambda) = \frac{\int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda) d\lambda}$$

Gleichung 9

das Überlappungsintegral des Donor-Emissionsspektrum $F_D(\lambda)$ und des Akzeptor-Absorptionsspektrums $\epsilon_A(\lambda)$ ist.^[98] Der Orientierungsfaktor κ^2 kann Werte von $0 \leq \kappa^2 \leq 4$ annehmen und kann für ein Paar von Dipolübergangsmomenten nach

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2$$

Gleichung 10

berechnet werden, wobei θ_T der Winkel zwischen Donor und Akzeptorübergangsdipolmoment und $\theta_{D,A}$ der Winkel zwischen Donor- bzw. Akzeptorübergangsdipolmoment und der Verbindungsgeraden zwischen den Mittelpunkten der Übergangsdipolmomente ist. Für zufällig im Raum verteilte und zufällig orientierte Donor- und Akzeptordipole ergibt sich für den Orientierungsfaktor ein Wert $\kappa = 2/3$.^[99] Die Gleichung für κ^2 kann auch in Bezug zum elektrischen Feld \mathbf{E}_D , das vom Donordipol induziert wird, aufgestellt werden:

$$\kappa^2 = \cos^2 \omega (1 + 3 \cos^2 \theta_D)$$

Gleichung 11

In Gleichung 11 bezeichnet ω den Winkel zwischen Akzeptordipolmoment und dem elektrischen Feldvektor des Donorfeldes \mathbf{E}_D . In optisch isotropen Materialien kann immer ein dem Donorfeld \mathbf{E}_D (anti-)paralleles Akzeptordipolmoment gefunden werden. Daher ist in diesem Fall $\cos^2 \omega = 1$.

Es konnte experimentell (u.a. von *Lunz et al.*^[100]) und in theoretischen Rechnungen (z.B. *Govorov et al.*^[101]) gezeigt werden, dass die Gegenwart von Metallpartikeln eine Erhöhung der FT-Rate zwischen Fluorophoren bewirken kann, wobei angenommen wird, dass die MNP als intermediärer Akzeptor und Donor agieren.

Der Effekt der Plasmonenfeldverstärkung wurde in theoretischer und experimenteller Betrachtung z.B. von der Forschungsgruppe um *N. A. Kotov* in einer Reihe von Veröffentlichungen behandelt.^[88,89,102] Zwei Veröffentlichungen von *Lee et al.* beschreiben dabei verstärkte PL in Lösungen von CdTe-Nanodrähten, die über Streptavidin(SA)-Biotin(B)-Kupplung mit AuNP bzw. AgNP umhüllt wurden. Die PL-Intensität der B-CdTe-Nanodrähte zeigte dabei mit fortschreitender Zeit nach Zugabe von SA-AuNP eine graduelle Zunahme bis zu

einer Verfünfachung der Anfangsintensität (Abb. 2-22). Berechnungen der Plasmonenfeldverstärkung der MNP-Schale zeigen, dass die gemessene PL-Verstärkung mit dem verstärkten elektrischen Feld in der Nähe der MNP erklärt werden kann.

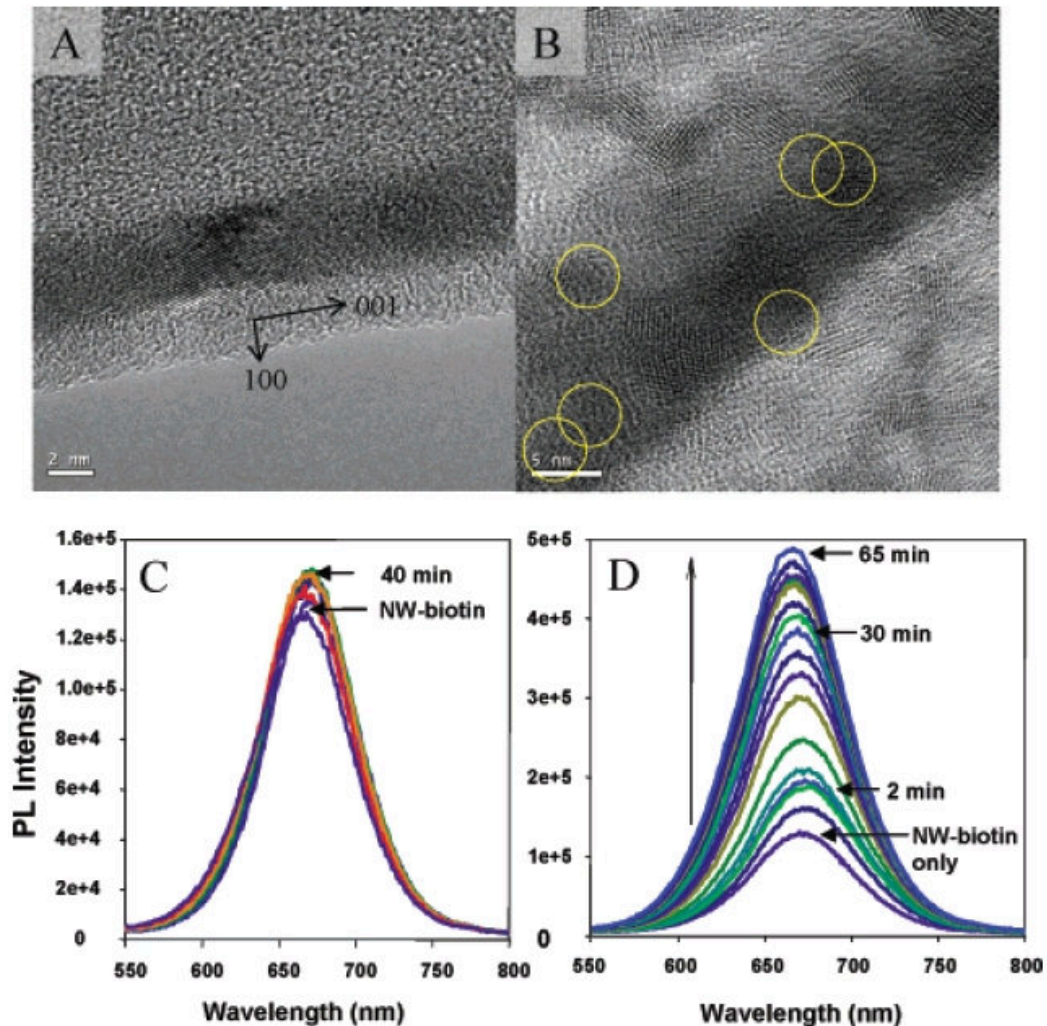


Abb. 2-22. A,B) TEM-Aufnahmen von AuNP biokonjugiert auf CdTe-Nanodräfte (ND) bei einem Verhältnis AuNP/CdTeND von 1100:1. Gelbe Kreise zeigen Bereiche, in denen charakteristische Gitterabstände von 0,23 nm der (111)-Flächen von metallischen AuNP erkannt werden können. C) Lösungs-PL-Spektren von CdTeND in Abwesenheit von AuNP. D) Lösungs-PL-Spektren von CdTeND in Abhängigkeit der Zeit nach Zugabe der AuNP (Anregungswellenlänge 420 nm in C und D) Die PL-Intensität steigt in D um einen Faktor fünf.^[88]

Das vom einfallenden Licht in der Nähe eines MNP induzierte gesamte elektrische Feld E_{ges} wurde dazu in elektrostatischer Näherung berechnet nach

$$E_{ges} = E_0 + \frac{3n(dn) - d}{\epsilon_m R^3},$$

Gleichung 12

wobei \mathbf{E}_0 das äußere elektrische Feld, \mathbf{d} das induzierte Dipolmoment der AuNP, \mathbf{n} der Einheitsvektor gerichtet vom Partikelzentrum, R der Abstand vom Partikelzentrum und ϵ_m die dielektrische Konstante des Mediums definieren. Das induzierte Dipolmoment wurde mit dem Partikelradius a und der DF der AuNP $\epsilon(\lambda)$ berechnet nach:

$$\mathbf{d} = a^3 \epsilon_m \frac{\epsilon(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon(\lambda) + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0.$$

Gleichung 13

Der Feldverstärkungsfaktor $R(\lambda)$ (in Ref.^[102] mit $P(\lambda)$ bezeichnet und nicht mit dem Abstand R zu verwechseln) wurde berechnet als das Verhältnis des über Raumwinkel Ω gemittelte, quadrierte gesamte elektrische Feld \mathbf{E}_{ges} zum äußeren elektrischen Feld \mathbf{E}_0 in Abwesenheit von MNP:

$$R(\lambda) = \langle \mathbf{E}_{ges}^2 \rangle_{\Omega} / \mathbf{E}_0^2.$$

Gleichung 14

Die Ergebnisse der Rechnungen von Kotovs Gruppe zeigen, dass E-Feldverstärkungseffekte von einzelnen Partikeln sehr schwach sind, während bei der Ausbildung einer dichten AuNP-Hülle (im Modell als hohler Zylinder betrachtet) ein signifikanter Feldverstärkungseffekt berechenbar ist, der das experimentelle Messergebnis erklärt (Verstärkungsfaktor fünf, Abb. 2-23). Der Plasmonenfeldverstärkungseffekt wird auch von anderen Gruppen in vergleichbarer Weise in ihren Publikationen diskutiert. Allerdings ist der Mechanismus, nach dem die Feldverstärkung zu einer PL-Intensitätsverstärkung führt noch nicht voll ständig aufgeklärt und mehrere Effekte treten möglicherweise parallel auf. Es werden eine Erhöhung der radiativen oder absorptiven Rate,^[72] oder komplexere Mechanismen unter Betrachtung nicht-radiativer Prozesse,^[103] die z.B. zu einer Verringerung des „Blinkens“ von SNP führen,^[104] angenommen.

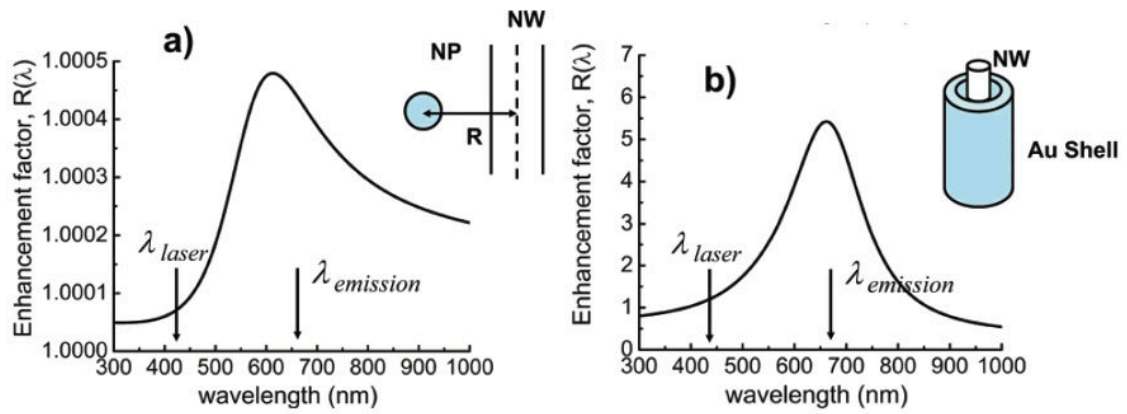


Abb. 2-23 a) E-Feldverstärkungsfaktor $R(\lambda)$ im Zentrum eines Nanodrahtes in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet für ein AuNP im Abstand von 9,75 nm. b) E-Feldverstärkungsfaktor $R(\lambda)$ im Zentrum eines Nanodrahtes in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet für einen hohlen Au-Zylinder des inneren Radius 7,6 nm und äußeren Radius 11,6 nm um den CdTe-Nanodraht. Die Pfeile zeigen die Wellenlängen des Anregungslichts und des Emissionsmaximums.^[88]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung

3.1.1 Goldnanopartikel

AuNP wurden unter Einsatz einer von *Zheng* et al. beschriebenen Methode synthetisiert.^[35] Diese Methode liefert monodisperse Partikel im Größenbereich von 5-8 nm.

Abb. 3-1 zeigt eine Zusammenstellung von TEM-Aufnahmen verschiedener Proben von DT-AuNP, die bei unterschiedlichen Temperaturen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Toluol oder Benzol) hergestellt wurden. Die Reaktionstemperatur betrug A) 50 °C, B) 55 °C und C) 60 °C bei einer Reaktionsdauer von einer Stunde. Die Partikel zeigen eine mit der Reaktionstemperatur ansteigende durchschnittliche Größe von 5,4 nm, 6,4 nm und 7,7 nm. Ein Einfluss des Lösungsmittels (Toluol in A und C, Benzol in B) ist hier nicht zu erkennen. Die Partikel besitzen annähernd sphärische Morphologie bei Größenverteilungen von ~10%. Die Extinktionsspektren von 5,4 nm und 6,4 nm großen DT-AuNP sind in Abb. 3-2 gezeigt. Die Absorptionsmaxima der Plasmonenresonanz liegen bei 520 nm für 5,4 nm DT-AuNP und bei 524 nm für 6,4 nm DT-AuNP.

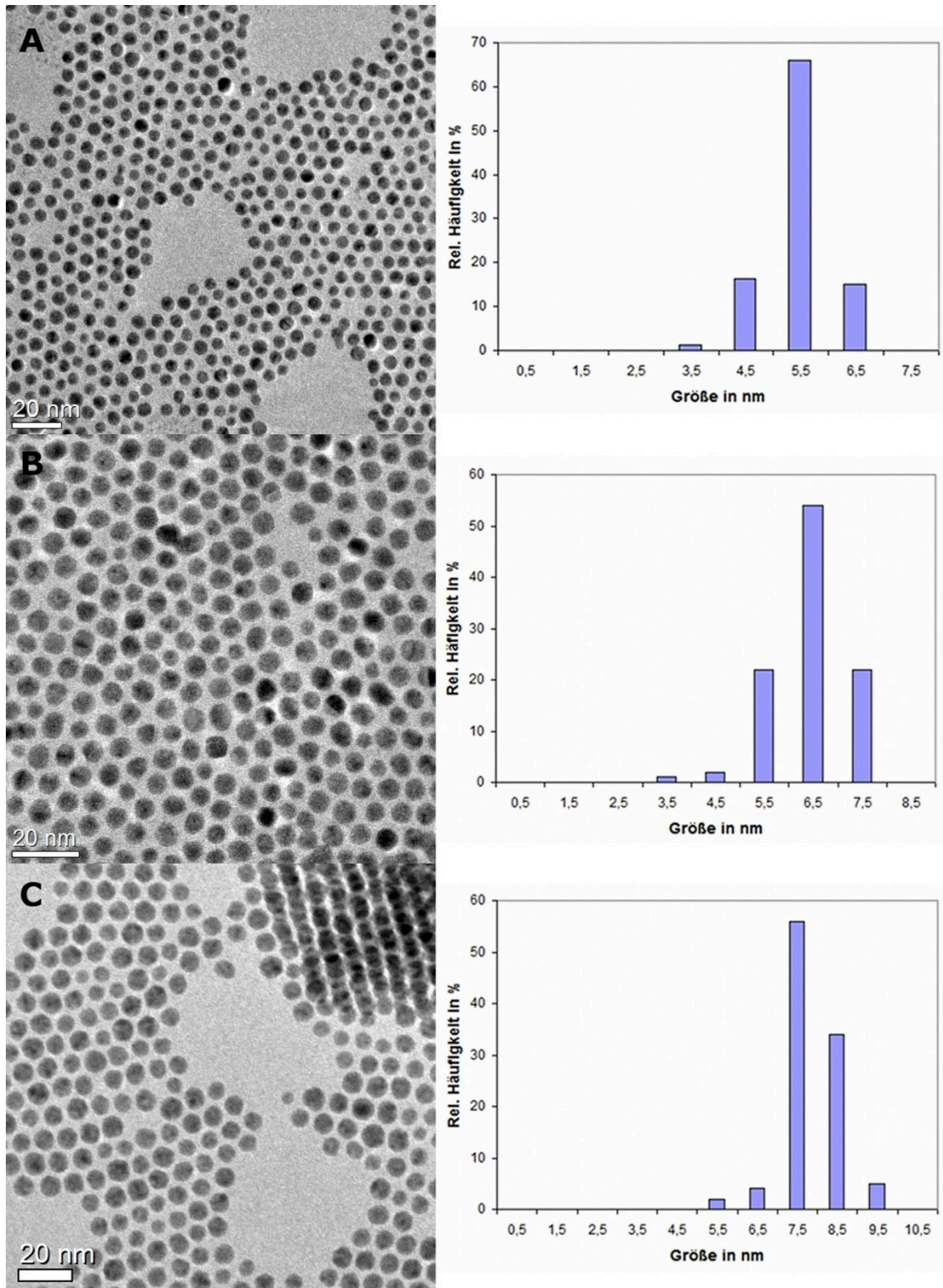


Abb. 3-1. TEM-Aufnahmen und Histogramme der Größenverteilungen von DT-AuNP. A) Partikeldurchmesser ($5,4 \pm 0,4$) nm, Reaktionstemperatur 50 °C, Lösungsmittel: Toluol; B) ($6,4 \pm 0,6$) nm, 55 °C, Benzol; C) ($7,7 \pm 0,8$), 60 °C, Toluol.

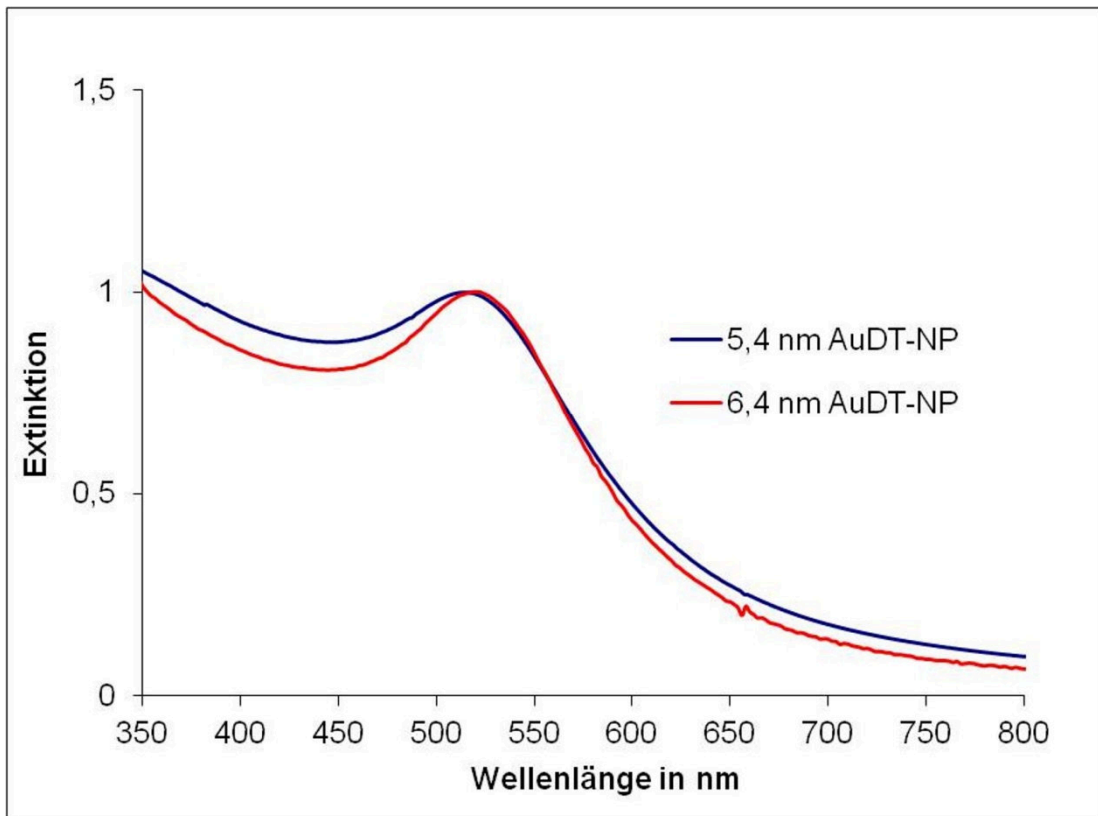


Abb. 3-2. UV-Vis-Spektren von $(5,4 \pm 0,4)$ nm und $(6,4 \pm 0,6)$ nm AuDT-NP, normiert auf das Extinktionsmaximum bei 520 nm bzw. bei 524 nm.

3.1.2 Silbernanopartikel

AgNP wurden in einer Polyolsynthese dargestellt, die in vorhergehenden Arbeiten in der AG Schlecht entwickelt wurde.^[38] Die Methode liefert sphärische Partikel mit steuerbarer Größe in relativ enger Größenverteilung; je nach Reaktionsbedingungen, Verwendung eines Koliganden bzw. den anschließenden Aufarbeitungsschritten.

Die generelle Vorgehensweise war dabei wie folgt. In einer Heißinjektionsmethode wurden unter Argonatmosphäre Silbertrifluoroacetat und Ölsäure in *tert*-Butyltoluol (TBT) gelöst. Diese Lösung wurde in eine heiße 1,2-Hexadecandiolösung (HDD) in TBT injiziert. HDD wurde im Verhältnis 2:1 in Bezug auf Ag⁺ eingesetzt. Die Injektionstemperatur wurde im Bereich 100-130 °C gewählt. Nach der Injektion wurde für einige Minuten in der Hitze gerührt. An dieser Stelle wurde entweder mit einem polaren Lösungsmittel gefällt und aufgearbeitet, wobei Ölsäure-AgNP erhalten wurden, oder durch Injektion von DT ein Ligandenaustausch und *Digestive-ripening* eingeleitet. Die Mischung wurde dann noch einige Stunden in der Hitze gerührt und danach ebenfalls durch Fällung aufgearbeitet, wobei DT-AgNP erhalten wurden.

Nach der Injektion der Silbertrifluoroacetatlösung zeigte sich sofort eine Gelbfärbung der Lösung. Mit weiterem Reaktionsverlauf zeigte sich eine Intensivierung der Farbe zu braun und schließlich schwarze Erscheinung des Gemischs. Die anfängliche Gelbfärbung kann mit einer rasche Keimbildung erklärt werden, die dann in das Partikelwachstum übergeht, wobei die steigende Konzentration und Größe der AgNP nach ~5-10 min die braune bis schwarze Erscheinung der Lösung bewirkt. In höherer Verdünnung sind AgNP-Lösungen gelb bis gelbbraun.

Bei der Synthese erhaltene Ölsäure-AgNP besitzen eine durchschnittliche Größe von ~4-7 nm abhängig von der Reaktionstemperatur und Wachstumsdauer. Abb. 3-3 zeigt TEM-Aufnahmen und das Histogramm der gemessenen Partikelgrößen einer Probe von Ölsäure-AgNP, die bei einer Injektions- und Wachstumstemperatur von 120 °C (Badtemperatur) und einer Wachstumsdauer von 5 min synthetisiert wurde. Zur Synthese wurde bei einem Ligand/Ag⁺-Ionen-

Verhältnis von 10:1 mit einem Volumenverhältnis von Injektions- zu Reduktionslösung von ~1:3 gearbeitet. Die Ag^+ -Konzentration betrug bezogen auf das Gesamtvolumen $c(\text{Ag}^+) = 19 \text{ mM}$. Die Produktpartikel sind durchschnittlich $(4,4 \pm 0,7) \text{ nm}$ groß. Wenige Partikel sind deutlich größer als der Durchschnitt bei einem Durchmesser im Bereich von 10-15 nm.

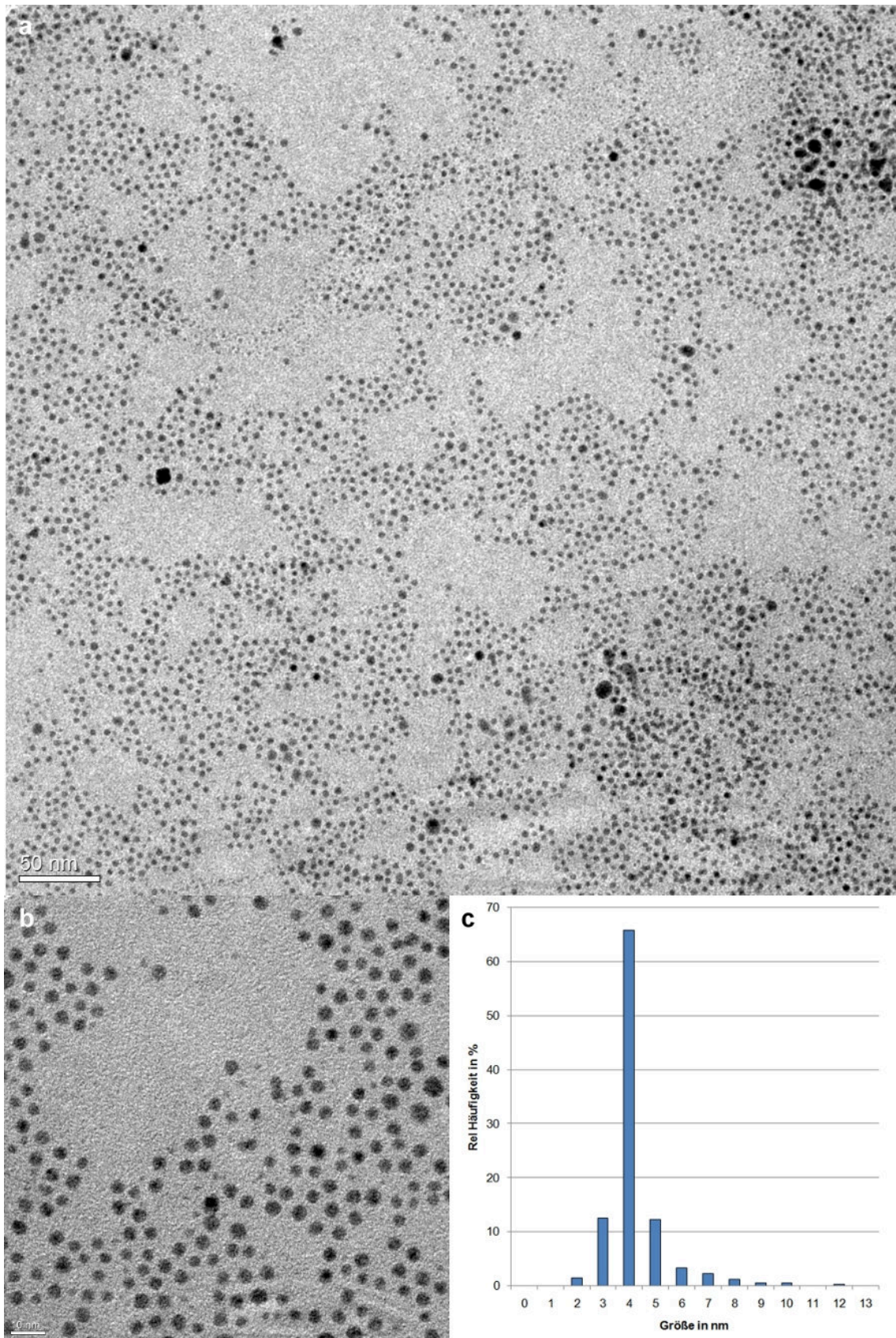


Abb. 3-3 TEM-Aufnahmen von Ölsäure-AgNP mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $4,4 \pm 0,7$ nm (a,b) und das Histogramm der Größenverteilung der Partikel (c). Wenige Partikel sind deutlich größer. Diese Partikel haben ungefähr den dreifachen Durchmesser der durchschnittlichen Partikel.

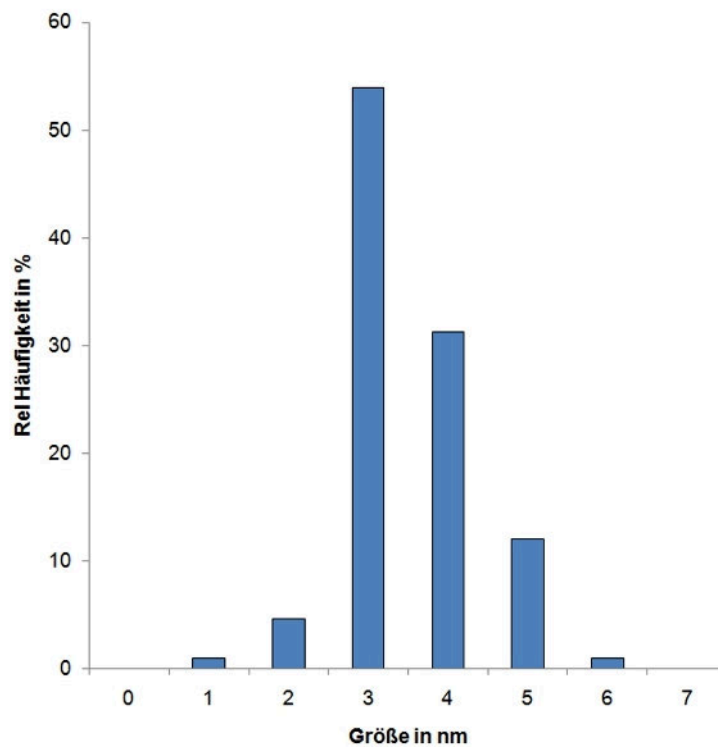
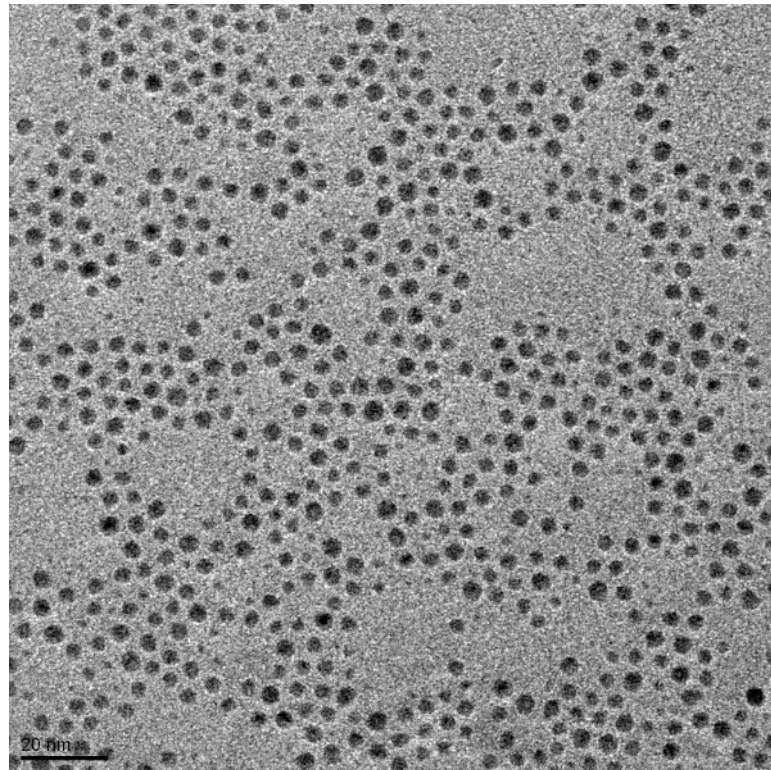


Abb. 3-4 TEM-Aufnahme von DT-AgNP und Histogramm der Größenverteilung der Partikel (unten). Die Partikel sind durchschnittlich $3,5 \pm 0,5$ nm groß.

Nach *digestive-ripening* erhaltene DT-AgNP sind in der Regel durchschnittlich 3-5 nm groß und zeigen eine Größenverteilung von 10-15 % (Abb. 3-4). Dodecanthiol ist vermutlich in der Lage größere verzwilligte Partikel

anzuzüchten und gleichzeitig bereits ein sehr guter Stabilisator für Ag-Partikel mit geringen Größen im Bereich von 3-5 nm.^[40]

Abb. 3-5 zeigt die Extinktionsspektrum von AgNP verschiedener Partikelgröße und Zusammensetzung der Ligandhülle. Das Maximum der Plasmonenresonanz von 4,1 nm Ölsäure-AgNP und 4,4 nm Ölsäure-AgNP liegt bei einer Wellenlänge von 417 nm bzw. 420 nm. Das Maximum der Plasmonenresonanz von 3,5 nm DT-AgNP und 4,1 nm DT-AgNP nm liegt bei einer Wellenlänge von 432 nm bzw. 440 nm. Die Abhängigkeit der Lage der Plasmonenresonanz von der Partikelgröße und des Liganden sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[15]

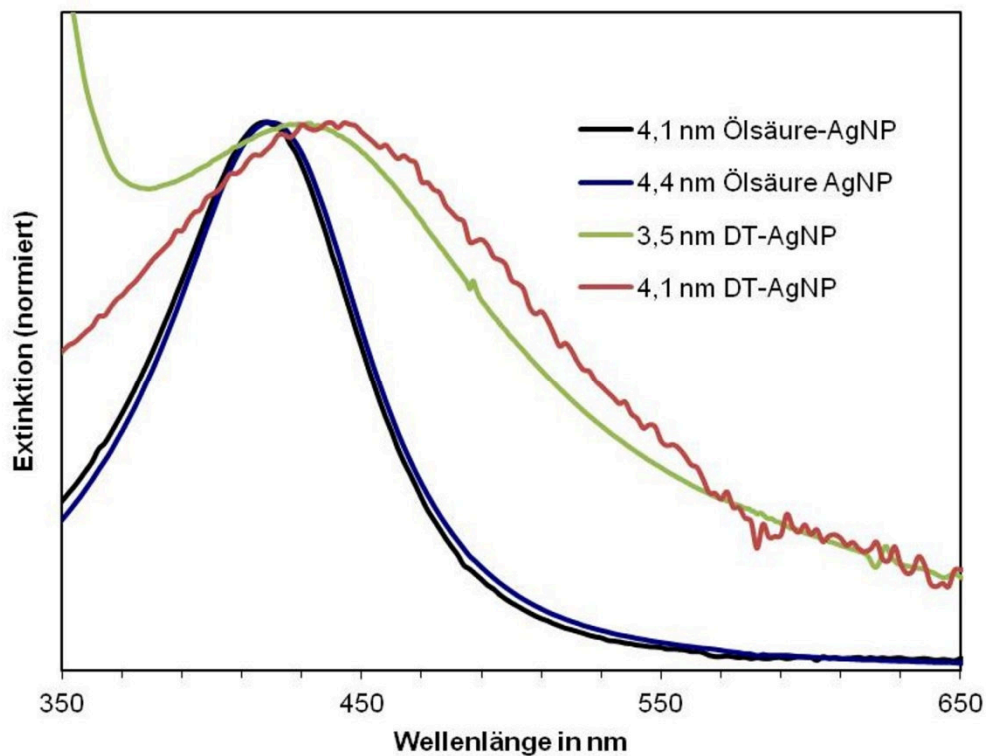


Abb. 3-5 UV-Vis-Extinktionsspektren von AgNP hergestellt mit der Heißinjektionsmethode.

Der Bereich der Injektionstemperatur, in dem stabile AgNP erhalten werden, ist begrenzt. Wird eine Injektionstemperatur von ~ 100 °C unterschritten, findet keine Reduktion des Silbertrifluoroacetats statt. Bei Injektionstemperaturen >150 °C ist sehr schnell Feststoffbildung zu erkennen, da Ölsäure bei diesen Temperaturen nicht mehr ausreichend auf der Silberoberfläche bindet.

Niedrige Ölsäure:Ag-Verhältnisse ($< 10:1$) und große Volumenverhältnisse von Injektions- und Reduktionslösung ($V_{\text{Inj}}/V_{\text{Red}} > 0,3$) führen ebenfalls zu schlechten Syntheseergebnissen. Abb. 3-6 zeigt eine Probe von Ölsäure-AgNP, die bei einer geringen Ölsäurekonzentration (Ölsäure:Ag 5:1) synthetisiert wurde. Die Reaktion wurde nach zwei Minuten Wachstumszeit bei einer Wachstumstemperatur von 120 °C durch Fällen mit EtOH beendet. TEM-Analyse zeigt polydisperse Partikel mit Durchmessern von teilweise $d > 20$ nm. Da die Ölsäurekonzentration gering, sind die Partikel nicht ausreichend passiviert, und es tritt schnelles Wachstum und Aggregation von Partikeln auf. Dies zeigt sich an der undefinierten Partikelmorphologie, die stark von der sphärischen abweicht (Abb. 3-6a) und der Polydispersität der Proben. In HRTEM-Aufnahmen sind vielfachverzwillingte Partikel zu erkennen. Abb. 3-6b zeigt eine HRTEM-Aufnahme eines Partikels, der aus der Verschmelzung von mehreren vielfachverzwillingten Partikeln entstanden zu sein scheint.

Abb. 3-7 zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme eines fünffach verzwillingten Partikels, das aus fünf Tetraedern über die (111)-Flächen verzwillingt ist. Dabei ist die Struktur leicht verzerrt, so dass aus den Tetraedern ein Dekaaeder aufgebaut ist. Die *Fast-Fourier-Transformation* (FFT) der Aufnahme zeigt eindeutig eine 5-zählige Symmetrie. Durch Maskierung der Intensitätsmaxima der FFT wird der periodische Anteil der Bildinformation hervorgehoben. Die durch inverse FFT (iFFT) gewonnene Aufnahme lässt nun deutlich die Atomsäulenpositionen erkennen. Das mehrfach verzwillingte Partikel ist entlang der [011]-Achse orientiert. Die Intensitätsmaxima in der FFT können den (222)-Reflexen in den drei verschiedenen Orientierungen der Tetraeder zugeordnet werden. Es wird daher eine neue Maskierung gewählt, bei der die Lagen der theoretischen Intensitätsmaxima des Beugungsmusters entlang der [011]-Achse im niedrigfrequenten Bereich der FFT ebenfalls maskiert werden. Diese sind aufgrund der nicht-optimalen Aufnahmebedingungen in der Fourier-Transformation nicht zu erkennen. Das aus der iFFT der zweiten Maskierung gewonnene Bild ist nun deutlich kontrastreicher und die einzelnen Atomsäulen sind gut erkennbar. Die fünffache Symmetrie ist nun gut zu erkennen und der ausgemessene Netzebenenabstand für die (100)-Ebenen stimmt mit $d = 0,41$ Å mit der Gitterkonstante des Silbers überein (PDF-Nr. 4-0783).

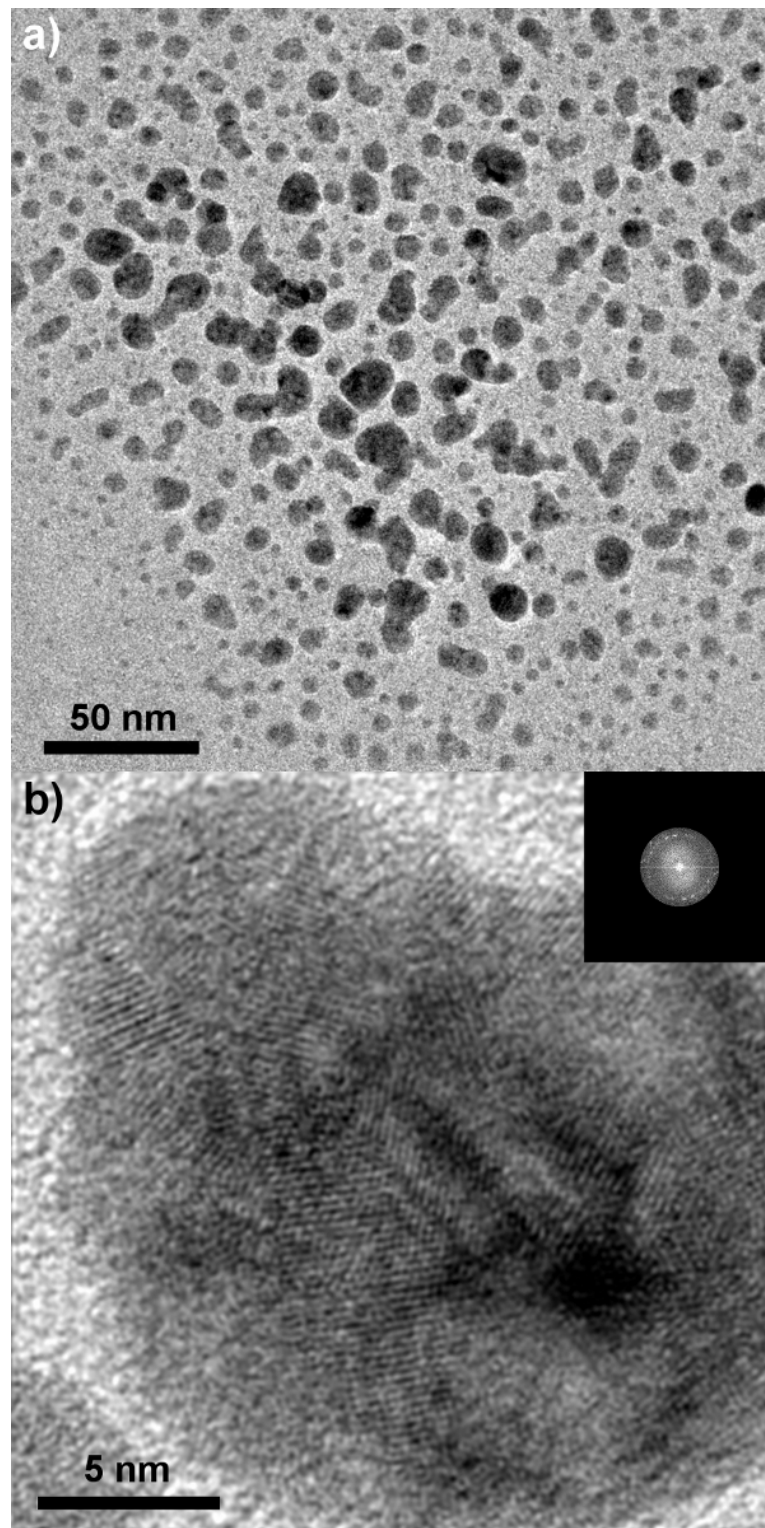


Abb. 3-6. a) TEM-Aufnahme von polydispersen Ölsäure-AgNP. Die Partikel sind aufgrund einer zu geringen Ligandenkonzentration irreversibel aggregiert und weichen von einer sonst beobachteten rein sphärischen Morphologie deutlich ab. b) Fourier-filtrierte HRTEM-Aufnahme eines vielfach verzwilligten Partikels. Es ist das Zusammenwachsen eines 7,5 nm Partikels (links oben) mit einem 20 nm Partikel zu erkennen. Beide Partikel zeigen eine vielfache Facettierung, was dafür spricht, dass beide bereits durch Aggregation mehrerer kleiner Partikel entstanden. Der Einsatz zeigt die maskierte FFT, der ursprünglichen Aufnahme.

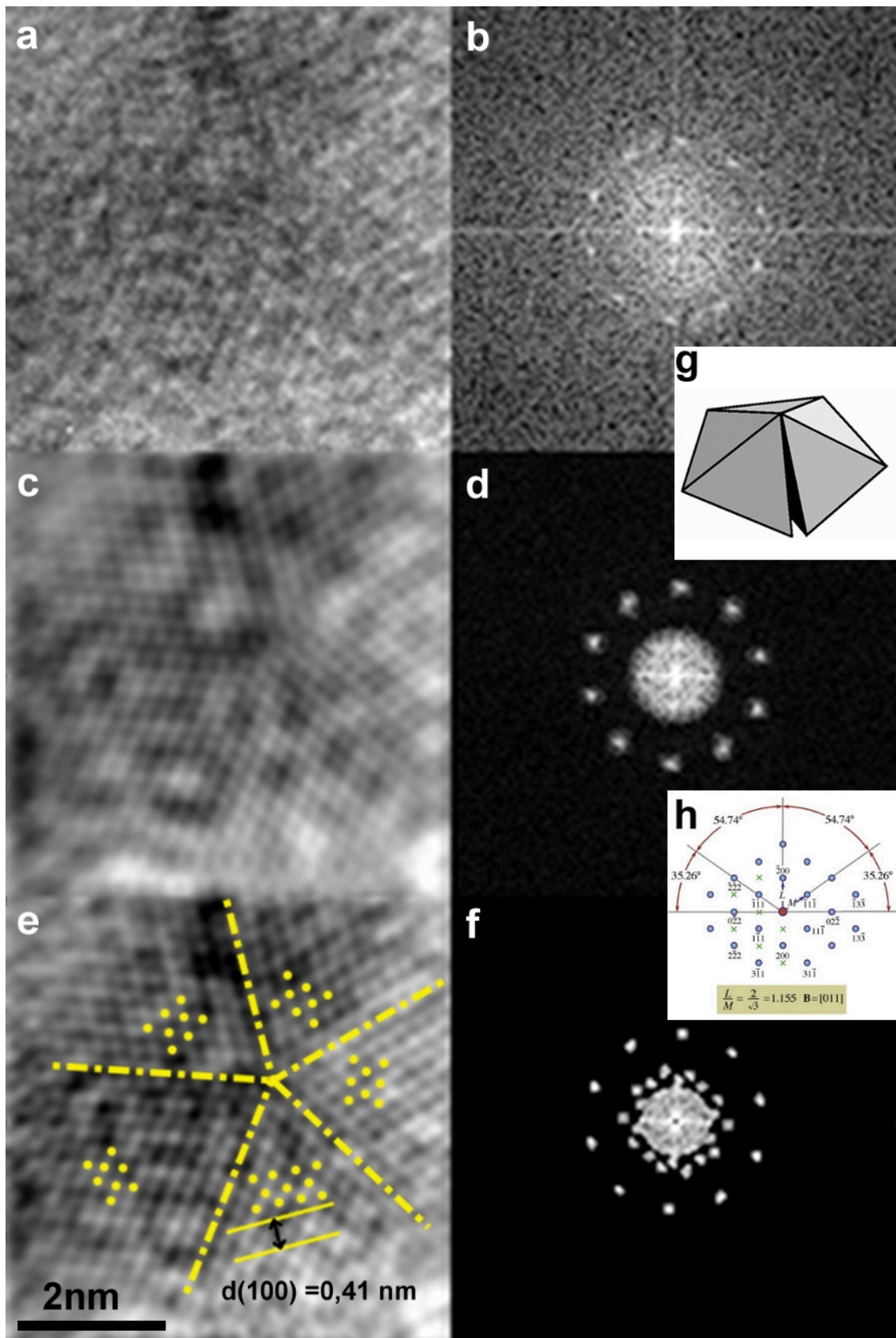


Abb. 3-7. a) TEM Aufnahme eines mehrfach verzwilligten Ag-Nanokristalls. b) FFT der Aufnahme in a zeigt fünfzählige Symmetrie der FFT-Maxima c) Erste Fourier-Filtration (iFFT von d). e) Zweite Fourier-Filtration (iFFT von f, gelb: Verdeutlichung der ungefähren Lagen von Atomen und Zwillungsebenen). g) Schematische Darstellung eines verzerrten Dekaeders aufgebaut aus fünf Tetraedern.^[105] h) Beugungsmuster eines kubischen Kristalls in [011]-Orientierung.^[106]

3.1.3 Kupfernanopartikel

Zur Synthese von CuNP wurde ein der AuNP-Synthese nach *Zheng et al.* nachempfundenes Reaktionssystem untersucht.^[35] Das Ziel sollten luftstabile, kristalline und möglichst sphärische CuNP im Größenbereich von 5-10 nm sein, die sich durch eine ausgeprägte Plasmonenresonanz im Bereich von ~560 nm auszeichnen sollten. Dieses Ziel konnte nicht vollständig erreicht werden, allerdings konnte ein relativ eleganter Weg gefunden werden, um Cu-Ionen in Gegenwart nur eines Liganden aus einer homogenen Lösung heraus im einphasigen organischen Milieu zu reduzieren und so relativ monodisperse aber wenig kristalline CuNP mit Größen von ~3 - 4 nm zu synthetisieren.

Die Oxidationsempfindlichkeit von CuNP, sowie die komplexe Chemie des Kupfers an sich, bei der Suche nach einer geeigneten Vorläuferverbindung für eine Reduktion im organischen Milieu, stellen die Gründe dar, weshalb trotz des großen Fortschritts in der Nanosynthese, noch immer keine voll zufriedenstellende, hochskalierbare Methode zur Darstellung von monodispersen CuNP existiert. Eine Oxidation der Partikeloberflächen hat ein Verschwinden der Plasmonenresonanz zu Folge. Aus der Literaturrecherche zeigt sich, dass Thiole in der Lage sind CuNP zumindest zeitweise vor Oxidation durch Luftsauerstoff zu schützen.^[44]

In ersten Versuchen wurde ein System aus CuCl als Kupferquelle (vermutlich verunreinigt mit einem kleinen Teil CuCl₂) und Ölsäure als Ligand in einem hochsiedenden Lösungsmittel (TBT oder Dodecan) untersucht. In typischen Versuchen wurde CuCl unter Argonatmosphäre in einem Kolben vorgelegt, mit Ölsäure und Dodecan versetzt und bei 70-100 °C entgast. Es wurde ein Ölsäure:Cu-Ionen-Verhältnis von 15:1 bei einer Konzentration der Ölsäure von 180 mM eingesetzt. Dies führte zur Bildung einer grün-blauen, leicht trüben Mischung. Die Färbung der Lösung deutete auf eine zumindest teilweise erfolgreiche Koordination der Kupferionen durch Ölsäure hin. An diesem CuCl/Ölsäure/Dodecan-System wurden der Einsatz von 1,2-HDD, NaBH₄ und Superhydrid als Reduktionsmittel getestet. Diese Versuche führten jedoch nicht zu isolierbaren CuNP. Bei Verwendung von NaBH₄ als Pulver oder in Form einer Lösung von NaBH₄ in THF konnten keine Hinweise auf eine Reaktion erkannt

werden. Wenn Lithiumtriethylboranat („Superhydrid“) als Reduktionsmittel eingesetzt wurde, zeigte sich unmittelbar die Bildung eines grauen Feststoffs, aus dem keine CuNP isoliert werden konnten. Bei Einsatz von 1,2-HDD konnte auch nach dem Aufheizen bis auf 150 °C keine Reaktion beobachtet werden. Erst als Aminborankomplex nach Abkühlen auf 70 °C zusätzlich hinzugegeben wurde, konnte zunächst eine Entfärbung der grün-blauen Lösung, anschließende Gelbfärbung und danach Färbung zu braun und schwarz beobachtet werden. Dies spricht für eine erfolgreiche Reduktion des Kupferchlorids zu Kupfer durch TBAB und anschließendes Partikelwachstum.

In weiteren Versuchen wurde daher jeweils TBAB als Reduktionsmittel verwendet. Zum Beispiel konnte aus dem CuCl/Ölsäure/Dodecan-System unter Heizen auf 65 °C mit TBAB reduziert und nach 15 min durch Fällen mit EtOH aus der dann schwarzen Lösung ein gelb-braunes Produkt erhalten werden. Dieses ließ sich durch Behandlung im Ultraschallbad in Suspension bringen und für das TEM präparieren. Die TEM-Aufnahmen zeigen Partikel mit Größen von ~2-100 nm (Abb. 3-8). Damit ist es zunächst gelungen Cu-Ionen aus organischer Lösung in Gegenwart von Ölsäure zu reduzieren und NP zu erhalten, die entweder aus Cu(0), einem Kupferoxid oder einer Mischung dieser beiden aufgebaut sein müssen, da das einfache Reaktionssystem keine anderen Komponenten enthält (Reaktionsprodukte des TBAB sind in EtOH löslich). Allerdings gelingt hier noch keine ausreichende Kontrolle des Partikelwachstums durch alleinige Koordination mit Ölsäure.

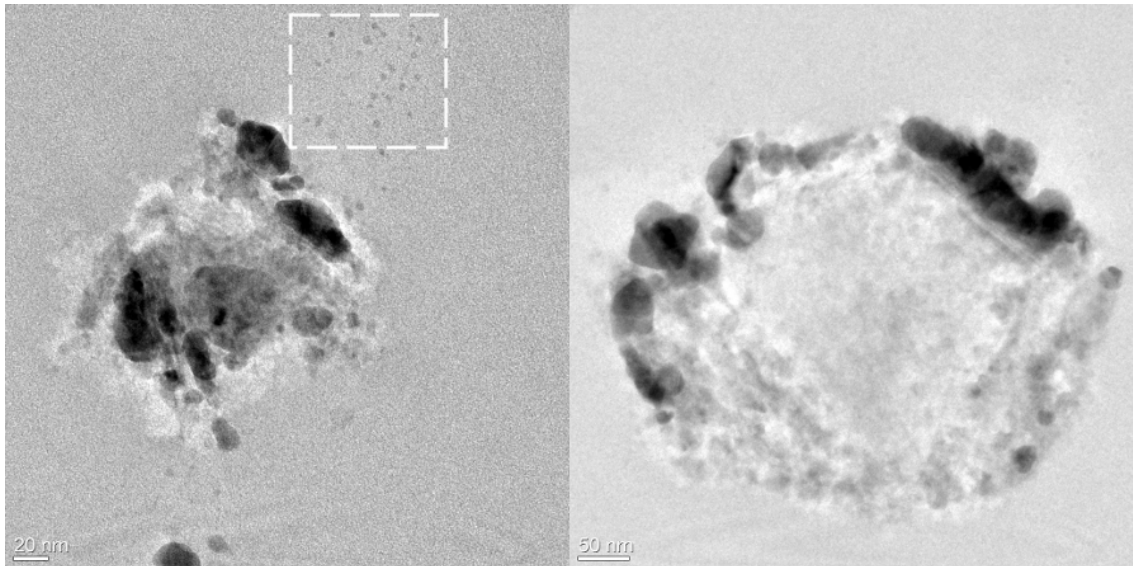


Abb. 3-8 CuNP nach Reduktion von $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ in Gegenwart von Ölsäure. Die $\sim 2\text{-}100$ nm großen Partikel sind aggregiert und agglomeriert. In der linken Aufnahme sind sphärische, nicht agglomerierte Partikel von $\sim 2\text{-}5$ nm Größe zu erkennen (weiß gestrichelter Kasten).

Um das Wachstums der Partikel im $\text{CuCl}/\text{Ölsäure}/\text{Dodecan}/\text{TBAB}$ -System weiter zu begrenzen, wurde deshalb der Einsatz von DT zusätzlich zu Ölsäure untersucht. Dazu wurde DT $\sim 2\text{-}3$ min nach der TBAB-Zugabe in die Reaktionsmischung injiziert (Verhältnis $\text{DT}:\text{Cu}^+ = 15:1$). Danach ließen sich nach Aufarbeitung CuNP isolieren, die stabile Lösungen in Toluol bildeten. TEM-Aufnahmen zweier Proben zeigen die Bildung von $\sim 2,5$ nm großen Partikeln bei Injektions- und Wachstumstemperatur von 60 bzw. 70 °C und einer Wachstumsdauer von 15 bzw. 10 min (Abb. 3-9). Die Größenverteilung der Partikel wurde an Hand von freiliegenden Partikeln in beiden Proben auf ~ 20 % bestimmt. Die dichte, teilweise Ordnung zeigende Packung der Partikel deutet aber auf eine geringere Dispersität in der entstandenen Probe hin. Die Elektronenbeugungsbilder der Proben lassen sich nach der kubisch-dichtesten Packung (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, PDF-Nr. 4-0836) des Kupfers indizieren.

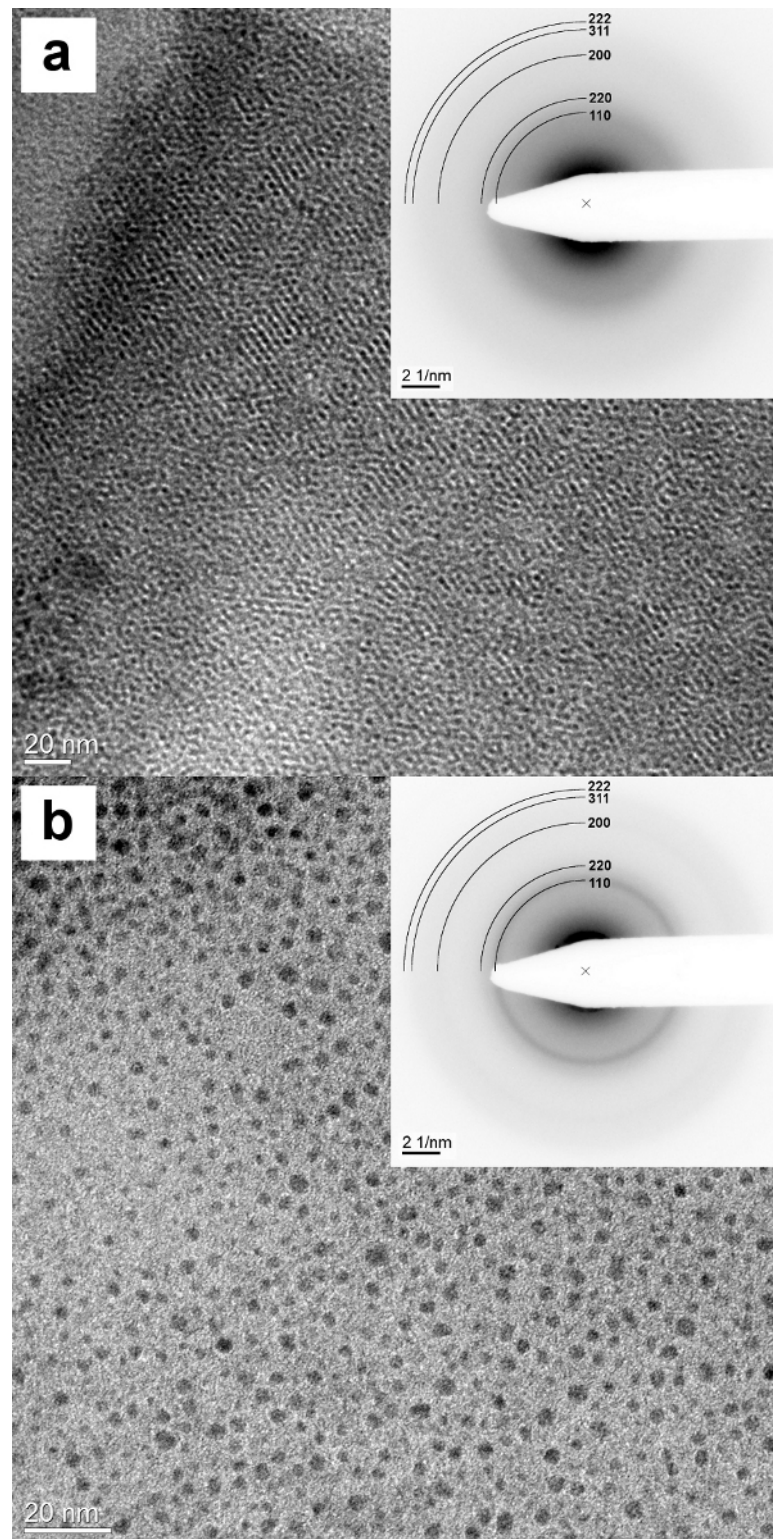


Abb. 3-9. TEM-Aufnahmen von DT-CuNP erhalten nach DT-Injektion im Anschluss an die Reduktion: a) Durchschnittliche Größe 2,5 nm, Wachstumstemperatur 70 °C, Wachstumsdauer 10 min, b) 2,4 nm, 60 °C, 15 min. Elektronenbeugungsbilder und theoretische Reflexlagen von Kupfer (Einsätze in a und b; Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, PDF-Nr. 4-0836).

TEM-Aufnahmen und Histogramme der Größenverteilung zweier Proben, die während einer laufenden Reaktion bei 55 °C nach 2 min und nach 30 min entnommen wurden sind in Abb. 3-10 gezeigt. Bei der Reaktion wurde sofort nach

Zugabe von TBAB, DT injiziert. Es ist zu erkennen, dass während dieser Zeit kein Partikelwachstum über eine Größe von ~ 3 nm hinaus stattgefunden hat. Eher werden im Gegenteil nach 30 min durchschnittlich etwas kleinere Partikel gefunden, was mit einem Nachwachsen von Partikeln aus Partikelkeimen, die bei der Aufarbeitung der 2-min-Probe nicht gefällt und somit abgetrennt wurden, zu erklären sein könnte.

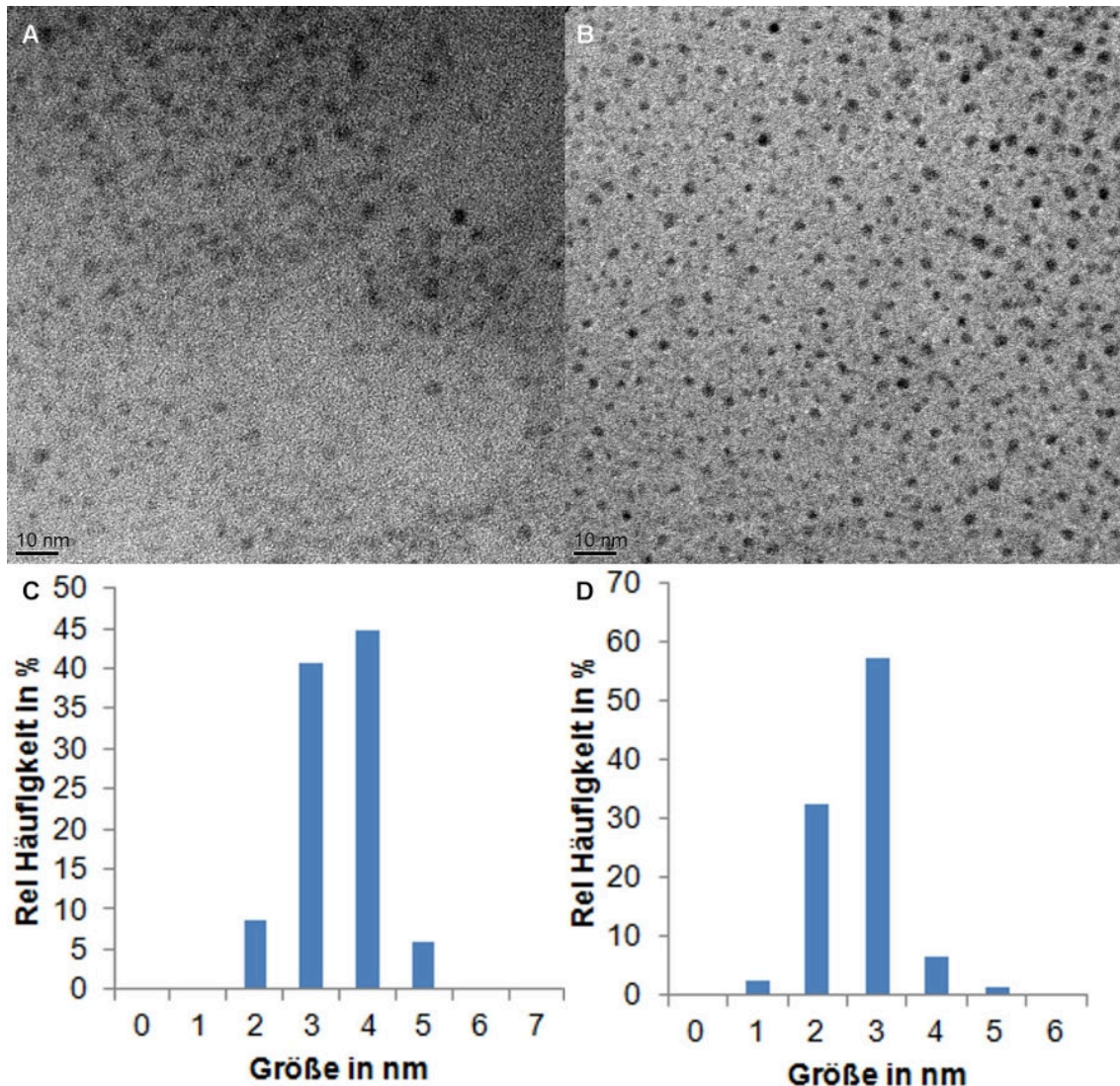


Abb. 3-10 Vergleich von TEM-Aufnahmen und Größenhistogrammen von zwei CuDT-Proben, die der laufenden Reaktion entnommen wurden nach 2 min (A,C) und 30 min (B,D).

Probleme der Methode (Ölsäure/Cu-Precursor-Mischung, Injektion von Dodecanthiol nach Reduktion) bestehen in der nicht homogenen Precursor-Mischung. Diese enthielt jeweils einen Teil unlöslichen Feststoffs, was u.U. auf eine Disproportionierung von CuCl zurückzuführen ist. Auch die Injektion des Thiols „von Hand“, während sich das System in einem instabilen Zustand (schnelles

Partikelwachstum) befindet, birgt Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Wachstumsbedingungen.

Es wurde daher eine weitere Modifikation des Systems untersucht, wobei die oben genannten Probleme umgangen werden sollten. Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Kupfer(II)-chlorid Dihydrat ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) wurde im Schlenkkolben im Vakuum bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und direkt mit DT umgesetzt. Dabei zeigte sich unter Gasentwicklung die Bildung eines zähen weißen Feststoffs. Nach Entgasen wurde mit Dodecan versetzt. Die Mischung wurde im Argonstrom geheizt, wobei bei $\sim 135\text{ }^\circ\text{C}$ (Badtemperatur) die reversible Bildung einer homogenen gelben Lösung beobachtet werden konnte. Bei $140\text{ -}180\text{ }^\circ\text{C}$ wurde daraufhin TBAB hinzugegeben und für eine bestimmte Wachstumsdauer von $30\text{ -}90\text{ min}$ gerührt. Nach Abkühlen wurde durch Fällung mit EtOH an Luft aufgearbeitet.

Bei der Zugabe von DT zu wasserfreiem CuCl_2 , zeigte sich eine Reaktion anhand von Gasentwicklung und der Bildung eines zähen weißen Feststoffs. Nach Zugabe von TBAB zeigte zunächst Entfärbung und anschließende Gelb- und Braunfärbung die Bildung von DT-CuNP an. Die zum Ende der Wachstumsdauer schwarzen Produktlösungen verfärbten sich beim Stehen an Luft über einen Zeitraum von wenigen Minuten braun.

Das aus der Reaktion von CuCl_2 und DT gebildete Intermediat wurde nicht im Detail untersucht. Die gelbe Farbe der Lösung bei $135\text{ }^\circ\text{C}$ deutet aber auf eine Kupfer(I)-verbindung hin. Es ist davon auszugehen, dass in einer Redoxreaktion zuerst unter Bildung von Dodecandisulfid und Abspaltung von HCl, Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert wird und anschließend unter erneuter Abspaltung von HCl ein (möglicherweise oligomerer) Kupfer(I)-thiolatkomplex gebildet wird.^[107]

Abb. 3-11, Abb. 3-12 und Abb. 3-13 zeigen die Ergebnisse der TEM-Analyse von DT-CuNP erhalten nach Reduktion und Wachstum bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min , $160\text{ }^\circ\text{C}$ für 90 min , bzw. $180\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min . Die Produktpartikel besitzen eine durchschnittliche Größe von $(3,4 \pm 0,3)\text{ nm}$ ($140\text{ }^\circ\text{C}$), $(3,4 \pm 0,5)\text{ nm}$ ($160\text{ }^\circ\text{C}$) und $(4,4 \pm 1,2)\text{ nm}$ ($180\text{ }^\circ\text{C}$).

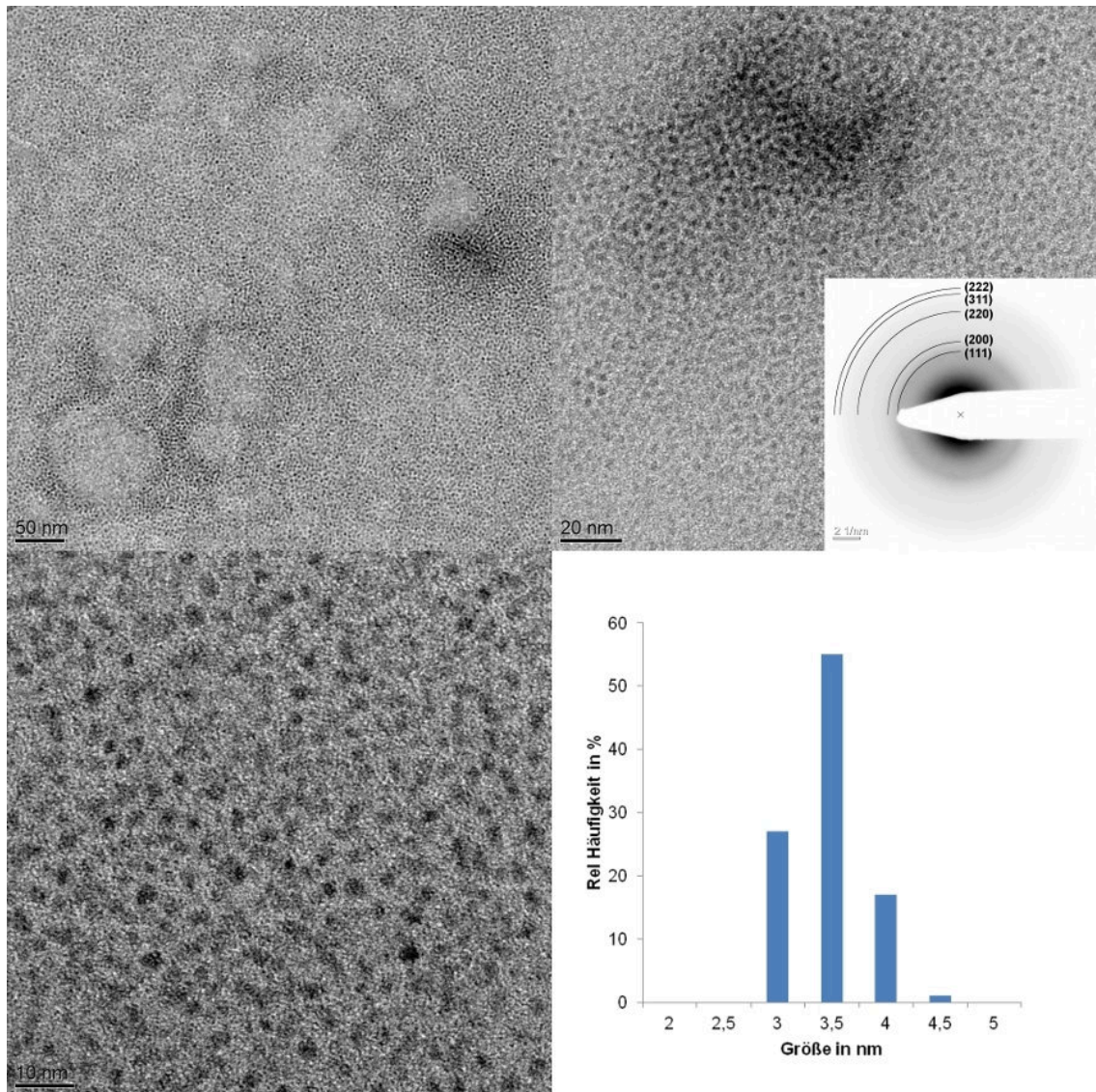


Abb. 3-11. TEM-Aufnahmen von $(3,4 \pm 0,3)$ nm DT-CuNP synthetisiert nach Reduktion und Wachstum bei $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min, Histogramm der Partikelgrößen und Elektronenbeugung indiziert nach der kubisch-dichtesten Packung des Kupfers (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, PDF-Nr. 4-0836).

Mit steigender Reaktionstemperatur ist eine Zunahme der Dispersität der Partikel zu erkennen. Die durchschnittliche Größe der Partikel ist jedoch im Temperaturbereich von $140\text{-}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ unverändert. In diesem Temperaturbereich entstandene Partikel zeigen annähernd sphärische Morphologie. Bei einer Reaktionstemperatur von $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhaltene Proben bestehen aus polydispersen Mischungen von Partikeln, wobei vermehrt Partikel auftreten, die von einer sphärischen Morphologie abweichen und Größen von $\sim 5\text{ - }10$ nm aufweisen. Dies deutet auf ein Wachstum durch Aggregation von Partikeln hin. Daraus lässt sich schließen, dass die Passivierung der Cu-Oberflächen durch das Thiol bei Temperaturen $> \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht mehr ausreicht, um eine Aggregation von Partikeln

zu verhindern. Auch ist eine bereits einsetzende Thermolyse des Kupfervorläufers möglich.^[108]

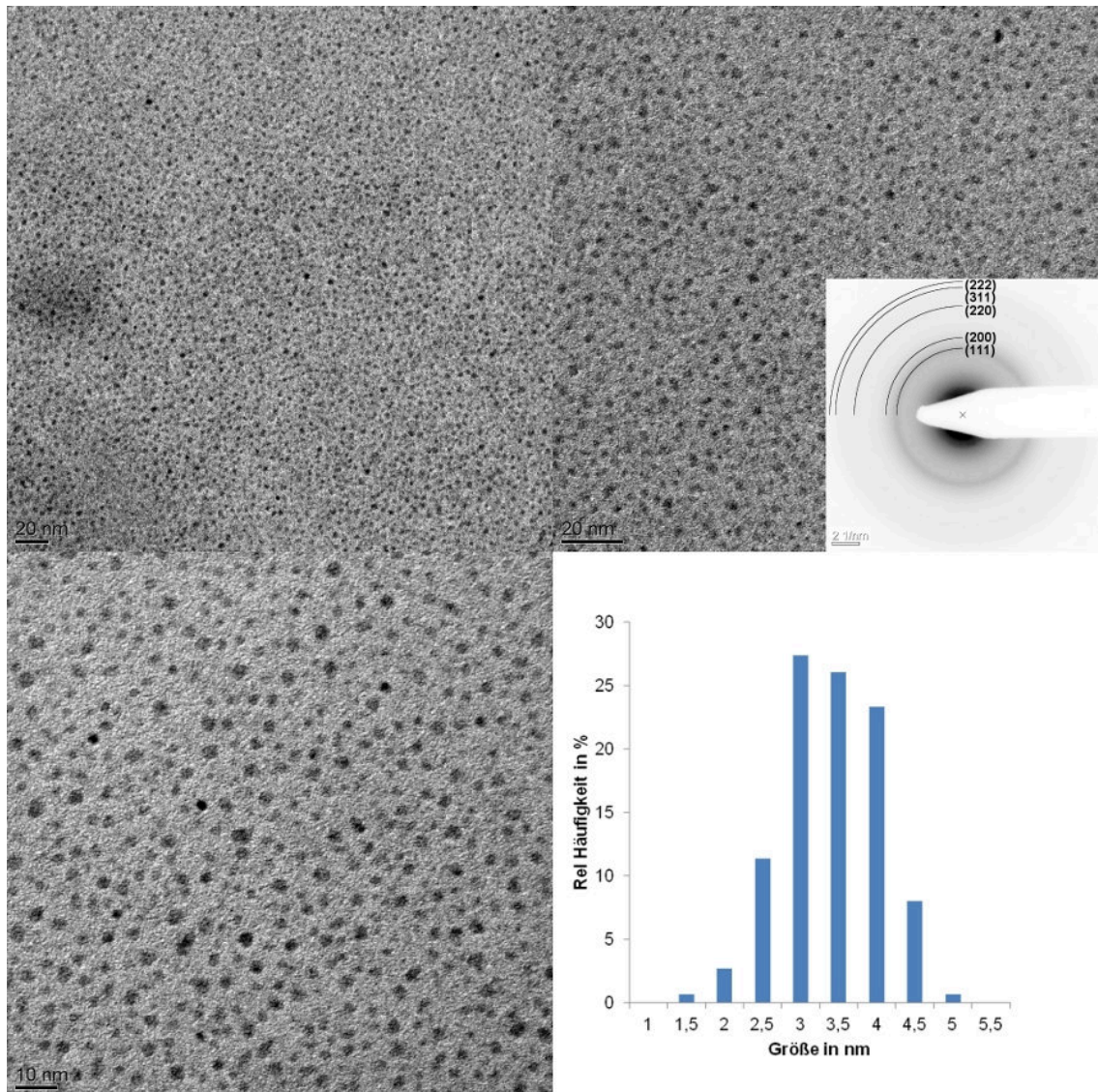


Abb. 3-12. TEM-Aufnahmen von $(3,4 \pm 0,5)$ nm DT-CuNP synthetisiert nach Reduktion und Wachstum bei 160 °C für 90 min, Histogramm der Partikelgrößen und Elektronenbeugung indiziert nach der kubisch-dichtesten Packung des Kupfers (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, PDF-Nr. 4-0836).

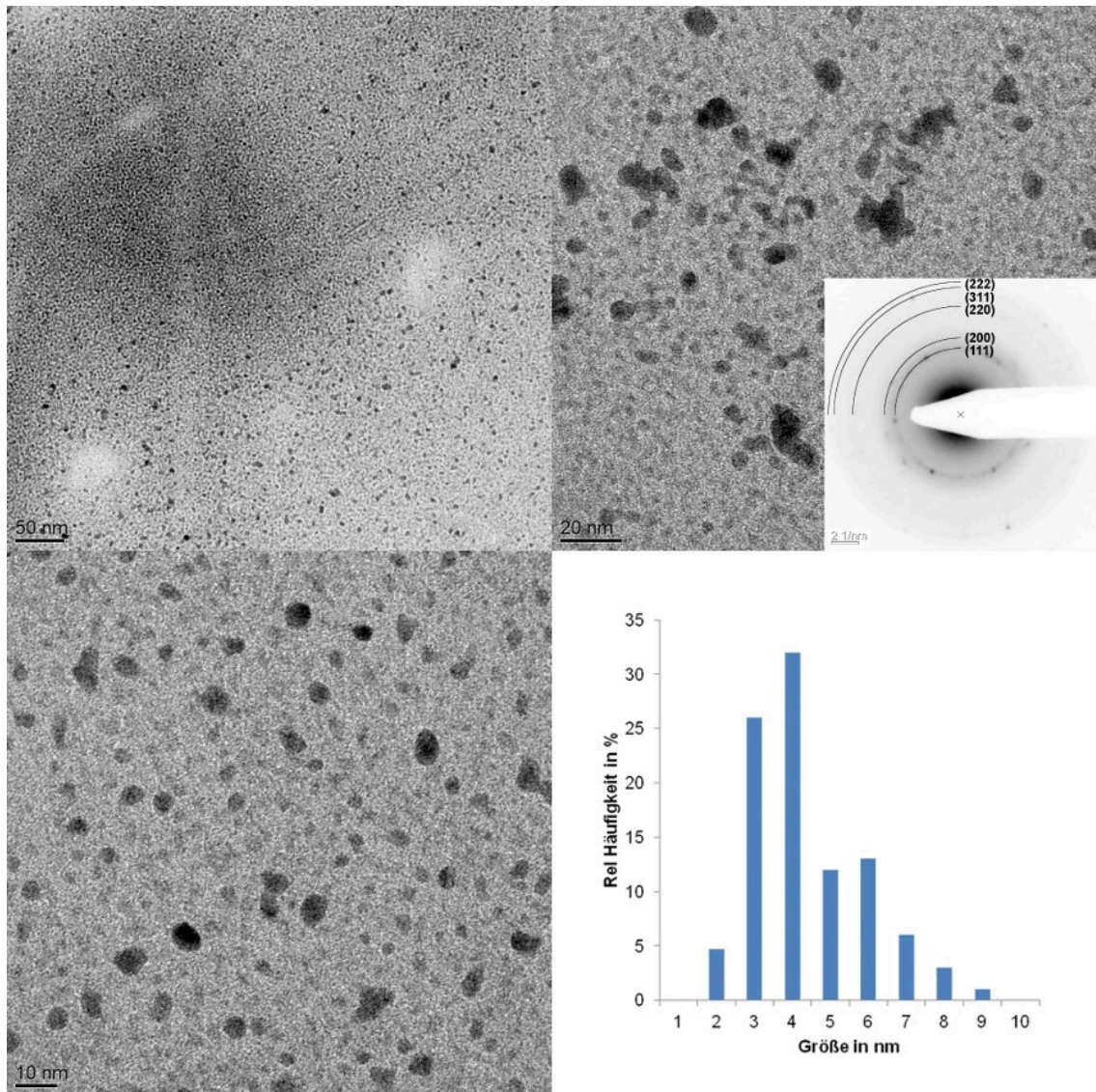


Abb. 3-13. TEM-Aufnahmen von durchschnittlich $(4,4 \pm 1,2)$ nm großen DT-CuNP synthetisiert nach Reduktion und Wachstum bei 180°C für 30 min, Histogramm der Partikelgrößen und Elektronenbeugung indiziert nach der kubisch-dichtesten Packung des Kupfers (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, PDF-Nr. 4-0836).

Die Elektronenbeugungsmuster der drei Proben lassen sich nach der kubisch-dichtesten Packung des Kupfers indizieren. Reflexe des Oxids sind nicht zu erkennen (Abb. 3-14 und Abb. 3-15). Dies zeigt, dass bei der Synthese metallische Kupferpartikel gebildet werden. Dabei ist eine zunehmende Schärfe der Reflexe mit steigendem Anteil an Partikeln einer Größe $> 3,5$ nm zu beobachten. Allerdings ist die Bildung einer dünnen Oxidschicht, die in der Beugung nicht erkennbar wäre, nicht auszuschließen. Ein Hinweis auf eine Reaktion mit Luftsauerstoff ist der jeweils beobachtete Farbumschlag der Produktlösungen bei Luftkontakt. Auch die bei ~ 560 nm zu erwartende Absorption durch Plasmonenresonanz ist in Extinktionsspektren der

Partikellösungen nicht beobachtbar (Abb. 3-16). Die Bildung eines kleinen Teils an Kupfer(I)-sulfid bei Reaktion bei 180 °C ist zu vermuten (Abb. 3-15).

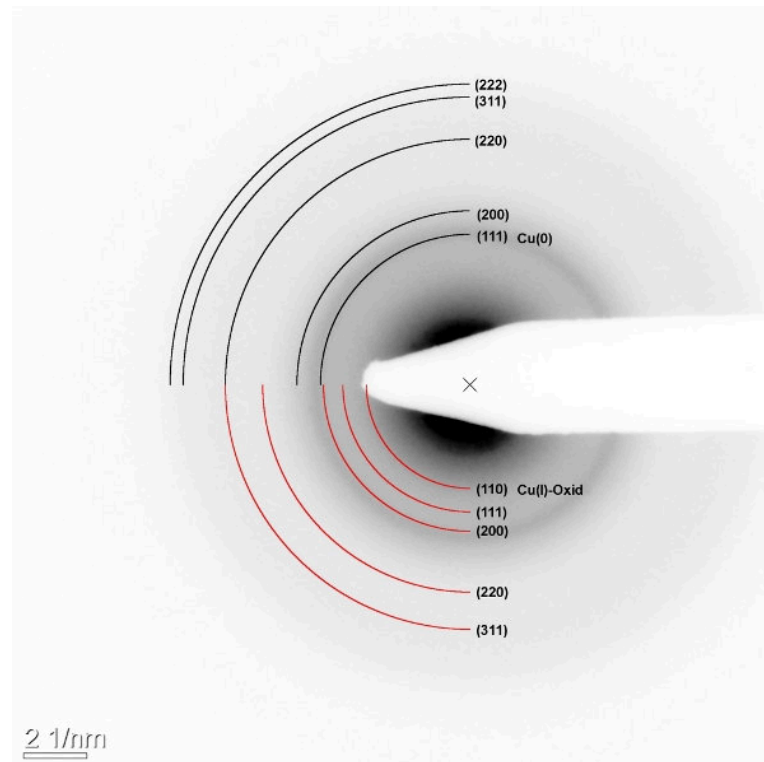


Abb. 3-14. Elektronenbeugung an 2-5 nm großen DT-CuNP und theoretische Reflexlage von Kupfer (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, PDF-Nr. 4-0836, schwarze Linien) und Kupfer(I)-oxid (Raumgruppe $Pn\bar{3}m$, PDF-Nr. 5-0667, rote Linien).

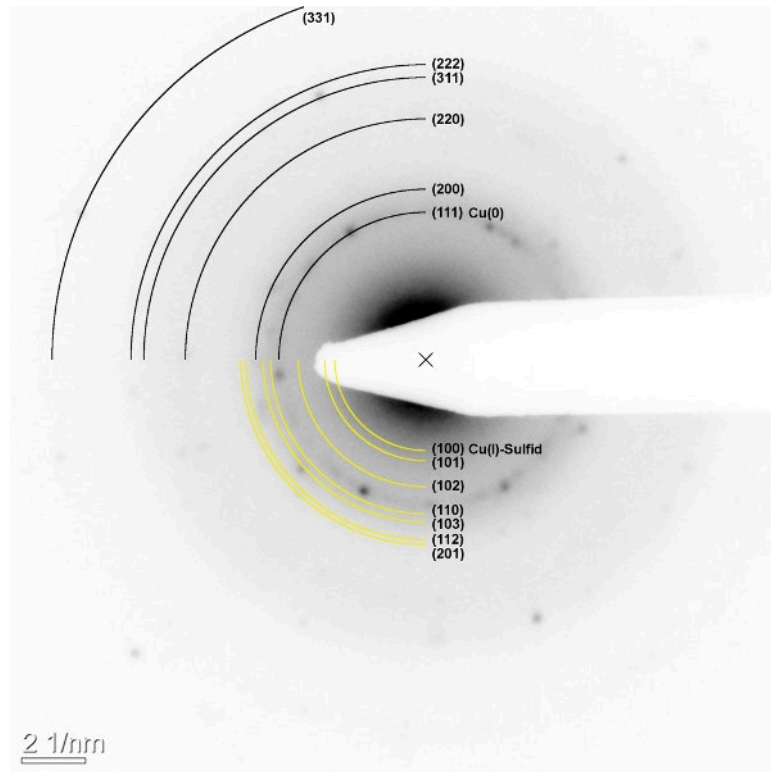


Abb. 3-15. Elektronenbeugung an 2-10 nm großen DT-CuNP und theoretische Reflexlagen von Kupfer (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, PDF-Nr. 4-0836, schwarze Linien) und Kupfer(I)-sulfid (Raumgruppe $P67/mmc$, PDF-Nr. 46-1195, gelbe Linien).

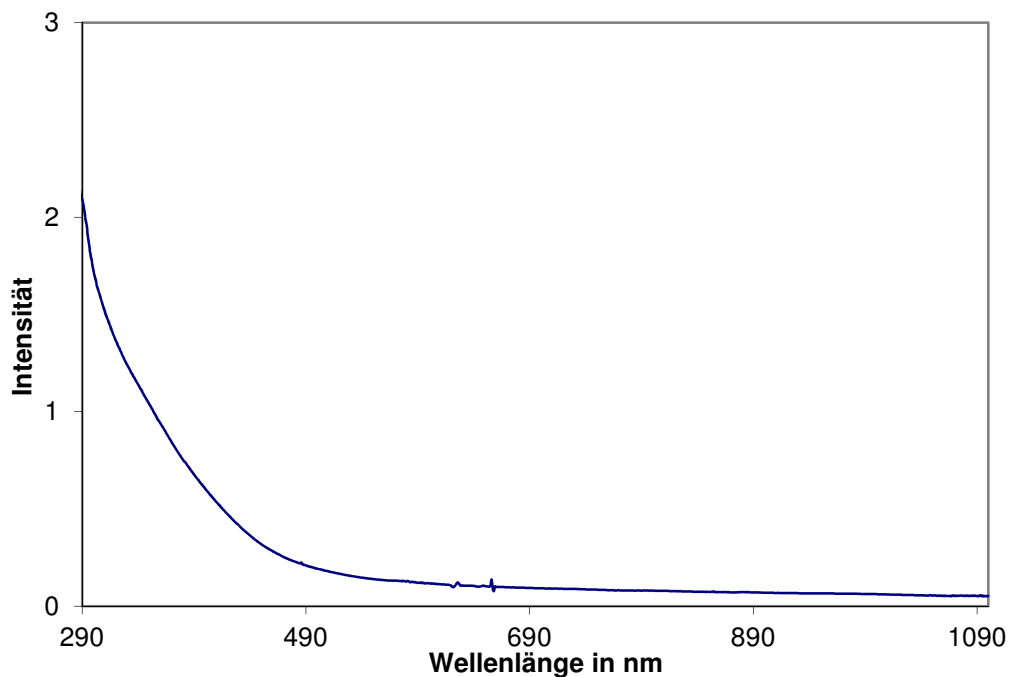


Abb. 3-16. UV-VIS-Extinktionsspektrum von DT-CuNP gemessen nach Luftkontakt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Kanninen* et al. muss geschlossen werden,^[44] dass Dodecanthiol keine dauerhafte Stabilisierung von CuNP gegen die Oxidation durch Luftsauerstoff bewirkt.

Es ist jedoch gelungen ein neues, sehr elegantes „Ein-Topf-Ein-Phasen“-Reaktionssystem zu entwickeln, das DT-CuNP in geringer Dispersität (~9 %) mit Größen von ~3,5 nm liefert. Dabei können alle Komponenten im Reaktionskolben getrocknet werden. Der Kupfervorläufer wird direkt aus Kupfer(II)-chlorid und dem später als Passivierungsmittel agierenden Dodecanthiol gebildet, wobei anzunehmen ist, dass dabei entstehendes HCl im Vakuum abgetrennt werden kann und entstandenes Disulfid bei der Zugabe von TBAB wieder zum Thiol reduziert wird. Eine weitere Optimierung des Systems in Bezug auf die Darstellung von Partikeln > 4 nm in geringer Größenverteilung bleibt zu erbringen. Optimierungsmöglichkeiten böten sich z.B. in weiterer Variation der Cu²⁺-Konzentration (> 40 mM) und des DT:Cu²⁺-Verhältnisses (< 20:1), sowie der Wachstumstemperatur (~140 - 170 °C) oder schrittweiser Modulation der Temperatur während der Wachstumsphase.

3.1.4 Cadmiumselenidnanopartikel

CdSeNP wurden mit modifizierten Methoden nach *Talapin et al.* und *Reiss et al.* durch Injektion einer Lösung von TOPSe in TOP in eine Lösung von Cadmium(II)acetat in TOPO in der Hitze unter Argonatmosphäre in Gegenwart von HDA oder HDA/Ölsäure dargestellt (vgl. Kapitel 2.2). Die Produktpartikel weisen je nach HDA-(Ölsäure)-TOPO-Verhältnis, Wachstumstemperatur und -dauer eine durchschnittliche Größe im Bereich von $\sim 5 - 7$ nm auf und sind mehrheitlich in der hexagonalen Wurtzitstruktur kristallisiert. Die Maxima der optischen Spektren liegen im Bereich der Literaturwerte.^[48-50] CdSeNP der durchschnittlichen Größe ($4,9 \pm 0,7$) nm wurden nach Injektion bei 270 °C, Wachstum für 10 min bei 180-210 °C und einem HDA/TOPO-Verhältnis von 3:5 erhalten. Das erste Absorptionsmaximum ist im UV-Vis-Spektrum aufgelöst und liegt bei einer Wellenlänge von 613 nm, das Emissionsspektrum zeigt ein Maximum bei 628 nm. Die Elektronenbeugung zeigt scharfe Reflexringe, die nach der Wurtzitstruktur von CdSe indiziert werden können (PDF-Nr. 8-459, Abb. 3-17).

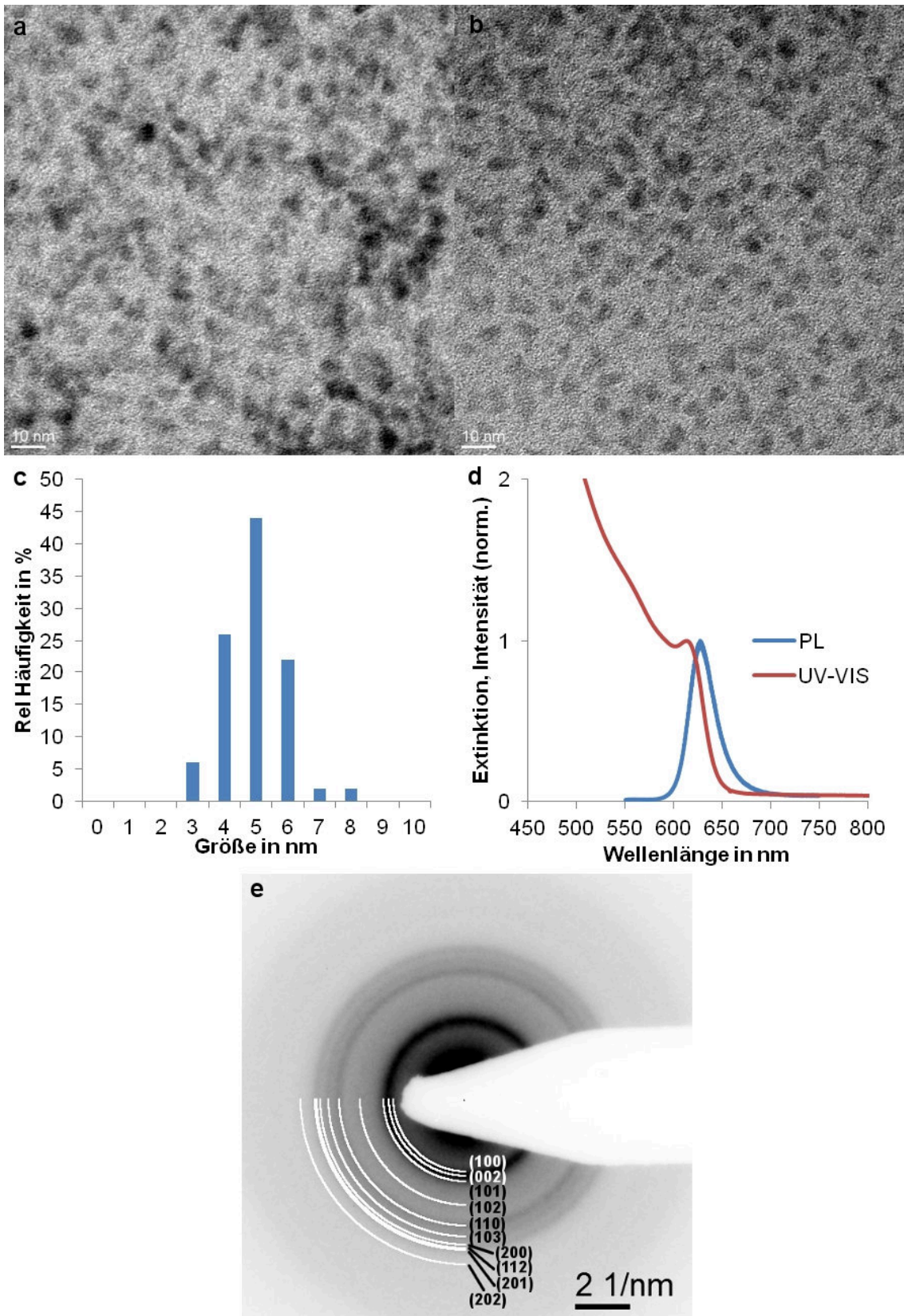


Abb. 3-17. TEM und spektroskopische Charakterisierung von $(4,9 \pm 0,7)$ nm CdSeNP, erhalten nach Injektion bei $270\text{ }^\circ\text{C}$, Wachstum für 10 min bei $180\text{-}210\text{ }^\circ\text{C}$ und einem HDA/TOPO-Verhältnis von 3:5 a,b) TEM-Aufnahmen zeigen Partikelmorphologien trigonaler und sphärischer Symmetrie. c) Histogramm der Größenverteilung (bestimmt aus TEM-Messung); d) UV-Vis-Extinktionsspektrum (1. Absorptionsmaximum aufgelöst bei 613 nm) und Photolumineszenzspektrum (Emissionsmaximum bei 628 nm); e) Elektronenbeugung (nach der Wurtzitstruktur indiziert, PDF-Nr. 8-459).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass ein Teil der Partikel in einer Morphologie trigonaler Symmetrie entstanden ist, was in der kurzen Wachstumsdauer und dem relativ hohen HDA-TOPO-Verhältnis (3:5 im Vergleich zu 1:2 bei Talapin) begründet sein kann. Diese Modifikation der Reaktionsbedingungen wurde gewählt um vergleichsweise kleine Produktpartikel zu erhalten.

CdSeNP der durchschnittlichen Größe ($6,2 \pm 0,4$) nm und ($7,0 \pm 0,6$) nm wurden nach Injektion und Wachstum bei 270 °C für 30 bzw. 60 min und einem HDA/TOPO-Verhältnis von 1:2 bzw. 2:1 erhalten. 7 nm Partikel wurden zudem in Gegenwart von Ölsäure synthetisiert. Die optischen Spektren der 6 nm CdSeNP zeigen ein scharf aufgelöstes erstes Absorptionsmaximum bei 620 nm und ein Emissionsmaximum bei 631 nm. HRTEM-Aufnahmen der Probe zeigen ausschließlich sphärische Partikel (Abb. 3-18). In Falle der 7 nm-CdSeNP-Probe zeigt sich in Extinktionsspektren ein steiler Anstieg der Extinktion im Bereich von ~ 635-645 nm, Das Emissionsmaximum wird bei 653 nm gefunden. TEM-Aufnahmen zeigen annähernd monodisperse und zumeist sphärische Partikelmorphologie. Die Elektronenbeugung zeigt scharfe Reflexringe, die nach der CdSe-Wurtzitstruktur indiziert werden können (PDF-Nr. 8-459, Abb. 3-19).

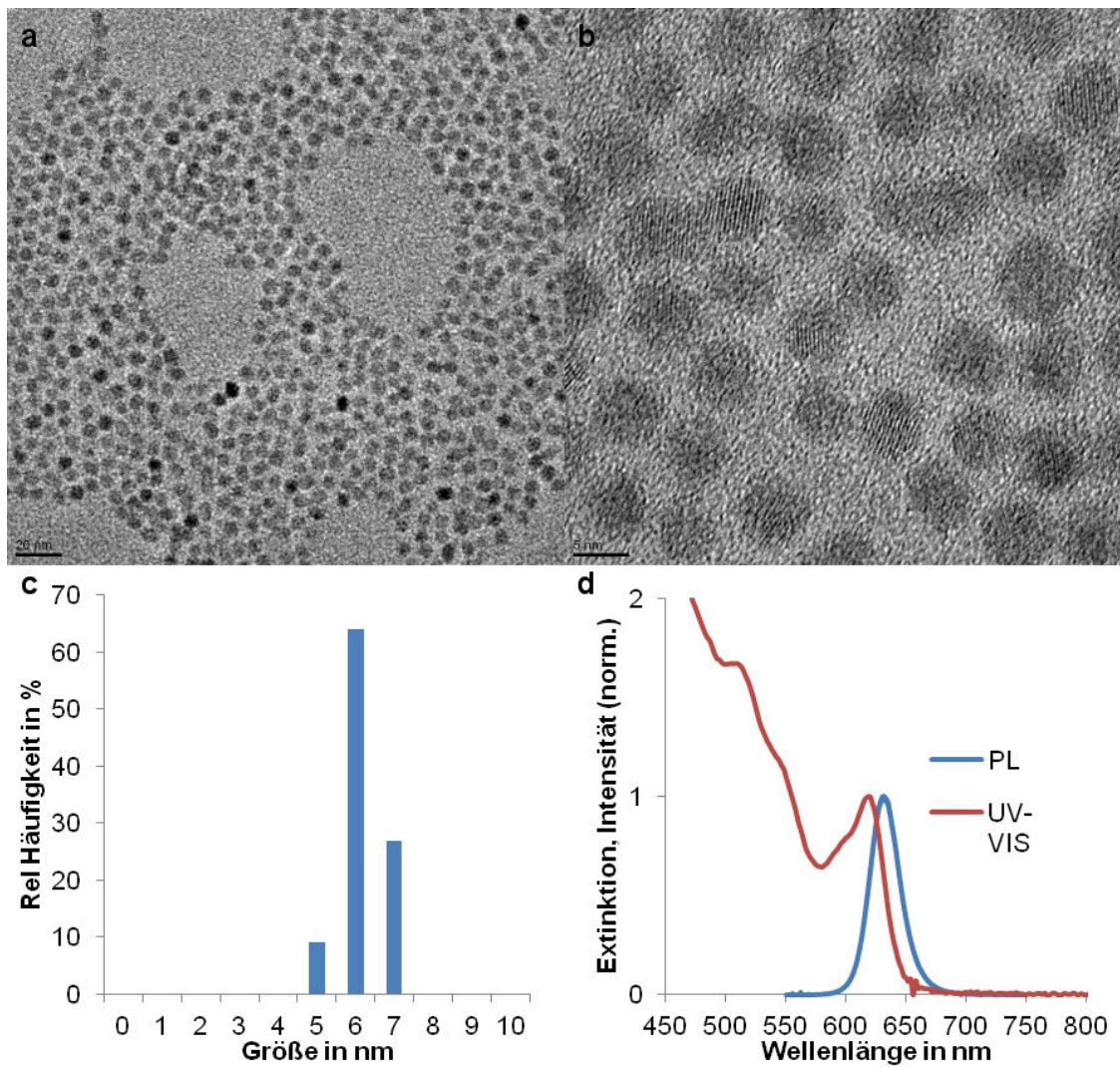


Abb. 3-18. TEM und spektroskopische Charakterisierung von $(6,2 \pm 0,4)$ nm CdSeNP, erhalten nach Injektion und Wachstum bei 270°C für 30 min. a,b) TEM-Aufnahmen zeigen Partikel sphärischer Symmetrie (Maßstab 20 nm in a), 5 nm in b)). c) Histogramm der Größenverteilung (bestimmt aus TEM-Messung)); d) UV-Vis-Extinktionsspektrum (1. Absorptionsmaximum scharf aufgelöst bei 620 nm) und Photolumineszenzspektrum (Emissionsmaximum bei 631 nm).

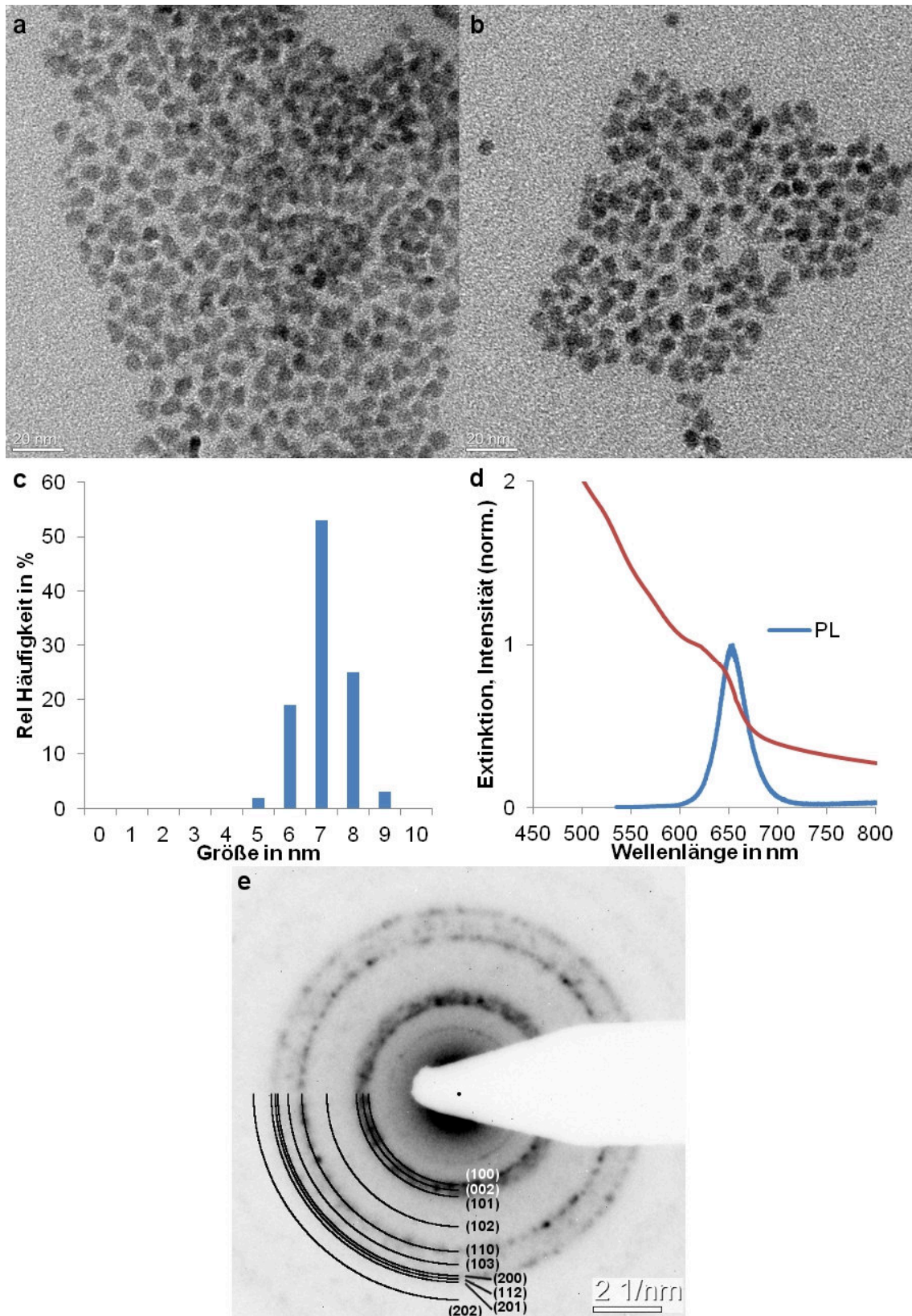


Abb. 3-19. TEM und spektroskopische Charakterisierung von $(7,0 \pm 0,6)$ nm CdSeNP, erhalten nach Injektion und Wachstum bei 270°C für 60 min in Gegenwart von Ölsäure. a,b) TEM-Aufnahmen zeigen annähernd sphärische Partikelmorphologien. c) Histogramm der Größenverteilung (bestimmt aus TEM-Messung)); d) UV-Vis-Extinktionsspektrum und Photolumineszenzspektrum (Emissionsmaximum bei 653 nm); e) Elektronenbeugung (nach der CdSe-Wurtzitstruktur indiziert, PDF-Nr. 8-459).

3.2 Messung der Photolumineszenz von Halbleiternanopartikeln in Gegenwart von Metallnanopartikeln in kolloidaler Lösung

Die bisherige Literatur zeigt, dass Wechselwirkungen zwischen plasmonischen Strukturen und Fluorophoren stattfinden und zu einer Löschung der Photolumineszenz (PL) oder zu einer Verstärkung der Intensität des emittierten Lichts führen können. Dabei wurde gefunden, dass der räumliche Abstand von plasmonischer Struktur zu Fluorophor und die energetische Lage der Plasmonenbande relativ zu Absorptions- und Emissionsmaximum des Fluorophors eine entscheidende Rolle spielen. Für statische Systeme können die auftretenden Phänomene im Rahmen der Förster-Theorie oder durch Effekte des plasmonenverstärkten elektrischen Feldes in der Nähe von Metalloberflächen relativ gut erklärt werden. Die in verdünnten Lösungen gefundenen PL-Verstärkungs- und PL-Löschungsphänomene werden unter theoretischen und mechanistischen Gesichtspunkten in der Literatur jedoch bisher nur vage gedeutet.

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse experimenteller Messungen der PL von Mischungen von SNP und MNP in verdünnten Lösungen beschrieben. Im Anschluss wird im folgenden Kapiteln das SNP-MNP-Lösungssystem einer theoretischen Betrachtung unterzogen und auf der Grundlage existierender Theorien eine Modellfunktion für die Berechnung der PL solcher Systeme hergeleitet.

Zur experimentellen Untersuchung wurden CdSeNP als Halbleitermaterial und AuNP und AgNP als plasmonenaktive Materialien ausgewählt, da alle drei Sorten von Partikeln mit zuverlässigen Synthesemethoden nahezu monodispers und mit einstellbarer Größe dargestellt werden können. Dadurch lassen sich die optischen Eigenschaften der Partikel sehr gut variieren und somit durch Wahl geeigneter SNP-MNP-Paarungen der Einfluss des Überlapps von Plasmonenbande und Absorptions- und Emissionsbande auf die PL des gemischten Systems untersuchen. Das Arbeiten in Lösung ermöglicht durch Variation der Gesamtkonzentration und des Konzentrationsverhältnisses der Partikelsorten

eine Einstellung ihres mittleren Abstands und den mittleren Abstand von einem Partikel einer Sorte zu seinen nächsten Nachbarn der anderen Partikelsorte.

Da das verwendete Ramanmikroskop einen vertikalen Aufbau besitzt, konnten keine Standardküvetten verwendet werden. Es wurde daher zunächst versucht, die Probenlösung in Markröhrchen aus Quarz zu vermessen. Dies stellte sich jedoch als zu ungenau heraus, da die Markröhrchen zum Einen einen variierenden Durchmesser haben und zum Anderen schon bei leichtem Abweichen des Fokus von der Mitte der Längsachse der Markröhrchen, das angeregte Probenvolumen entscheidend verringert wird. Da Intensitäten verglichen werden sollten, führte dies zu zunächst schwer interpretierbaren Messergebnissen großer Streuung (s. Anhang 8.1, S. 130). Daher wurden Probengefäße aus Aluminium bzw. Glas angefertigt, die sich gut eignen um die enthaltende Flüssigkeit unter dem Mikroskop zu fokussieren und materialsparendes Arbeiten ermöglichen. Allerdings haben auch diese Gefäße Nachteile. Aluminiumbecher lassen sich nicht ausreichend gut reinigen, da keine Säuren verwendet werden können und sich daher Kolloid in feinen Ritzen der Becherwände festsetzen konnte. Die Glasbecher haben den Nachteil, dass sie etwas unregelmäßig gefertigt wurden und daher unterschiedliche Wölbungen des Becherbodens aufwiesen, wodurch der Flüssigkeitsstand in den Bechern und damit die Probenmenge, die durchstrahlt wurde, variierte. Der dadurch entstandene Messfehler wurde in einer Messreihe bestimmt. Dazu wurden je 20 μL einer 0.1 M Stammlösung in zehn Probengefäßen gegeben und die PL gemessen (Abb. 3-20). Der relative Fehler der gemessenen Intensität einer Messung wurde auf $\delta \cong 15\%$ bestimmt. Bei der Normalisierung einer Meßreihe auf eine Ursprungsprobe ergibt sich der Fehler in der Intensität zu $\delta \cong 30\%$.

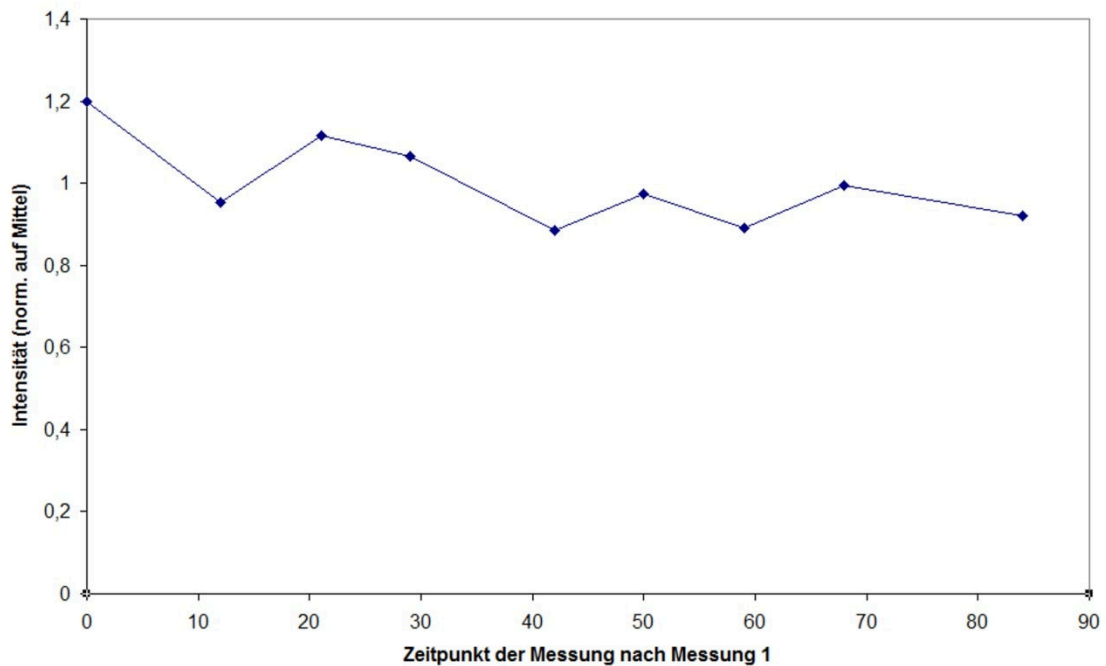


Abb. 3-20. Ergebnisse der Messreihe zur Bestimmung des Messfehlers. Es wurde in verschiedenen Messgefäßen mit einer identischen Probe gemessen. Die relative mittlere Abweichung beträgt $\delta = 0,15$.

Hinzu kommt der Messfehler der Konzentration der eingesetzten Partikellösungen. Die Fehlerquellen bei der Konzentrationsbestimmung der Kolloide sind die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Partikelgröße aus TEM-Messungen (welche den Messfehler des Mikroskops, von der sphärischen Form abweichende Partikelmorphologien und möglicherweise von der Festkörperdichte abweichende Dichte des Kernmaterials der Nanopartikel einschließt), die hier nur abgeschätzte Dichte und Zusammensetzung der Ligandhülle der Partikel und die Ungenauigkeit beim Wiegen der aufgereinigten Proben, die eine gewisse Menge an freiem Ligand und auch Lösungsmittelrückstände enthalten können, sowie die Ungenauigkeit bei allen nachfolgenden Verdünnungsschritten (Pipettierfehler). Der relative Fehler der Konzentration wird daher auf $\delta \cong 50\%$ eingeschätzt, wobei der Fehler in den verdünnten Lösungen mit dem in der Stammlösung korreliert.

Zur Untersuchung der Abstandsabhängigkeit wurden Lösungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse von MNP und SNP hergestellt und die Lumineszenz der Proben gemessen. Diese Ergebnisse wurden dann mit Messungen verglichen, bei denen auf gleiche Weise, aber mit anderen Partikelsorten gearbeitet wurde, um den Effekt des Überlapps von

Plasmonenresonanz mit den Absorptions- und Emissionsbanden der Halbleiter-NP zu untersuchen. Es wurden drei Messreihen durchgeführt, in denen die verwendeten Partikel jeweils aus nur einer Synthesecharge je Partikeltyp stammen. Die verwendeten Partikel wurden mittels TEM, UV-VIS- und PL-Spektroskopie charakterisiert (Abb. 3-21). Es wurden $(7,0 \pm 0,6)$ nm große TOP/TOPO/HDA/Ölsäure-CdSeNP (im Folgenden mit 7nm-CdSeNP bezeichnet), $(4,9 \pm 0,7)$ nm- TOP/TOPO/HDA-CdSeNP (5nm-CdSeNP) , $(5,4 \pm 0,5)$ nm DT-AuNP (AuNP) und $(4,3 \pm 0,9)$ nm-Ölsäure-AgNP (AgNP) gewählt, da die relative Lage ihrer Spektren zueinander und zur Wellenlänge der Anregungsquelle (532 nm) ermöglicht, den Effekt eines angeregten Plasmons (AuNP) bzw. die Gegenwart von Metallpartikeln (AgNP) auf hochenergetisch angeregte Halbleiterpartikel bei unterschiedlichem Überlapp der optischen Banden zu untersuchen (Abb. 3-22).

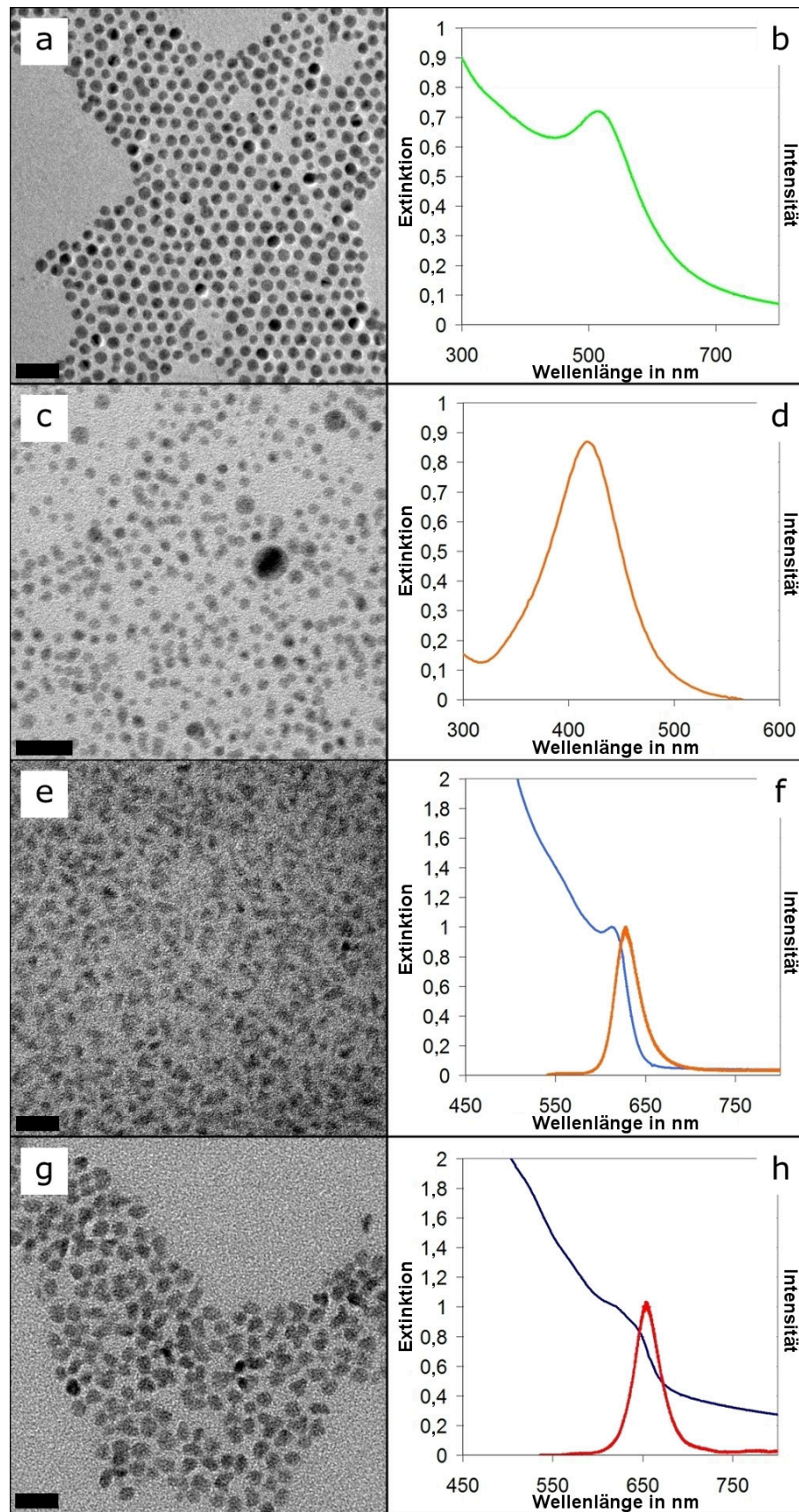


Abb. 3-21. TEM-Aufnahmen (linke Spalte) und UV-Vis- bzw. PL-Spektren (rechte Spalte) von: $(5,4 \pm 0,5)$ nm DT-AuNP (a,b, $\lambda_{\max} = 520$ nm); $(4,3 \pm 0,9)$ nm Ölsäure-AgNP (c,d, $\lambda_{\max} = 418$ nm); $(4,9 \pm 0,7)$ nm HDA-CdSeNP (e,f, $\lambda_{\max,emiss} = 628$ nm); $(7,0 \pm 0,6)$ nm Ölsäure-CdSeNP (g,h, $\lambda_{\max,emiss} = 653$ nm). Die Maßstäbe in den TEM-Aufnahmen entsprechen 20 nm.

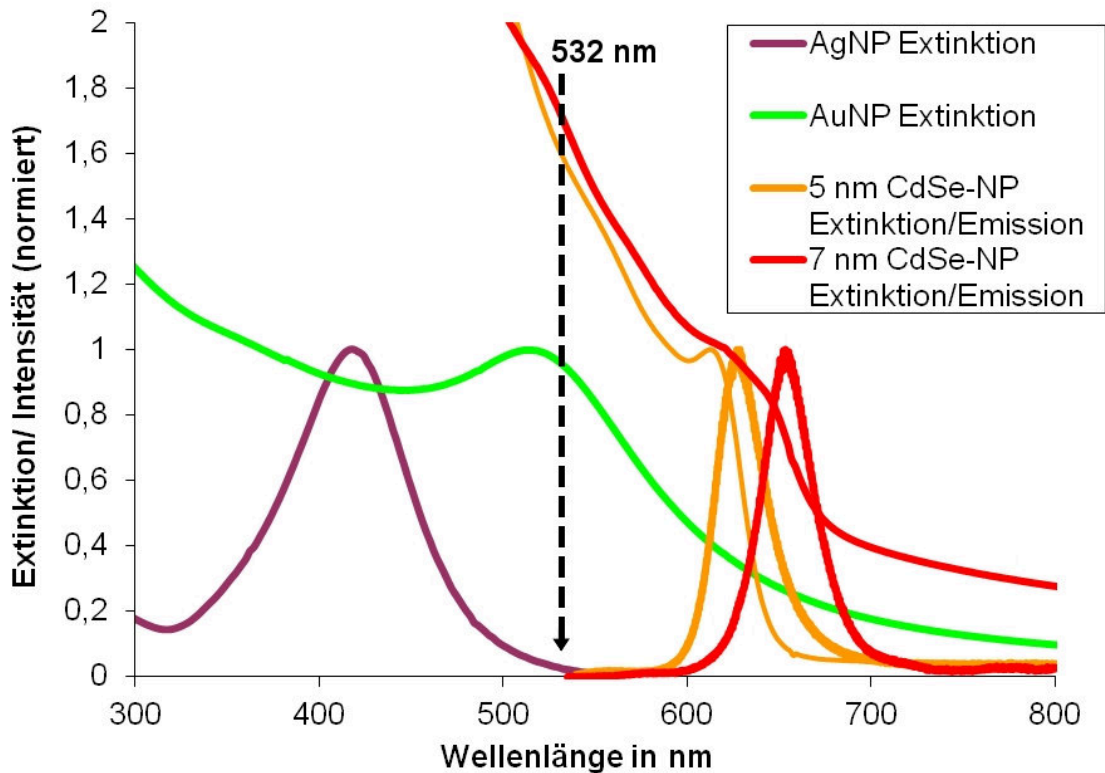


Abb. 3-22. UV-Vis-Absorptionsspektren von $(4,3 \pm 0,9)$ nm Ölsäure-AgNP (violett), $(5,4 \pm 0,5)$ nm DT-AuNP (grün); UV-Vis-Absorptions- und Photolumineszenzspektren von $(4,9 \pm 0,7)$ nm HDA-CdSeNP (orange), $(7,0 \pm 0,6)$ nm Ölsäure-CdSeNP (rot). Der gestrichelte Pfeil stellt die Lage der Anregungswellenlänge des grünen Ar-Lasers dar. Die Plasmonenresonanz der AgNP wird marginal angeregt. Die Plasmonenresonanz der AuNP wird nahezu resonant angeregt.

Die Probenmischungen wurden unmittelbar vor der Messung hergestellt. Dazu wurden die nötigen Mengen an Partikelstammlösung gemischt und mit Dodecan, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, um die gewünschte Konzentration zu erhalten. Zum Beispiel wurden $20 \mu\text{L}$ einer $1 \mu\text{M}$ CdSeNP-Lösung und $10 \mu\text{L}$ einer $0,01 \mu\text{M}$ AuNP-Lösung zusammen mit $170 \mu\text{L}$ Dodecan gemischt um eine $0,1 \mu\text{M}$ CdSeNP-Lösung mit einem AuNP-Anteil von $0,5 \%$ bezogen auf CdSeNP zu erhalten. Dodecan wurde verwendet, um Konzentrationsänderungen durch Verdampfung zu minimieren ($\text{Sdp.}_{\text{Dodecan}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Mischung wurde einige Zeit geschüttelt. $40 \mu\text{L}$ Probenvolumen wurden in ein Probengefäß gegeben und mindestens drei Lumineszenzspektren gemessen. Vor einer Messung wurde der Laser in die Lösung fokussiert, indem das Signal am Emissionsmaximum gemessen und schrittweise maximiert wurde. Die Laserleistung wurde so gewählt, dass das gemessene Intensitätsmaximum im unteren Drittel des Messbereichs liegt. Der Fokus des Lasers hat bei Verwendung eines 5x-Objektivs einen Durchmesser und Feldtiefe der Größenordnung von Mikrometern. Eine Probenlösung hat im Gefäß eine Schichtdicke von etwa 1 mm , wodurch

Absorptionseffekte innerhalb der Probe minimal sein sollten. Die Konzentration der CdSeNP wurde in jeder Probe bei 0,1 μM fixiert. Der Anteil an metallischen Partikeln wurde von 0 - 100% der CdSeNP-Konzentration variiert.

Die Spektren der Messreihen „S1“ (7nm-CdSeNP/AuNP) (Abb. 3-23), „S2“ (7nm-CdSeNP/AgNP) (Abb. 3-24) und „S3“ (5nm-CdSeNP/AuNP) (Abb. 3-25) zeigen ein für alle Metallpartikelkonzentrationen konstantes Emissionsmaximum und eine konstante Halbwertsbreite der Banden. Die Anwesenheit der Metallpartikel äußert sich nur durch veränderte Intensitäten im Vergleich zur reinen Halbleiterpartikelprobe. Graphische Auftragungen der Lumineszenzintensität gegen die Metallpartikelkonzentration für die obigen Messreihen sind in Abb. 3-23, Abb. 3-24 und Abb. 3-25 gezeigt. Die Intensitäten wurden durch Integration der Banden berechnet und auf den Wert der reinen Halbleiterprobe normiert.

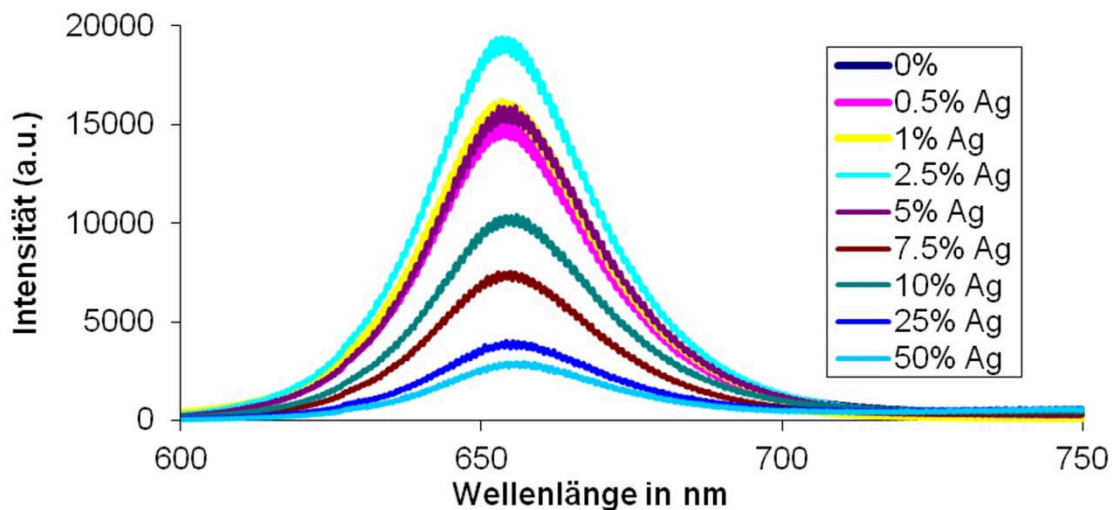


Abb. 3-23. PL-Spektren der Messreihe S1 (7nm-CdSeNP/AgNP). Gemessen mit einer Laserstärke von 0,1%.

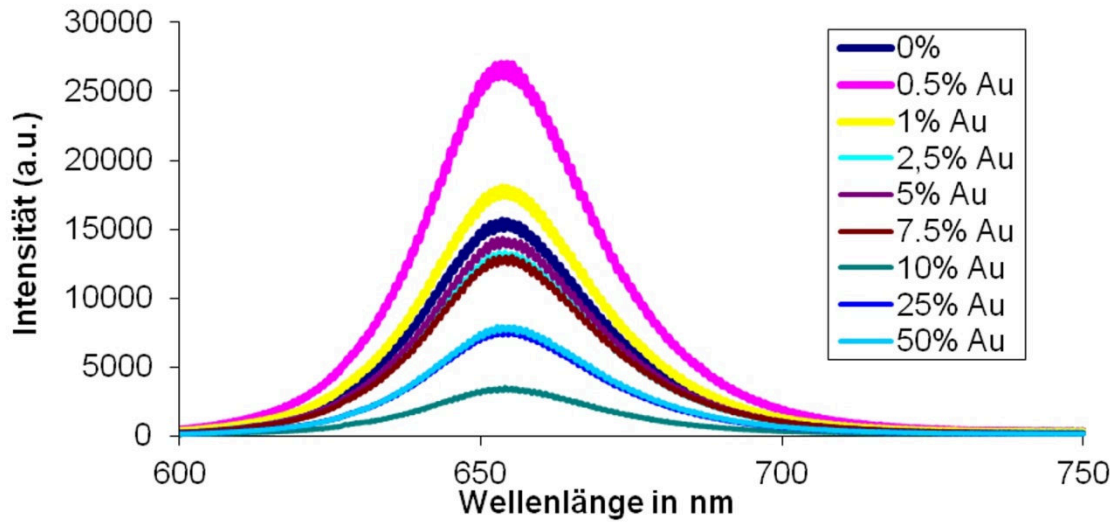


Abb. 3-24. PL-Spektren der Messreihe S2 (7nm-CdSeNP/AuNP). Gemessen mit einer Laserstärke von 0,1%.

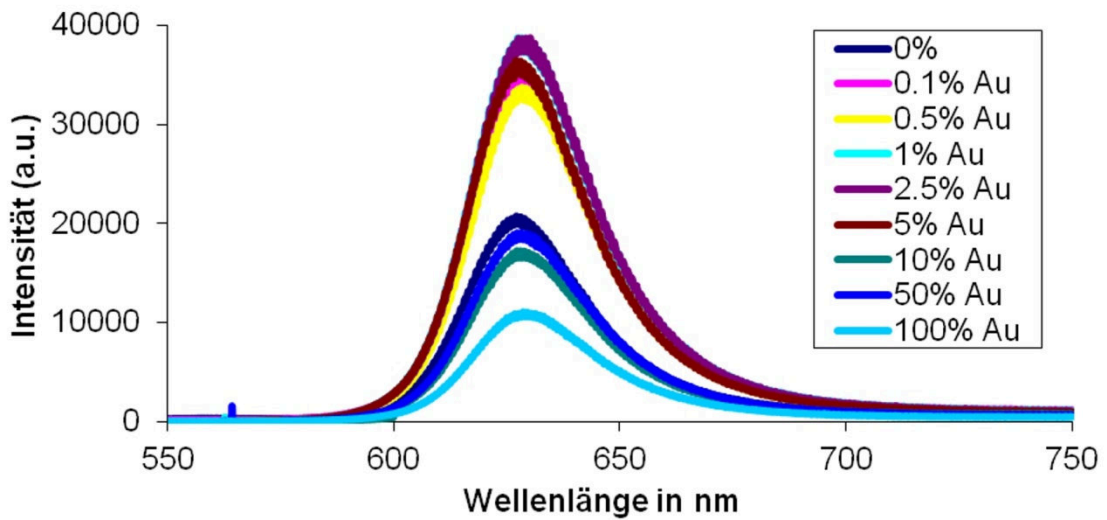


Abb. 3-25. PL-Spektren der Messreihe S3 (5nm-CdSeNP/AuNP). Gemessen mit einer Laserstärke von 1%.

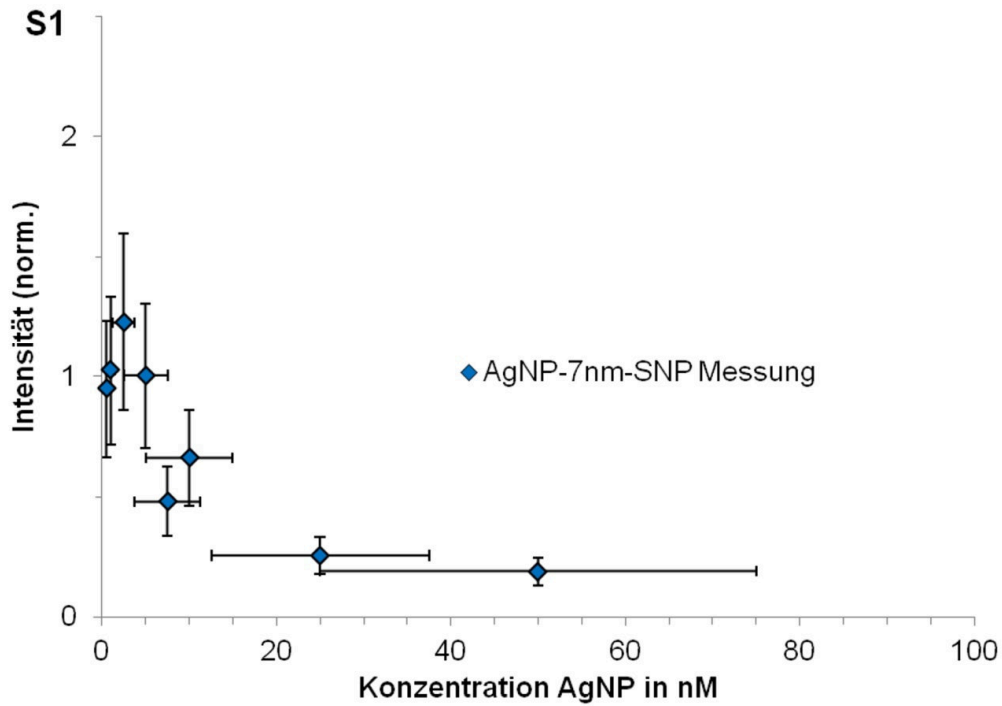


Abb. 3-26. Graphische Auftragung der Intensität der PL-Banden in den Spektren der Messreihe S1 (7nm-CdSeNP/AgNP) normiert auf die Intensität der MNP-freien Probe gegen die Konzentration der AgNP.

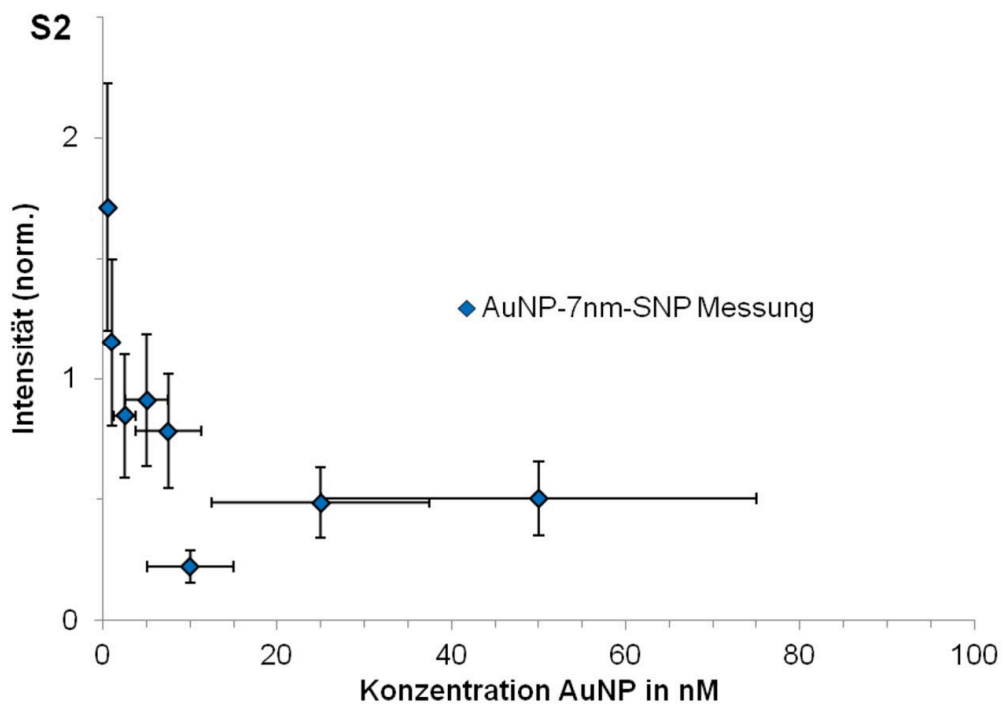


Abb. 3-27. Graphische Auftragung der Intensität der PL-Banden in den Spektren der Messreihe S2 (7nm-CdSeNP/AuNP) normiert auf die Intensität der MNP-freien Probe gegen die Konzentration der AuNP.

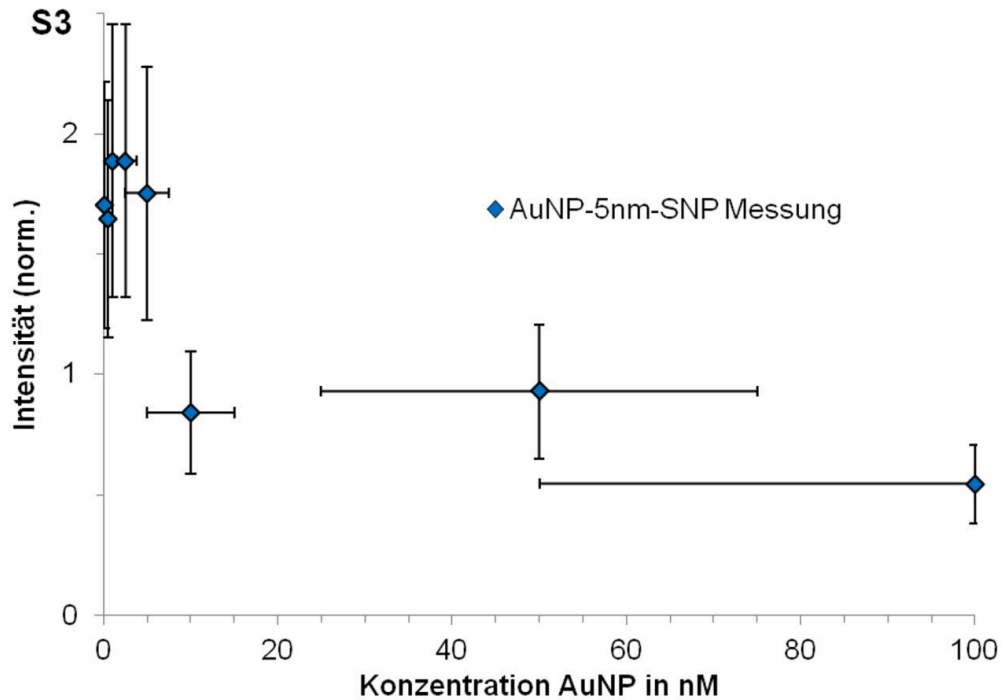


Abb. 3-28. Graphische Auftragung der Intensität der PL-Banden in den Spektren der Messreihe S3 (5nm-CdSeNP/AuNP) normiert auf die Intensität der MNP-freien Probe gegen die Konzentration der AuNP.

In den drei Auftragungen ist jeweils zu erkennen, dass die Intensitäten für einen geringen Metallpartikelanteil von < 8 % jeweils größer sind, als bei hohem Metallpartikelanteil. Bei den beiden AuNP-Messreihen tritt eine Verstärkung der Lumineszenz um den Faktor 1,8 bis 1,9 auf. Dies ist bei 0,1 % AuNP-Anteil in der Messreihe S2 und bei 0,1 %-7,5 % AuNP-Anteil in der Messreihe S3 festzustellen. Diese Verstärkung tritt im Rahmen der Messgenauigkeit für die AgNP enthaltenden Proben nicht auf. Hier tritt bei einem AgNP-Gehalt von 7,5 % eine deutliche Löschung der Lumineszenz auf, die bei einem Anteil von 50 % nur 19 % der Intensität der reinen CdSe-NP-Probe beträgt. Dieses Löschen der Lumineszenz tritt auch in den AuNP-haltigen Proben ab einer Konzentration von ~ 10 % AuNP auf, ist hier aber nicht so ausgeprägt wie in der Messreihe S1. Für die Messreihe S3 ist sogar bei einem AuNP-Anteil von 100 % noch eine Lumineszenzintensität von knapp über 50 % festzustellen. Allerdings sind die Messergebnisse recht starken Streuungen unterworfen, was mit der Verwendung handgemachter Probengefäße, der Positionierung der Probengefäße von Hand (nicht-standardisiert) und der Fokussierung des Lasers von Hand zu erklären sein könnte. Auch eine Agglomeration von Partikeln in den Mischungen oder Inhomogenität der

Probenlösungen kann eine Ursache hierfür sein. Die angegebenen Fehlerbalken beziehen sich nur auf den Fehler der Probengefäße.

Die Ergebnisse der drei Messreihen deuten aber darauf hin, dass eine nichtlineare Abhängigkeit der PL Intensität von der Konzentration der zugesetzten MNP besteht, da mit der Änderung der Konzentration der MNP eine Änderung des mittleren Abstands zwischen einem SNP und seinem nächsten MNP Nachbarn einhergeht. Dieser lässt sich leicht aus der Konzentration der MNP berechnen. Da die Partikel in der Lösung aber einer *Brown'schen* Bewegungsdynamik unterliegen, ist der Abstand zwischen ihnen nicht konstant, sondern von Partikel zu Partikel unterschiedlich und verändert sich zudem zeitlich für jedes Partikel. Daher sind die Partikelabstände in einer Verteilung zu finden. Da solch eine Verteilung der nächsten Abstände zwischen verschiedenartigen Partikelsorten analytisch nur schwer zu bestimmen ist, wurden Simulationen der *Brown'schen* Bewegung der Partikel durchgeführt.

3.3 Theoretische Behandlung der PL-Phänomene in gemischten Kolloiden von SNP und MNP

3.3.1 Simulation der *Brown'schen* Dynamik kolloidaler Partikelmischungen

Zur Bestimmung der Abstandsverteilung zwischen nächsten SNP/MNP-Nachbarpaaren und MNP/MNP-Nachbarpaaren für verschiedene Konzentrationen an zugesetzten MNP wurden einfache Simulationen der *Brown'schen* Dynamik (BD) des Systems durchgeführt.^[109] Für die Berechnungen wurde die frei zugängliche, unter Linux laufende Software Espresso 3.2.0 verwendet.^[110,111] Zur Verwendung der Software wurde ein Skript mit der Programmiersprache TCL (*Tool command language*) geschrieben (s. Anhang 8.3, S. 135).

Die Parameter der simulierten Systeme wurden so gewählt, dass sie die realen Systeme der Serien S1 bis S3 repräsentieren. Die Partikeltrajektorien wurden mit dem Verlet-Integrations-Algorithmus unter Einsatz eines Langevin Thermostaten berechnet. Die Integration der Partikelbewegungen wurde mit einem Zeitschritt von 10 fs oder weniger und für mindestens 5 μ s Simulationszeit durchgeführt. Die Abstandsverteilung zwischen nächsten Nachbarpartikeln (SNP-MNP bzw. MNP-MNP) wurde dabei aus mindestens 10^4 Konfigurationen aufgezeichnet (es wird für jedes Partikel der kürzeste Abstand zu einem Nachbarpartikel gespeichert) und über alle Konfigurationen gemittelt. Die Mittelung ist hierbei als eine zeitliche zu interpretieren. Während der Simulationsdauer wird die Gleichgewichtsverteilung der Partikel unabhängig von der Ausgangskonfiguration mehrfach erreicht, d.h. eine längere Simulationsdauer würde kein signifikant anderes Ergebnis für die mittlere Abstandsverteilung liefern. Das simulierte System enthielt 1000 SNP und eine den Konzentrationsverhältnissen in S1 bis S3 entsprechende Anzahl an MNP. Die Größe der Simulationsbox wurde aus der Anzahl der eingesetzten SNP berechnet, sodass die Dichte der SNP der des realen Systems entsprach. Die resultierende Kantenlänge der Box war 2,6 μ m. Zu Beginn der Simulation wurden die Partikel an zufälligen Orten in der Box platziert. Das Lösungsmittel Dodecan wurde durch seinen Viskositätswert und seine reduzierte Temperatur bei 20 °C repräsentiert.

Die Unterschiede zwischen den Partikelspezies wurden in der Simulation berücksichtigt, indem die Parameter Partikelmasse und Reibungskoeffizient (durch Viskosität und Partikeldurchmesser bestimmt) entsprechend gewählt wurden. Die Partikel wurden ansonsten jedoch als punktförmige, nicht interagierende Objekte modelliert. Dies zeigt sich gerechtfertigt durch die geringe Dichte des Systems und dadurch, dass Interpartikelwechselwirkungen zwischen ungeladenen Partikeln in unpolaren Lösungsmitteln nur über kurze Abstände relevant sind. Zusätzlich zeigen die Simulationsergebnisse, dass auch für den größten betrachteten MNP-Anteil die Zahl der Partikelstöße extrem gering ist, d.h. nur ein verschwindend geringer Teil der Abstandsverteilungen entspricht Abständen, die kleiner sind, als die Summe der Partikelradien, was Überlappungen von Partikeln entspräche.

Die Abstände zwischen allen SNP/MNP-Nachbarpaaren und MNP/MNP-Nachbarpaaren im zeitlichen Mittel sind in den Abstandsverteilungen in Abb. 3-29 und in Abb. 3-30 in alternativer Auftragung gezeigt. Die Abstandsverteilungen in Abb. 3-29 sind in integrierter Form dargestellt und sind wie folgt zu verstehen: Für einen Punkt auf dem Graphen gibt der Wert auf der y-Achse den Anteil der Partikel der Sorte 1 an, deren nächster Nachbar der Partikelsorte 2 sich innerhalb des auf der x-Achse angegebenen Abstands r befindet. Dass die Abstandsverteilungen innerhalb eines kleinen Fehlers für beide Nachbarpaarungen gleich sind, ist intuitiv nicht sofort zu erschließen aber logisch richtig. In Abb. 3-30 sind die Ergebnisse der BD Simulation in nicht integrierter Form dargestellt, d.h. für einen Punkt auf einer Kurve gibt der y-Wert die relative Zahl der Partikel der Sorte 1 an, deren nächster Nachbar der Partikelsorte 2 sich im zeitlichen Mittel im auf der x-Achse aufgetragenen Abstand r befindet.

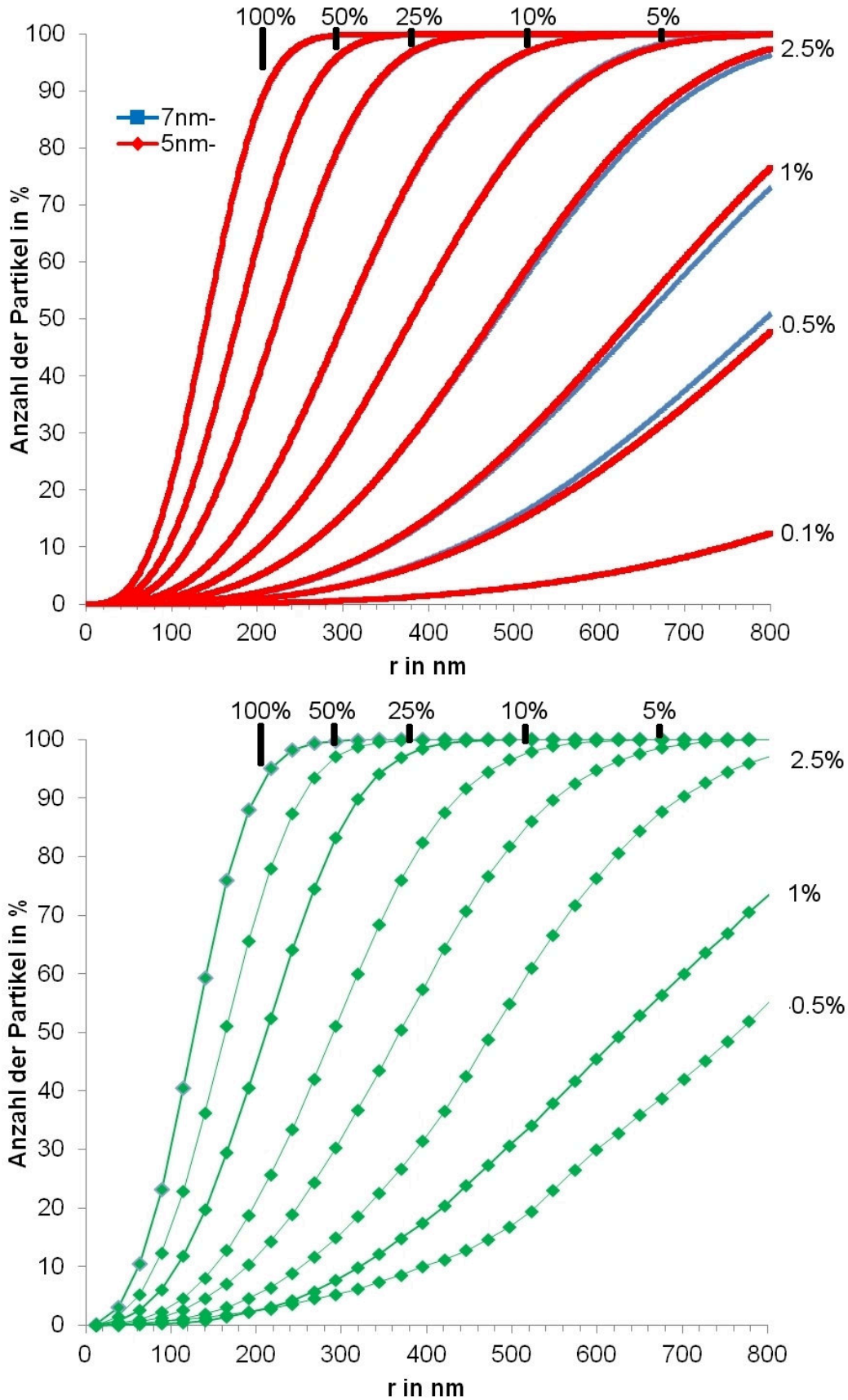


Abb. 3-29. Abstandsverteilung von nächsten Nachbarpaaren 7 nm- und 5 nm-SNP zu 5 nm-MNP (oben) und 5 nm-MNP zu 5 nm-MNP in integrierter Darstellung. Die Prozentangaben an den Kurven geben das Konzentrationsverhältnis $c(\text{MNP})/c(\text{SNP})$ bei einer Konzentration der SNP von $0,1 \mu\text{M}$ an.

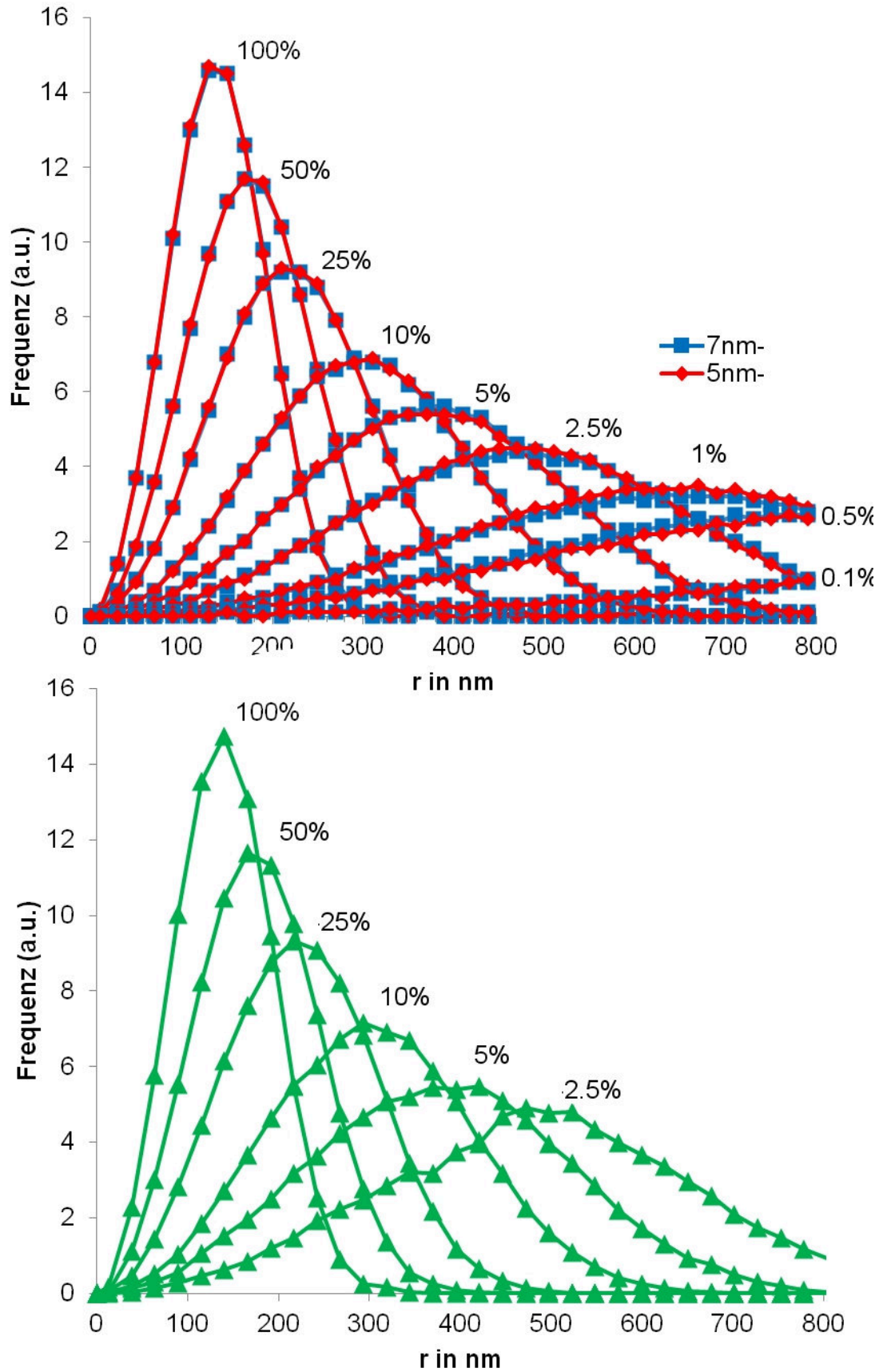


Abb. 3-30. Abstandsverteilung von nächsten Nachbarpaaren SNP zu MNP (oben) und MNP zu MNP. Die Prozentangaben an den Kurven geben das Konzentrationsverhältnis $c(\text{MNP})/c(\text{SNP})$ bei einer Konzentration der SNP von $0,1 \mu\text{M}$ an.

Kurven in nicht integrierter Form können mit Hilfe von zwei Funktionen angenähert werden:

$$P_{NN}(r) = N * \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\mu-r)^2}{2\sigma^2}} \quad \left| r \geq \sigma \right.$$

Gleichung 15

und

$$P'_{NN}(r) = N * \frac{r^2}{A^2} \quad \left| r < \sigma. \right.$$

Gleichung 16

Hier ist Gleichung 15 eine Normalverteilung, wobei μ der Mittelwert und σ die Varianz ist. Gleichung 16 nähert die Kurve für kleine Interpartikelabstände r an null an. Der Faktor $A^2 = \sigma^2/P_{NN}(\sigma)$ sorgt dafür, dass Gleichung 16 bei $r = \sigma$ in Gleichung 15 übergeht. Der Faktor N ist eine Normalisierungskonstante, mit

$$\frac{1}{N} = \int_0^\sigma P'_{NN}(r) dr + \int_\sigma^\infty P_{NN}(r) dr$$

Das Näherungsschema wird eingesetzt, da die Normalverteilung alleine für große MNP-Konzentrationen bei kleinen Abständen r nicht gegen null geht. Es zeigt sich, dass das Näherungsschema für alle simulierten MNP Konzentrationen eingesetzt werden kann und daher durch Interpolation der Parameter μ und σ die Abstandsverteilungen für alle MNP Konzentrationen erzeugt werden können.

Die Ergebnisse der BD-Simulationen lassen folgende wichtige Schlüsse zu: Die Interaktion zwischen MNP und SNP erfolgt über größere Abstände als bisher angenommen (im Rahmen der Förster-Theorie ~ 10 nm) oder ist sehr effizient für die wenigen Partikel, die sich nahe beieinander befinden. Ein Energieaustausch, der auf direktem Kontakt der Partikel beruht, kann aufgrund der vernachlässigbar geringen Zahl der Partikelzusammenstöße jedoch ausgeschlossen werden.

System beschreiben. Das Modell beruht auf der Annahme, dass ein Förster-ähnlicher Energietransfer von Metallpartikeln zu Halbleiterpartikeln stattfindet, der aber in Konkurrenz zu einem Energietransfer zwischen den Metallpartikeln steht. Der Vergleich der Theorie mit den Messdaten deutet daraufhin, dass diese Annahme gerechtfertigt ist.

SNP können als ein System aus einem Grundzustand 0 und einem angeregten Zustand 1 betrachtet werden. Die Ratengleichung für die Anzahl N_1 der SNP, die durch Absorption eines Photons in einem angeregten Zustand 1 sind, kann im Fall geringer Anregungsdichte angenähert werden durch

$$\frac{dN_1}{dt} = I_0 Q_{abs}^{SNP} N_0 - k_{re}^{SNP} N_1 \cong I_0 Q_{abs}^{SNP} N_{SNP} - k_{re}^{SNP} N_1,$$

Gleichung 17

wobei N_0 die Zahl der SNP im Grundzustand und $N_{SNP} = N_0 + N_1$ die Zahl der SNP im Anregungsvolumen, I_0 die Anregungsdichte (Intensität des Laserlichts bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$), Q_{abs}^{SNP} der Absorptionsquerschnitt der SNP und k_{re}^{SNP} die Rekombinationsrate der Exzitonen in den SNP definieren. Die Rekombinationsrate der SNP setzt sich dabei aus den Raten strahlender (radiativer) Rekombination k_{rad}^{SNP} und nicht-strahlender Rekombination k_{nrad}^{SNP} zusammen nach $k_{re}^{SNP} = k_{rad}^{SNP} + k_{nrad}^{SNP}$. Im Fall geringer Anregungsdichte ist $N_0 \gg N_1$ und die Näherung $N_{SNP} \cong N_0$ ist gerechtfertigt.

Im stationären Zustand ($dN_1/dt = 0$) kann die PL Intensität aus der Zahl N_1 der SNP im angeregten Zustand 1 mit Hilfe der radiativen Rekombinationsrate k_{rad}^{SNP} berechnet werden nach

$$I_{PL}^{SNP} = N_1 k_{rad} = \frac{I_0 Q_{abs}^{SNP}}{k_{re}^{SNP}} N_{SNP} k_{rad}.$$

Gleichung 18

In Gegenwart der MNP müssen die Transferfunktionen in die Ratengleichung einbezogen werden, so dass die Ratengleichung als

$$\frac{dN_1}{dt} = I_0 Q_{abs}^{SNP} N_{SNP} - k_{re}^{SNP} N_1 + F_{M \rightarrow S}^{FT} * C - F_{S \rightarrow M}^{FT},$$

Gleichung 19

geschrieben werden kann, wobei der Faktor $C = 1/(1 + F_{M \rightarrow M}^{FT}/F_{M \rightarrow S}^{FT})$ eine von der MNP- und SNP-Konzentration abhängende Korrekturfunktion für $F_{M \rightarrow S}^{FT}$ ist, die die Konkurrenz zwischen $F_{M \rightarrow S}^{FT}$ und $F_{M \rightarrow M}^{FT}$ einbezieht. Die physikalische Bedeutung von C wird weiter unten im Text erläutert. $F_{S \rightarrow M}^{FT}$, $F_{M \rightarrow S}^{FT}$ und $F_{M \rightarrow M}^{FT}$ beschreiben die Zahl der FTs zwischen den Partikelspezies und sind definiert durch

$$\begin{aligned} F_{S \rightarrow M}^{FT} &= N_1 * k_{S \rightarrow M}^{FT} * N_{MNP}, \\ F_{M \rightarrow S}^{FT} &= N_{Pl} * k_{M \rightarrow S}^{FT} * N_{SNP}, \\ F_{M \rightarrow M}^{FT} &= N_{Pl} * k_{M \rightarrow M}^{FT} * N_{MNP}. \end{aligned}$$

Gleichung 20

Die FTs hängen von der Anzahl der Donorpartikel (N_1, N_{Pl}), den FT-Raten zwischen Partikelpaaren ($k_{S \rightarrow M}^{FT}, k_{M \rightarrow S}^{FT}, k_{M \rightarrow M}^{FT}$) und der Anzahl der Akzeptorpartikel (N_{MNP}, N_{SNP}) ab. N_{MNP} ist die Zahl der MNP im Anregungsvolumen und N_{Pl} ist die Zahl der nach Absorption eines Photons in einem angeregten befindlichen MNP wobei der Index "Pl" eine Anregung des Partikelplasmons andeuten soll. Die Zahl N_{Pl} kann analog Gleichung 17 hergeleitet werden und ist im stationären Zustand gegeben durch

$$N_{Pl} = \frac{I_0 Q_{abs}^{MNP} N_{MNP}}{k_{re}^{MNP} + k_{M \rightarrow S}^{FT} N_{SNP}},$$

Gleichung 21

wobei Q_{abs}^{MNP} der Absorptionsquerschnitt der MNP und k_{re}^{MNP} die Relaxationsrate der (plasmonischen) Anregung im MNP ist.

FT ist ein direkter Energietransferprozess zwischen Partikeln (oder Molekülen). Dieser Energietransfer findet strahlungsfrei ohne Involvierung von Photonen statt, sondern beruht auf Dipol-Dipol-(Coulomb-Coulomb)-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und läuft durch den Raum ab. Die FT Rate ist definiert durch

$$k_{FT} = k_{re}^D \left(\frac{R_0}{r} \right)^6.$$

Gleichung 22

Die Gleichung kann wie folgt interpretiert werden: Die Rate für den Energietransfer k_{FT} von einem Donor zu einem Akzeptor ist gleich der

Rekombinationsrate k_{re}^D (inverse Lebensdauer des angeregten Zustands des Donors), wenn sich der Akzeptor im kritischen Abstand R_0 vom Donor befindet, wobei r die Distanz zwischen Donor und Akzeptor ist. In einer verdünnten Lösung, wie dem System, das hier beschrieben ist, sind alle Partikel zufällig verteilt. Daher muss für die Berechnung der FT-Raten eine Mittelung über die Abstandswahrscheinlichkeit von Donor zu Akzeptor durchgeführt werden. In einer früheren Entwicklungsstufe des hier beschriebenen Modells wurde diese Mittelung mittels der Abstandsverteilungen $P_{NN}^{(i)}$ (Gleichung 15 und Gleichung 16) zwischen Nachbarpaaren durchgeführt. Dies führte jedoch nicht zur Übereinstimmung von theoretischem Ergebnis und Messergebnis. Daraus konnte geschlossen werden, dass der FT nicht nur zwischen Nachbarpaaren sondern zwischen einem Partikel und allen seinen Nachbarpartikeln relevant ist. Die Wahrscheinlichkeit ein Nachbarpartikel an einem Punkt mit Abstand r zu einem Partikel im Ursprung zu finden ist $P(r) = N \int_{r_{min}}^{r_{max}} 4\pi r^2 dr$, wobei durch r_{min} und r_{max} die Größe des betrachteten sphärischen Volumens bestimmt ist, für das die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bestimmt werden soll. Unter der Annahme, dass sich das Nachbarpartikel innerhalb der Abstände r_{min} und r_{max} befindet, ist die Normalisierungskonstante $N = 1 / \int_{r_{min}}^{r_{max}} 4\pi r^2 dr$.

Die mittleren FT-Raten in Gleichung 20 können durch Mittelung von Gleichung 22 über $P(r)$ berechnet werden. $k_{S \rightarrow M}^{FT}$ beschreibt den Übergang vom Emissionsband eines SNP in das Absorptionsband der MNP bei der Emissionswellenlänge, $k_{M \rightarrow S}^{FT}$ beschreibt den Übergang von einem angeregten Zustand im MNP zum Absorptionsband der SNP und $k_{M \rightarrow M}^{FT}$ beschreibt den resonanten Energietransfer zwischen den Metallpartikeln. Die Raten sind:

$$k_{S \rightarrow M}^{FT} = k_{re}^{SNP} N \int_{r=r_{min}}^{r_{sca}} 4\pi r^2 \left(\frac{R_{S \rightarrow M}}{r} \right)^6 dr = \frac{k_{re}^{SNP} R_{S \rightarrow M}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3},$$

$$k_{M \rightarrow S}^{FT} = k_{re}^{MNP} \frac{R_{M \rightarrow S}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3},$$

$$k_{M \rightarrow M}^{FT} = k_{re}^{MNP} \frac{R_{M \rightarrow M}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3},$$

Gleichung 23

wobei $R_{S \rightarrow M}$, $R_{M \rightarrow S}$ und $R_{M \rightarrow M}$ die kritischen Abstände der jeweiligen Übergänge sind, r_{min} der kleinste Abstand zwischen Partikeln ist (hier als ungefähre Dicke der Ligandhüllen (~ 1 nm) angenommen) und r_{sca} den Radius des Anregungsvolumens darstellt. Es wird angenommen, dass das Anregungsvolumen groß gegenüber der Reichweite des FT ist und daher die Normalisierung als

$$N = \frac{1}{\int_{r=r_{min}}^{r_{sca}} 4\pi r^2 dr} = \frac{3}{4\pi(r_{sca}^3 - r_{min}^3)}$$

gewählt, d.h. die Wahrscheinlichkeit ein Akzeptorpartikel zwischen r_{min} und r_{sca} vom Donor zu finden, zu dem ein FT stattfinden kann ist 1.

Die kritischen Abstände für den FT, $R_0 = R_{S,M \rightarrow M,S}$, können berechnet werden nach

$$R_0 = 0.02108[\kappa^2 \Phi_D n^{-4} J(\lambda)]^{1/6},$$

Gleichung 24

wobei κ ein Orientierungsfaktor der Donor- und Akzeptor-Übergangsdipolmomente, Φ_D die Quantenausbeute (engl. *quantum yield*, QY) des Donors, n der Brechungsindex des Mediums und

$$J(\lambda) = \frac{\int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda) d\lambda}$$

Gleichung 25

das Überlappungsintegral des Donor-Emissionsspektrum $F_D(\lambda)$ und des Akzeptor-Absorptionsspektrums $\epsilon_A(\lambda)$ ist. Für den hier betrachteten Fall zufällig im Raum verteilter sphärischer und optisch isotroper Partikel gilt $\kappa^2 = 2$.

Der Einsatz der Korrekturfunktion $C = 1/(1 + F_{M \rightarrow M}^{FT}/F_{M \rightarrow S}^{FT})$ führt zu einer anteilmäßigen Abnahme der direkt von MNP zu SNP übertragenen Energie mit steigendem MNP-Anteil, da der dazu in Konkurrenz stehende Anregungstransfer $F_{M \rightarrow M}^{FT}$ zwischen den MNP selbst mit steigender MNP-Dichte wahrscheinlicher wird. Dies kann als ein Speichern von Anregungsenergie im Metallsystem über einen gewissen Zeitraum interpretiert werden, während dessen die Anregungsenergie dem SNP-System nicht zur Verfügung steht. Daher tritt eine Abnahme der Intensitätsverstärkung auf, wie sie in den Messungen zu beobachten

ist. Diese Abnahme ist nicht allein mit dem auch mit der MNP-Konzentration zunehmend effizienter werdenden FT von SNP zu MNP zu erklären. Nachfolgend wird die im MNP-System gespeicherte Energie entweder als Wärme abgegeben oder doch auf ein SNP übertragen. Jedoch ist bekannt, dass Energietransfers in Metallsystemen äußerst effizient ist und daher kann die Anregungsenergie über einen großen Teil der Probe wandern und wird möglicherweise auf ein SNP übertragen, dass außerhalb des optischen Öffnungswinkels des Messinstruments liegt. Ein Photon, das von einem solchen SNP doch emittiert würde, wäre nicht mehr detektierbar und dem Messprozess verloren.

Unter Einbezug der oben beschriebenen Größen kann die PL-Intensität einer Mischung von SNP und MNP im stationären Zustand nach Gleichung 19 berechnet werden in Form von

$$I_{PL}^{SNP+MNP} = (1 - A_{em}) * \frac{I_0 Q_{abs}^{SNP} + N_{Pl} * k_{M \rightarrow S}^{FT} * 1 / \left(1 + \frac{k_{M \rightarrow M}^{FT} * N_{MNP}}{k_{M \rightarrow S}^{FT} * N_{SNP}} \right)}{k_{re}^{SNP} + k_{S \rightarrow M}^{FT} * N_{MNP}} k_{rad}^{SNP} N_{SNP},$$

Gleichung 26

wobei A_{em} die von den MNP zwischen Emissionszentrum und Detektor reabsorbierte PL-Intensität ist (s.u.). Die Konzentrationsabhängigkeit der PL-Intensität kann schließlich durch Bildung des Quotienten der Intensitäten $I_{PL}^{SNP+MNP} / I_{PL}^{SNP}$ berechnet werden nach

$$\frac{I_{PL}^{SNP+MNP}}{I_{PL}^{SNP}} = (1 - A_{em}) * \frac{\left[1 + \frac{\epsilon_{MNP} \rho_{MNP} \rho_{SNP} R_{M \rightarrow S}^{12}}{\epsilon_{SNP} \left(\frac{3r_{min}^3}{4\pi} + R_{M \rightarrow S}^6 \rho_{SNP} \right) (R_{M \rightarrow M}^6 \rho_{MNP} + R_{M \rightarrow S}^6 \rho_{SNP})} \right]}{\left[1 + \frac{4\pi R_{S \rightarrow M}^6 \rho_{MNP}}{3r_{min}^3} \right]},$$

Gleichung 27

wobei die Substitutionen $N_{SNP,MNP} = 4/3 \pi r_{sca}^3 \rho_{SNP,MNP}$ und $\epsilon_{MNP} / \epsilon_{SNP} Q_{abs}^{SNP} = Q_{abs}^{MNP}$ gemacht wurden. $\rho_{SNP,MNP}$ sind die Zahlendichten der SNP bzw MNP, und $\epsilon_{SNP,MNP}$ sind die molaren Absorptionskoeffizienten der SNP bzw. MNP bei der Wellenlänge der Anregungsquelle (die ausgeschriebene Umformung von Gleichung 26 in Gleichung 27 findet sich im Anhang, S. 134). Gleichung 27 enthält

nun ausschließlich experimentell bzw. in der Literatur zugängliche Größen und lässt damit die Vorhersage des Ergebnisses von Messreihen zu, wenn die optischen Materialeigenschaften der beteiligten Partikelsorten bekannt sind. Wie leicht zu erkennen ist, geht Gleichung 27 in die Stern-Volmer-Gleichung über,^[112] wenn kein Energietransfer von MNP zu SNP stattfindet. Dann ist $R_{M \rightarrow S} = 0$ und Gleichung 27 vereinfacht sich unter Bildung des Kehrwertes zu

$$\frac{I_{PL}^{SNP}}{I_{PL}^{SNP+MNP}} = \frac{1}{(1 - A_{em})} * \left[1 + \frac{4\pi R_{S \rightarrow M}^6}{3r_{min}^3} \rho_{MNP} \right],$$

Gleichung 28

wobei hier noch ein Term $1/(1 - A_{em})$ enthalten ist, der die Absorption der PL-Emission durch MNP in der Probe beschreibt und die Stern-Volmer-Konstante hier $K_{SV} = \frac{4\pi R_{S \rightarrow M}^6}{3r_{min}^3}$ entspräche. Der Zähler des Doppelbruchs in Gleichung 27 stellt einen Energietransfer von MNP zu SNP dar, der durch die Gegenwart der MNP selbst einer Löschung unterliegt. Gleichung 27 ist daher eine Erweiterung des *Stern-Volmer-Modells* um diesen Energietransfer, wobei Gleichung 27 nun eine Abhängigkeit von der Konzentration der SNP enthält, welche im *Stern-Volmer-Modell* nicht gegeben ist.

Im Folgenden werden die Absorptionsspektren der MNP rechnerisch nachmodelliert und die berechneten Spektren an Stelle der gemessenen Daten verwendet. Dies hat den Vorteil, dass zum einen eine bessere Vergleichbarkeit zwischen AgNP und AuNP gegeben ist, die Anteile an Streuung und Absorption an der Extinktion bestimmt, Lösungsmittelleffekte einbezogen und auch die Größe der Metallpartikel rechnerisch variiert werden kann.

Zur Berechnung der optischen Spektren wird zunächst die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ der MNP nach dem Drude-Modell freier Elektronen und unter Einbezug der komplexen Interbandübergangsbeiträge des Volumenmaterials $\varepsilon_b(\omega)$ berechnet nach

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2/\omega^2}{1 + 1/(\omega\tau)^2} + i \frac{\omega_p^2/\omega^2}{\omega\tau(1 + 1/(\omega\tau)^2)},$$

Gleichung 29

mit der Dämpfungskonstante $1/\tau = 1/\tau_0 + v_F/a$. ω_p ist die Plasmafrequenz, τ_0 die Streuungsfrequenz und v_F die Fermigeschwindigkeit der Elektronen im Festkörper und a der Radius des Partikels.

Der Extinktionsquerschnitt Q_{ext}^{MNP} einer Metallkugel ist gegeben durch

$$Q_{ext}^{MNP} = \frac{8\pi^2 a^3 \sqrt{\varepsilon_m}}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m} \right).$$

Gleichung 30

Es wird fortan nicht zwischen dem Extinktionsquerschnitt und dem Absorptionsquerschnitt unterschieden, da die Extinktion sehr kleiner Metallpartikel von der Absorption dominiert ist und die Lichtstreuung vernachlässigbar klein ist, d.h. $Q_{ext}^{MNP} \cong Q_{abs}^{MNP}$. Die berechneten Extinktionsspektren von 5,4 nm AuNP und 4,3 nm AgNP sind in Abb. 3-31 aufgetragen. Für die Berechnung wurden $\hbar\omega_p = 9,1$ eV für Ag und Au, $\tau_0 = 3,10 * 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ und $v_F = 1,39 * 10^6 \text{ ms}^{-1}$ für Ag, $\tau_0 = 1,6 * 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ und $v_F = 1,40 * 10^6 \text{ ms}^{-1}$ für Au eingesetzt. Die Werte für die Dielektrizität des effektiven Mediums wurden jeweils so gewählt, dass die Maxima der berechneten Kurven mit den Maxima der gemessenen Spektren zusammenfallen. Sie sind $\varepsilon_m = 1,6$ für AuNP und $\varepsilon_m = 2,5$ für AgNP. Es muss angemerkt werden, dass die Ligandhülle im Fall der AuNP aus Dodecanthiol besteht und im Fall der AgNP aus Ölsäure. Daher der Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten. Das Lösungsmittel ist in beiden Fällen Dodecan.

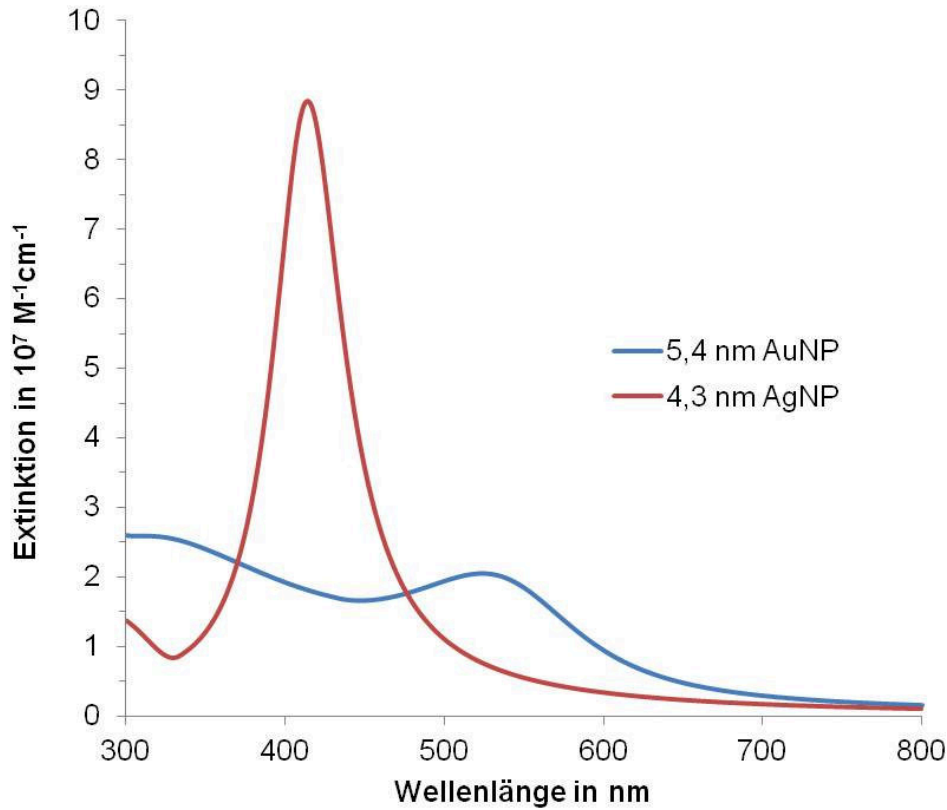


Abb. 3-31 Berechnete Extinktionsspektren $\epsilon_{MNP}(\lambda)$ der in den Messreihen S1 bis S3 eingesetzten MNP.

Aus den Extinktionsspektren werden die Überlappintegrale $J(\lambda)$ nach Gleichung 25 berechnet, wobei die Extinktionsspektren der MNP in erster Näherung als Donor- und als Akzeptorspektrum verwendet werden. Die gemessenen Emissionsspektren der SNP werden zur Berechnung mit Normalverteilungen angenähert und die SNP-Absorptionsspektren auf Literaturwerte ihres ersten Absorptionsmaximums reskaliert.

Die Reabsorption A_{em} wird mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnet nach

$$1 - A_{em} = 1 - 10^{-\epsilon(\lambda_{em})cL},$$

Gleichung 31

wobei $\epsilon(\lambda_{em})$ der molare Extinktionskoeffizient der MNP bei der Emissionswellenlänge der SNP ($\lambda_{em} = 653$ nm in S1 und S2 und $\lambda_{em} = 628$ nm in S3) und c die Konzentration der MNP ist. Hierbei wird eine Weglänge $L = 0,5$ mm eingesetzt, die dem halben Flüssigkeitsstand der Lösung im Probengefäß entspricht.

3.3.3 Anwendung der Modellfunktion zur Analyse der Messreihen

Damit wurden eine Modellfunktion hergeleitet und die optischen Materialeigenschaften berechnet, mit denen sich die gemessene PL-Intensitätsabhängigkeit von der Konzentration der zugesetzten MNP erklären lässt. Die Zahlenwerte der zur Berechnung von Gleichung 27 eingesetzten Größen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Zur besseren Übersicht ist hier noch einmal Gleichung 27 gezeigt.

$$\frac{I_{PL}^{SNP+MNP}}{I_{PL}^{SNP}} = (1 - A_{em}) * \frac{\left[1 + \frac{\epsilon_{MNP} \rho_{MNP} \rho_{SNP} R_{M \rightarrow S}^{12}}{\epsilon_{SNP} \left(\frac{3r_{min}^3}{4\pi} + R_{M \rightarrow S}^6 \rho_{SNP} \right) (R_{M \rightarrow M}^6 \rho_{MNP} + R_{M \rightarrow S}^6 \rho_{SNP})} \right]}{\left[1 + \frac{4\pi R_{S \rightarrow M}^6 \rho_{MNP}}{3r_{min}^3} \right]}$$

Gleichung 27

Tabelle 1. Optische Eigenschaften der SNP und MNP in S1 bis S3: Kritische Abstände R für die FTs, molare Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ (Werte für ϵ_{SNP} aus der Lit.^[64]), Zahlendichte der SNP ρ_{SNP} und Quantenausbeute der SNP QY^{SNP} .

	S1	S2	S3
	4 nm AgNP/ 7 nm CdSeNP	5 nm AuNP/ 7 nm CdSeNP	5 nm AuNP/ 5 nm CdSeNP
$R_{M \rightarrow S}$ [nm]	13,32	13,39	10,87
$R_{S \rightarrow M}$ [nm]	14,35	16,08	12,64
$R_{M \rightarrow M}$ [nm]	16,33	19,39	19,39
ρ_{SNP} [10^{-8} nm^{-3}]	6	6	6
$\epsilon_{MNP}(532 \text{ nm})$ [$10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	69	203	203
$\epsilon_{MNP}(628 \text{ nm})$	28	63	63
$\epsilon_{MNP}(653 \text{ nm})$	23	46	46
$\epsilon_{SNP}(532 \text{ nm})$	12.6	12.6	8.2
QY^{SNP}	0.5	0.5	0.1

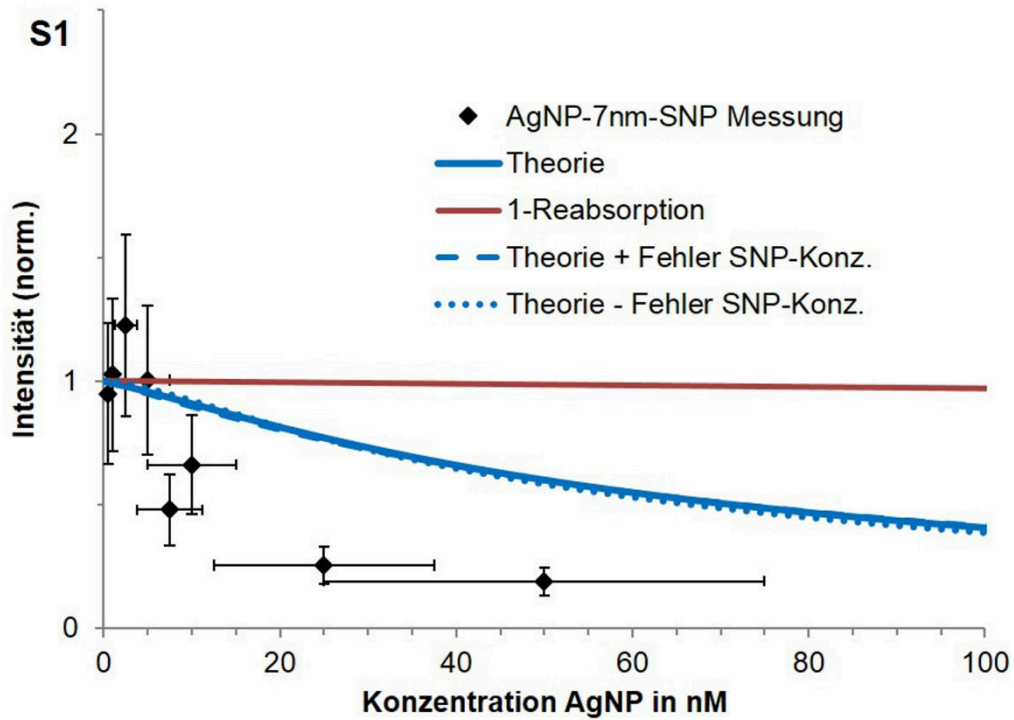


Abb. 3-32. Vergleich der nach Gleichung 27 berechneten PL-Intensität (blaue Linien, gepunktet bzw. gestrichelt dargestellt die Fehlergrenzen der SNP Konzentration mit $\delta = 0,5$), der Reabsorption der PL (rote Linie, als „1-Reabsorption“ aufgetragen) und der gemessenen PL-Intensität (schwarze Rauten) von Mischungen von 7 nm-CdSeNP und 4,3 nm-AgNP (S1) normiert auf die PL-Intensität der Probe in Abwesenheit von AgNP. Die Konzentration der CdSeNP ist 0,1 μM (blaue Linie).

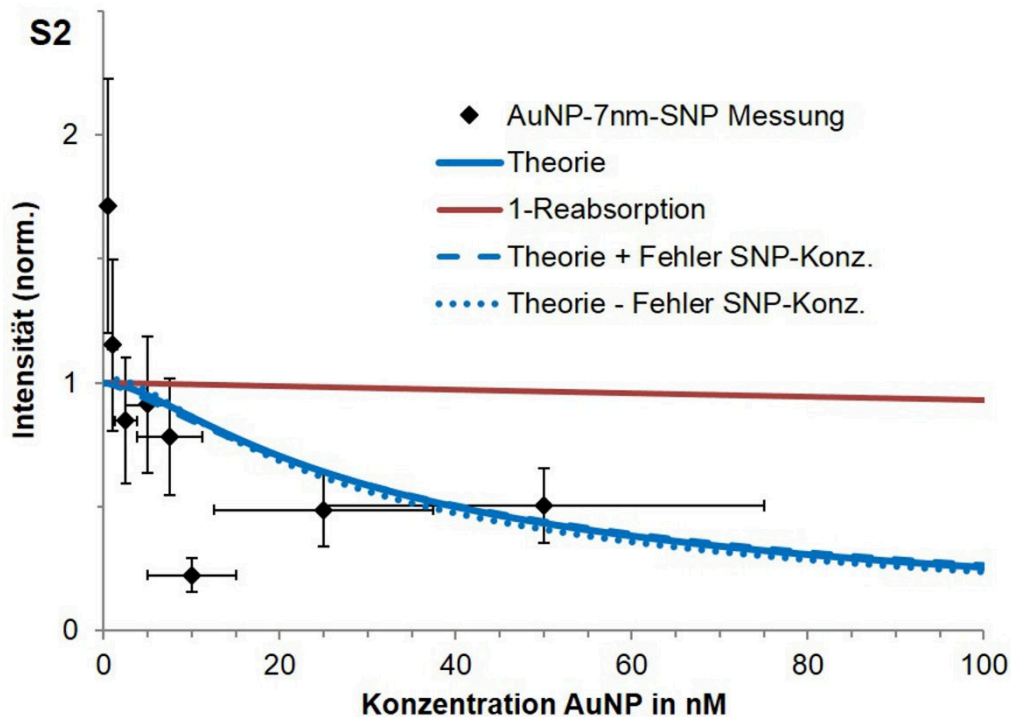


Abb. 3-33. Vergleich der nach Gleichung 27 berechneten PL-Intensität (blaue Linien, gepunktet bzw. gestrichelt dargestellt die Fehlergrenzen der SNP Konzentration mit $\delta = 0,5$), der Reabsorption der PL (rote Linie, als „1-Reabsorption“ aufgetragen) und der gemessenen PL-Intensität (schwarze Rauten) von Mischungen von 7 nm-CdSeNP und 5,4 nm-AuNP (S2) normiert auf die PL-Intensität der Probe in Abwesenheit von AuNP. Die Konzentration der CdSeNP ist 0,1 μM .

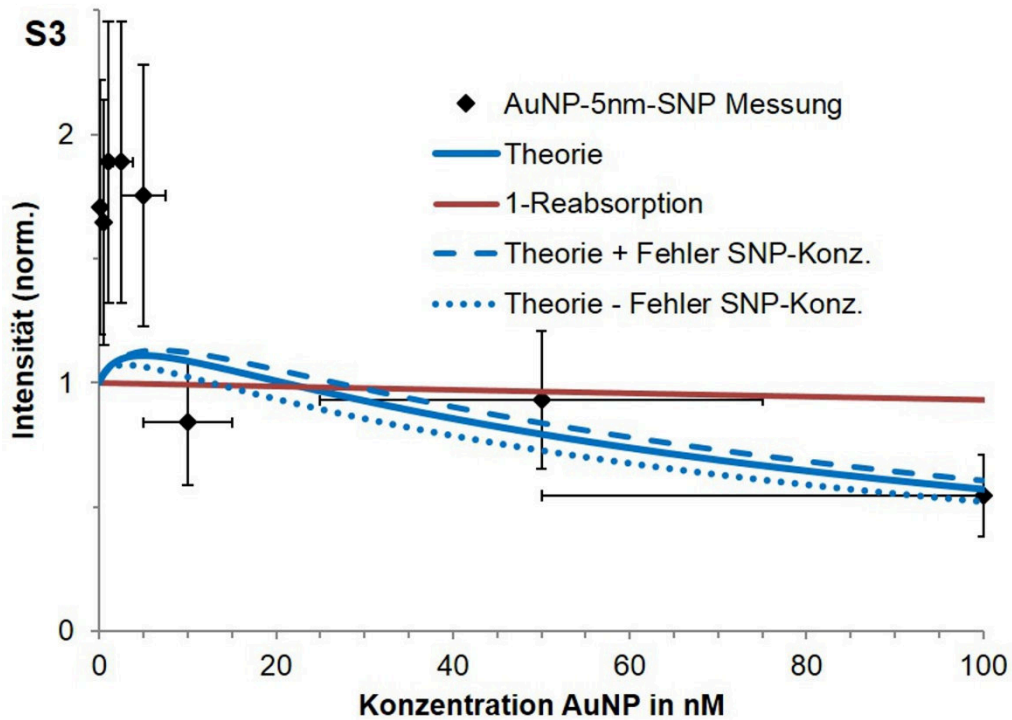


Abb. 3-34. Vergleich der nach Gleichung 27 berechneten PL-Intensität (blaue Linien, gepunktet bzw. gestrichelt dargestellt die Fehlergrenzen der SNP Konzentration mit $\delta = 0,5$), der Reabsorption der PL (gestrichelte Linie, als „1-Reabsorption“ aufgetragen) und der gemessenen PL-Intensität (schwarze Rauten) von Mischungen von 5 nm-CdSeNP und 5,4 nm AuNP (S3) normiert auf die PL-Intensität der Probe in Abwesenheit von AuNP. Die Konzentration der CdSeNP ist 0,1 μM .

Die Graphen in Abb. 3-32, Abb. 3-33, und Abb. 3-34 zeigen, dass die berechneten Kurven qualitativ mit den Messergebnissen übereinstimmen, wenn die experimentell bestimmten Materialparameter im Rahmen der Förster-Theorie in den Rechnungen eingesetzt werden, wobei die theoretisch berechneten Kurven für Gegenwart von AuNP (S2 und S3) etwas besser mit den experimentellen Messreihen übereinstimmen, als für Gegenwart von AgNP (S1). Die qualitative Übereinstimmung legt aber nahe, dass die Modellfunktion angemessen ist und das Zusammenwirken der FTs wie es hier zur Beschreibung angenommen wurde, als Ursache für das beobachtete PL-Verstärkungs- und -Löschverhalten im betrachteten Konzentrationsbereich der SNP und MNP möglich ist. Es kann festgestellt werden, dass die Reabsorption der Emission der SNP durch die MNP vernachlässigbar gering ist für MNP Konzentrationen $< 0,1 \mu\text{M}$. Erst ab signifikant größerer Konzentration oder Probenschichtdicke wird die Reabsorption eine Rolle spielen. Die Haupteinflüsse auf den Kurvenverlauf sind die drei FTs. Dabei ist der Energietransfer von MNP zu SNP im Zusammenspiel mit dem großen Absorptionsquerschnitt der MNP bei der Anregungswellenlänge im Verhältnis

zum Absorptionsquerschnitt der SNP die Ursache für die Verstärkung der PL bei niedrigen MNP-Konzentrationen. Dies wird in der Literatur oft als Antenneneffekt von plasmonischen Teilchen beschrieben und kann als ein Einkoppeln von Energie in das SNP-System angesehen werden.^[113] Mit steigender Dichte der MNP tritt dann zunehmend der Energietransfer zwischen den MNP in Konkurrenz zum Energietransfer von MNP zu SNP, wodurch der Anteil an zusätzlicher Anregung, der auf SNP übertragen wird, relativ zur Absorption durch die MNP sinkt. Dies macht sich in einer Sättigung der Verstärkung der PL bemerkbar. Auch mit der MNP Dichte zunehmend ist der Energietransfer von SNP zu MNP, der schließlich dazu führt, dass die Verstärkung der PL negiert und ein Löschen der PL beobachtet wird.

Die Unterschiede zwischen den Messreihen S1-S3 stammen aus den unterschiedlichen relativen Lagen der Absorptions- und Emissionsbänder der beteiligten Partikel. Diese bestimmen die R-Werte der drei Energietransferprozesse und das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge. Das Modell (Gleichung 27) ermöglicht die Vorhersage der PL-Abhängigkeit von der MNP-Konzentration für beliebige Systeme ausreichender Verdünnung, mit den Einschränkungen, dass Streueffekte und langreichweitige Partikelwechselwirkungen vernachlässigbar sind. Im Folgenden werden die Rechenergebnisse für veränderte Parameter „Quantenausbeute (QY)“, „SNP-Konzentration“ und „Größe der MNP“ gezeigt und diskutiert, um das relativ komplexe Zusammenspiel, dass zu den gemessenen Intensitätskurven führt, zu verdeutlichen. Dies wird am Beispiel von S1-S3 durchgeführt, d. h. die Lagen der optischen Banden der dort verwendeten Partikel und eine Anregung bei einer Laserwellenlänge von 532 nm werden bei allen Rechnungen beibehalten.

Die Quantenausbeute der SNP bestimmt maßgeblich den Wert $R_{S \rightarrow M}$ und damit das Löschen der PL. Dabei ist QY hier ein Fitparameter, da die tatsächlichen Quantenausbeuten der Partikel nicht bestimmt werden konnten. Die gewählten Werte $QY = 0,5$ für S1 und S2, $QY = 0,1$ für S3 sind im Rahmen bekannter Literaturwerte und auch relativ zueinander realistisch (vgl. Abb. 3-23, Abb. 3-24, Abb. 3-25).^[49] Die Ergebnisse der Berechnungen für verschiedene QY sind in Abb.

3-35, Abb. 3-36 und Abb. 3-37 gezeigt. Die zugehörigen Werte $R_{S \rightarrow M}$ sind in Tabelle 2 aufgelistet. Alle anderen Werte entsprechen denen in Tabelle 1.

Tabelle 2. Werte für $R_{S \rightarrow M}$ in Abhängigkeit von QY (ϕ_D , Gleichung 24)

QY	S1 $R_{S \rightarrow M}$ [nm]	S2 $R_{S \rightarrow M}$ [nm]	S3 $R_{S \rightarrow M}$ [nm]
0,01	7,48	8,38	8,61
0,05	9,77	10,96	11,26
0,1	10,97	12,30	12,64
0,25	12,78	14,32	14,72
0,5	14,35	16,08	16,53
0,75	15,35	17,21	-

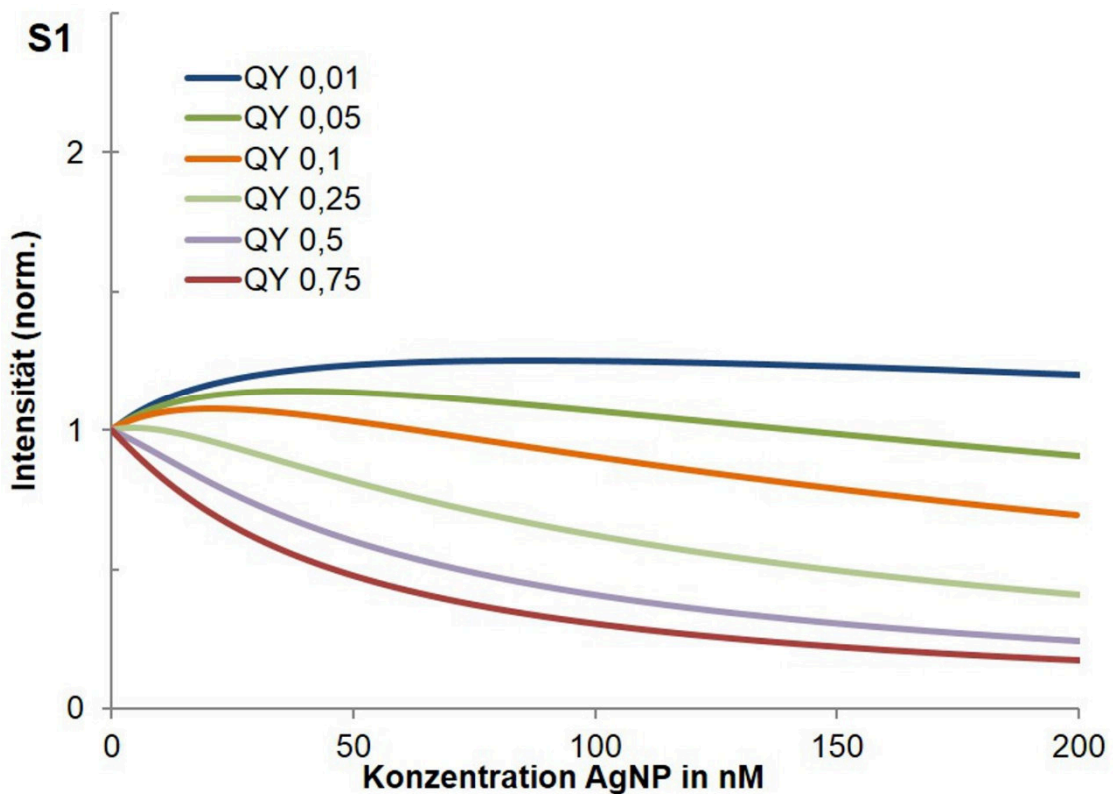


Abb. 3-35. Abhängigkeit der PL Intensität von der AgNP Konzentration (S1) für verschiedene Quantenausbeuten QY der SNP bei einer SNP-Konzentration von 0,1 μM .

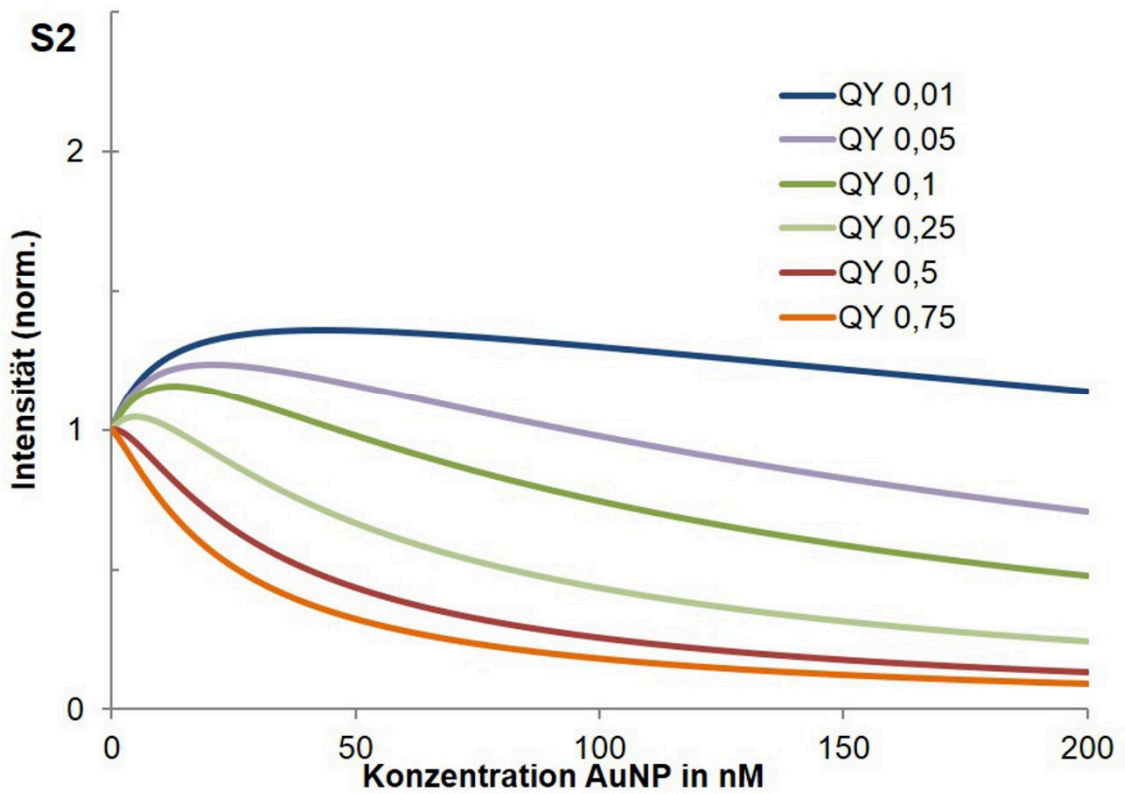


Abb. 3-36. Abhängigkeit der PL Intensität von der AuNP Konzentration (S2) für verschiedene Quantenausbeuten QY der SNP bei einer SNP-Konzentration von 0,1 μM .

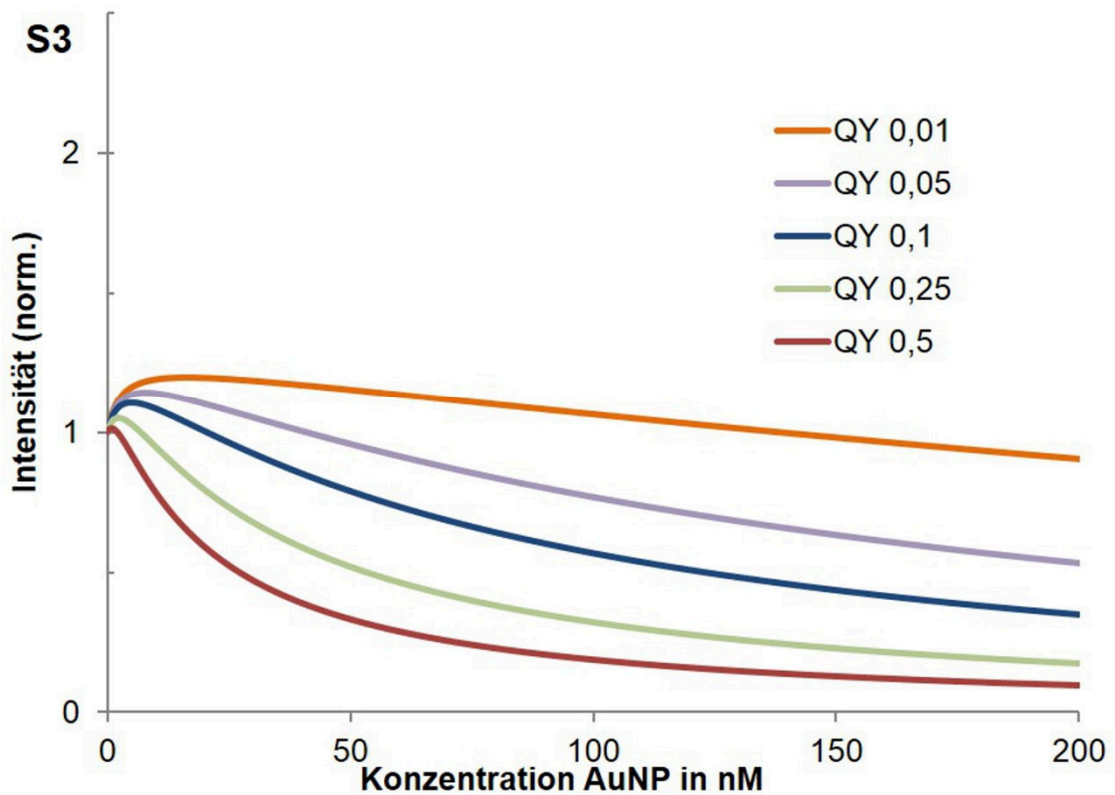


Abb. 3-37. Abhängigkeit der PL Intensität von der AuNP Konzentration (S3) für verschiedene Quantenausbeuten QY der SNP bei einer SNP-Konzentration von 0,1 μM .

Die Berechnungen zeigen, dass für Partikel mit kleinen Quantenausbeuten eine größere relative Verstärkung der PL zu erwarten ist. Das Maximum der Verstärkung und der Übergang in die PL-Löschung treten dabei mit zunehmender Quantenausbeute der SNP bei abnehmender MNP-Konzentration auf. Dies ist physikalisch so zu interpretieren, dass „dunkle Exzitonen“, die auf MNP übertragen werden, nicht als Löschung auftreten, da sie auch in der metallfreien Probe nicht detektierbar sind. Bei Partikeln mit geringer QY werden also anteilmäßig mehr dunkle Exzitonen, die nicht als Löschung auftreten, transferiert, als bei SNP mit hoher QY, wo ein relativ großer Anteil der auf MNP transferierten Exzitonen „leuchtend“ ist und damit als Löschung auftritt. Dabei ist zu bedenken, dass die Verstärkung am Maximum in absoluten Zahlen für hohe QY trotzdem größer ist als für kleine QY, da auch die PL der MNP-freien SNP entsprechend größer sein muss. Der „Gewinn“ an Intensität ist hier durch die erhöhte effektive Absorption bestimmt.

Die Ergebnisse der Berechnungen für verschiedene SNP Konzentrationen sind in Abb. 3-38, Abb. 3-39 und Abb. 3-40 gezeigt, wobei alle anderen Parameter den in Tabelle 1 angegebenen Werten entsprechen. Es zeigt sich eine nichtlineare Änderung des Kurvenverlaufs mit der SNP-Konzentration. Dabei ist zu erkennen, dass für kleine SNP-Konzentrationen ($\sim 0,01 \mu\text{M}$) auch der MNP-Konzentrationsbereich, in dem PL-Verstärkung auftritt, klein ist und bei Überschreitung einer probenabhängigen SNP-Konzentration für keine MNP-Konzentration PL-Verstärkung zu erwarten ist (für die Partikelpaarungen in S1-S3). Im Bereich intermediärer SNP-Konzentrationen zeigt sich, dass das Maximum der relativen PL-Verstärkung mit der SNP Konzentration zu höheren MNP-Konzentrationen verschiebt, an Stärke zunimmt und schließlich eine maximale Verstärkung erreicht. Daraufhin nimmt mit steigender SNP-Konzentration die relative Verstärkung der PL am Maximum einer Kurve wieder ab und das Maximum verschiebt zu kleineren MNP-Konzentrationen. Dies zeigt, dass für eine bestimmte Partikelpaarung MNP/SNP nicht nur die relativen Konzentrationen, sondern auch die absoluten Konzentrationen der Partikelsorten ausschlaggebend für die PL-Verstärkung bzw. -Löschung sind.

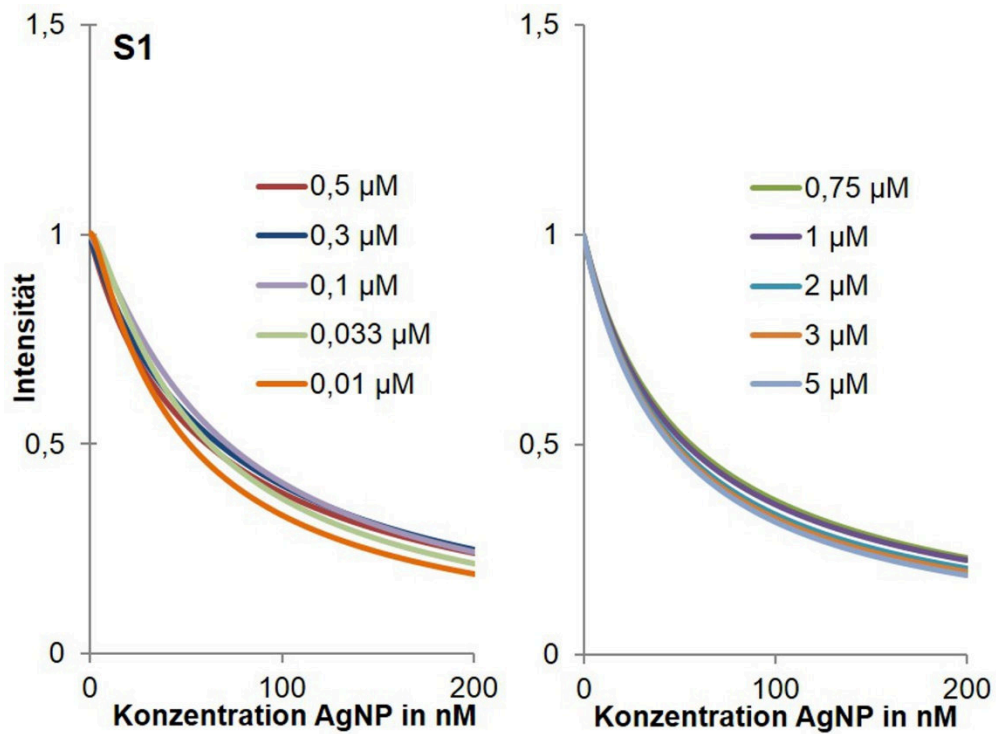


Abb. 3-38. Abhängigkeit der PL Intensität von der AgNP Konzentration (S1) für verschiedene SNP-Konzentrationen bei einer QY von 0,5.

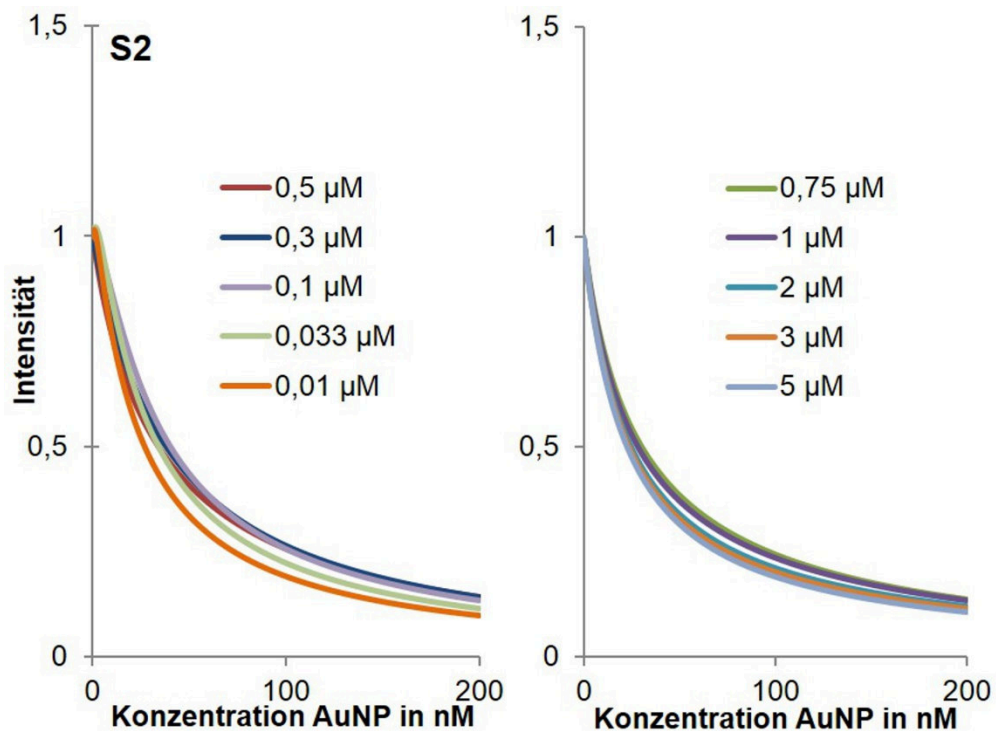


Abb. 3-39. Abhängigkeit der PL Intensität von der AuNP Konzentration (S2) für verschiedene SNP-Konzentrationen bei einer QY von 0,5.

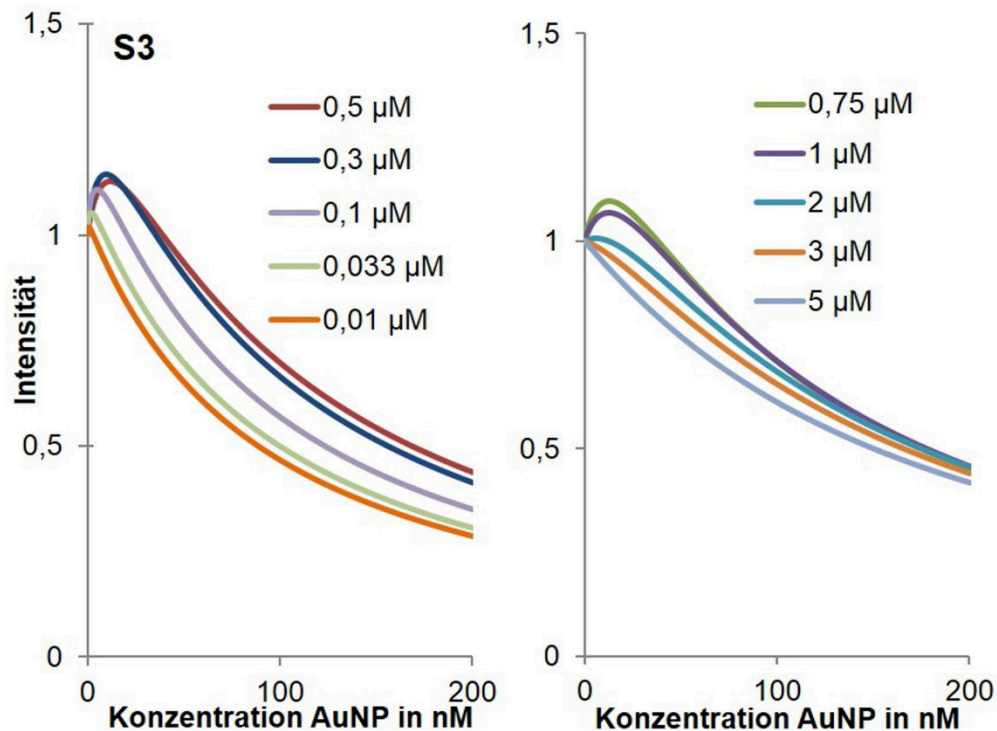


Abb. 3-40. Abhängigkeit der PL Intensität von der AuNP Konzentration (S3) für verschiedene SNP-Konzentrationen bei einer QY von 0,1.

Bei sehr kleinen SNP-Konzentrationen ($< \sim 0,01 \mu\text{M}$) tritt mit dem Zusatz von MNP keine Verstärkung auf, da die MNP im Fall ebenfalls geringer Konzentration im Mittel zu weit von den SNP entfernt sind, um effizient Energie in das SNP-System einkoppeln zu können. Im Fall einer Dichte der MNP, die effizienten Energietransfer auf die SNP erlauben würde, ist aber bereits der Energietransfer zwischen den MNP selbst dominant und auch der Energietransfer von SNP auf MNP effizient. Bei sehr hohen SNP-Konzentrationen ist ebenfalls keine nennenswerte Verstärkung der PL zu erwarten. Hier sind aufgrund der Dichte der SNP stets viele SNP-Nachbarn um ein MNP vorhanden, was bedeutet, dass der Energietransfer von SNP zu MNP groß ist. Im Gegenzug ist aber die, durch die MNP eingekoppelte Anregung verhältnismäßig klein im Vergleich zur von den SNP ohnehin absorbierten Anregung, wodurch relativ geringe oder keine Verstärkung zu beobachten ist. In Bezug auf die SNP-Konzentration tritt eine bestmögliche relative PL-Verstärkung dann auf, wenn der Anteil der von den MNP eingekoppelten Anregung, der auf SNP übertragen wird, groß ist im Vergleich zur von den SNP alleine absorbierten Anregung, während der Energietransfer von SNP zu MNP und zwischen den MNP selbst noch gering ist. Die bestmögliche relative Verstärkung ist dabei, wie bei der Beschreibung des Effekts der Quantenausbeute

schon erwähnt, nicht mit der Verstärkung in absoluten Zahlen zu verwechseln. Sofern keine Konzentrationslöschung auftritt, sollte die absolute Intensitätsverstärkung auch mit der Partikelzahl steigen.

Das Auftreten der SNP-Konzentrationsabhängigkeit ist eine wichtige Beobachtung, die den Schluss zulässt, dass, wenn in Messungen eine Abhängigkeit der PL-Löschung von der SNP-Konzentration (in einem Konzentrationsbereich in dem keine Selbstlöschung auftritt) gefunden wird, auch ein Energietransfer von MNP zu SNP stattfindet – auch für den Fall, dass keine signifikante PL-Verstärkung gemessen werden kann.

Die PL-Verstärkung hängt maßgeblich auch von der Anregung ab, die von den MNP eingekoppelt wird. Diese wird zum einen von der Konzentration und zum anderen vom Absorptionsquerschnitt der MNP bestimmt. Auch der Energietransfer von SNP zu MNP ist durch den Absorptionsquerschnitt der MNP bestimmt. Das *Drude*-Modell ist zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts von MNP mit Partikelradien a im Bereich von $a = 1 - 10 \text{ nm}$ einsetzbar. Während sich die energetische Lage des Absorptionsquerschnitts kaum mit dem Durchmesser der Partikel (im Bereich 2-20 nm Durchmesser) ändert, zeigt die Absorptionsstärke eine Proportionalität mit $Q_{abs} \propto a^2$. Die optischen Banden der MNP mit variiertem Durchmesser können nach Gleichung 30 berechnet werden. Die daraus folgenden molaren Extinktionsquerschnitte (die Näherung $Q_{abs} \cong Q_{ext}$ kann beibehalten werden) und R-Werte für die FTs sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 aufgelistet. Auftragungen der PL-Intensität gegen die Konzentration der zugesetzten MNP mit unterschiedlichem Durchmesser sind in Abb. 3-41 für AgNP und Abb. 3-42 für AuNP gezeigt.

Tabelle 3. R-Werte für die FTs, molare Extinktionskoeffizienten der AgNP und Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten von AgNP und SNP bei der Anregungswellenlänge für verschiedene Partikeldurchmesser der AgNP (S1). Alle anderen Werte für die Berechnung der Graphen in Abb. 3-41 entsprechen denen in Tabelle 1.

d_{AgNP} [nm]	$R_{S \rightarrow M}$ [nm]	$R_{M \rightarrow M}$ [nm]	$\epsilon_{MNP}(532 \text{ nm})$ [$10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$\epsilon_{MNP}/\epsilon_{SNP}$
3	12,58	14,28	30,1	1,67
4,3	14,35	16,33	69,2	3,84
6	16,21	18,47	148	8,21
8	18,04	20,58	286	15,9
12	21,04	24,04	736	40,8
15	22,96	26,24	1250	69,5

Tabelle 4. R-Werte für die FTs, molare Extinktionskoeffizienten der AuNP und Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten von AuNP und 5 nm-SNP bei der Anregungswellenlänge für verschiedene Partikeldurchmesser der AuNP (S3). Alle anderen Werte für die Berechnung der Graphen in Abb. 3-42 entsprechen denen in Tabelle 1.

d_{AuNP} [nm]	$R_{S \rightarrow M}$ [nm]	$R_{M \rightarrow M}$ [nm]	$\epsilon_{MNP}(532 \text{ nm})$ [$10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	$\epsilon_{MNP}/\epsilon_{SNP}$
3	9,77	14,41	27,7	4,25
5,4	12,64	19,39	203	31,1
8	14,95	23,69	739	113
12	17,80	29,14	2720	416
15	19,61	32,65	5500	843
20	22,27	37,80	13500	2007

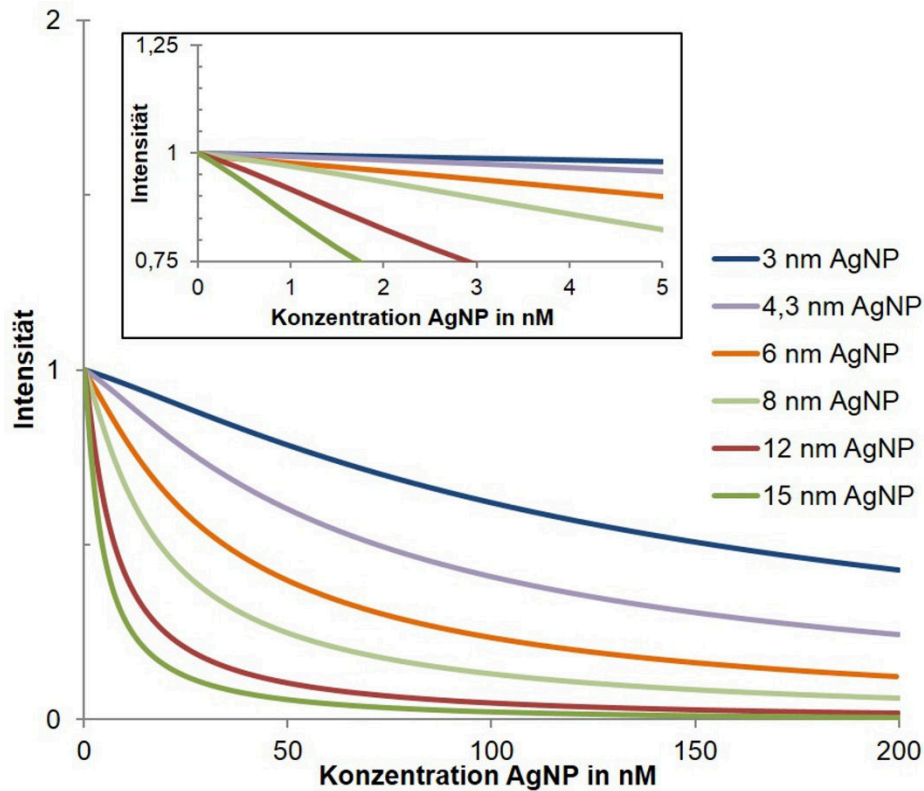


Abb. 3-41. Abhängigkeit der PL-Intensität von der Konzentration der zugesetzten AgNP für AgNP mit verschiedenen Durchmessern. Der Einsatz zeigt den Konzentrationsbereich von 0 - 5 nM in vergrößerter Darstellung. Die Konzentration der SNP ist 0,1 μM .

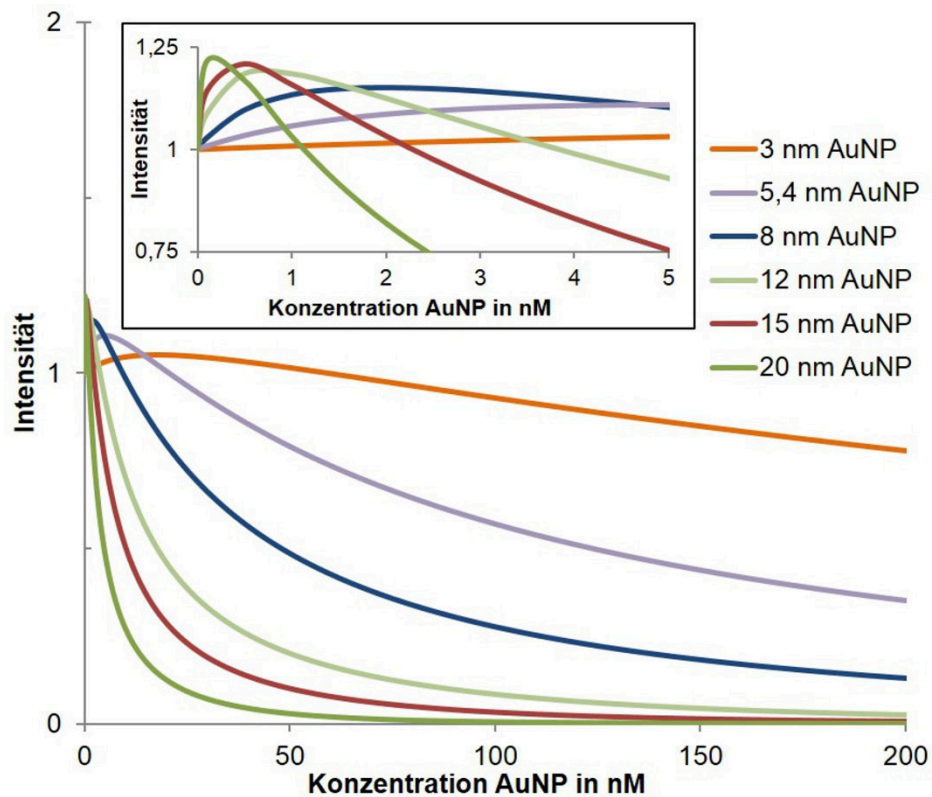


Abb. 3-42. Abhängigkeit der PL-Intensität von der Konzentration der zugesetzten AuNP für AuNP mit verschiedenen Durchmessern. Der Einsatz zeigt den Konzentrationsbereich von 0 - 5 nM in vergrößerter Darstellung. Die Konzentration der SNP ist 0,1 μM .

Die Graphen zeigen, dass das Maximum der PL-Verstärkung mit wachsendem Durchmesser der MNP zu geringeren MNP-Konzentrationen verschiebt und an Stärke zunimmt. Der Übergang in die reine Löschung der PL verschiebt mit zunehmendem Partikeldurchmesser ebenfalls zu geringeren MNP-Konzentrationen. Noch einmal ist zu erkennen, dass es sich bei den PL-Verstärkungs- und -Löschungsprozessen um ein diffiziles Zusammenspiel der Energietransfers handelt, die von den energetischen Lagen der optischen Banden und sowohl der optischen Dichten als auch den Partikeldichten abhängig sind.

In qualitativer Betrachtung können die Aussagen getroffen werden, dass größere MNP in zunehmender Konzentration zunächst eine größere PL-Verstärkung bewirken als kleinere aber auch bereits bei geringerer Konzentration ein dann stärker einsetzendes Löschen der PL bewirken. Dies ist der Fall, da größere Partikel aufgrund ihres größeren Absorptionsquerschnitts eher in der Lage sind Energie in das System einzukoppeln. Obwohl größere Partikel auch in größerer Konzentration viel Energie einkoppeln können tritt aber bereits bei MNP-Konzentration im Bereich von $< \sim 5$ nM der Übergang in die Löschung der PL auf (für MNP mit ~ 10 nm $< d < \sim 20$ nm), da der Energietransfer zwischen den MNP selbst und der Energietransfer von SNP auf MNP wegen der sehr guten Akzeptoreigenschaften der großen MNP bereits dominieren.

Beim Vergleich der Modellkurven mit den experimentell bestimmten Konzentrationsabhängigkeiten der PL und den Literaturdaten (vgl. Abb. 2-21) ist zu erkennen, dass das Modell die generelle Kurvenform der Messreihen wiedergibt und auch das Maximum der PL-Verstärkung und der Übergang in die PL-Löschung näherungsweise im richtigen Konzentrationsbereich zu finden sind, wenn die Materialparameter entsprechend der experimentellen gewählt werden. Allerdings zeigt sich, dass die Beträge der Verstärkung und der Löschung im Modell im Vergleich mit den experimentellen Daten unterschätzt sind. Es ist anzunehmen, dass der ausschlaggebende Grund hierfür in der Beschreibung der MNP als *Förster*-Donoren besteht. Wobei die Donorstärke im Fall der resonant angeregten AuNP unterschätzt und im Fall der nicht-resonant angeregten AgNP überschätzt zu sein scheint, wenn die zugehörigen kritischen Abstände $R_{M \rightarrow M,S}$ nach der *Förster*-Theorie berechnet werden. Dabei wird in der Näherung das

berechnete Absorptionsspektrum der MNP als Donorspektrum unter Annahme einer „fiktiven Quantenausbeute“ QY_{MNP} für die „Plasmonemission“ von $QY_{MNP} = 1$ bei der Berechnung des Überlappungsintegrals $J(\lambda)$ verwendet. Im Fall der AgNP in Messreihe S1, die im Experiment nicht resonant angeregt werden, ist die Annahme einer „ $QY = 1$ “ möglicherweise nicht gerechtfertigt und die Donoreigenschaften der AgNP bei 532 nm-Anregung sind im Modell überschätzt. Auf der anderen Seite ist die Donorstärke des resonant angeregten Partikelplasmons im Fall der AuNP möglicherweise größer als nach Förster berechenbar. Die Modellkurven lassen sich besser an die Messkurven anpassen, wenn a) größere Durchmesser der MNP (AuNP: 7,5 nm; AgNP: 7 nm), b) im Fall der AuNP an Stelle der QY (Φ_D in Gleichung 24) ein Parameter $D_{MNP} > 1$ und c) im Fall der AgNP der neue Parameter $D_{MNP} = 0$ eingesetzt werden. Letzteres gleicht der Beschreibung der AgNP als reine Lumineszenzlöscher. Unter Verwendung angepasster Parameter (s. Tabelle 5) zeigt der Vergleich der berechneten Modellkurven mit den Messkurven (in Abb. 3-43, Abb. 3-44 und Abb. 3-45) eine bessere Übereinstimmung, insbesondere im Fall der AgNP, alle Messpunkte können allerdings auch mit angepassten Parametern nicht mit der theoretischen Kurve in Einklang gebracht, da die Bedingung besteht, dass in S1 und S2 die CdSeNP bzw. in S2 und S3 die AuNP aus der selben Stammlösung verwendet wurden und daher die selben Werte der zugehörigen Parameter eingesetzt werden müssen. Die starken Abweichungen der Messpunkte für AuNP der Konzentration 10 nM in S2 und S3 können zur Zeit nicht erklärt werden.

Tabelle 5. R-Werte für die FTs und Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten nach Berechnung für 7 nm große AgNP mit $D_{MNP} = 0$ (S1) bzw. 7,5 nm große AuNP mit $D_{MNP} = 1,5$ (S2, S3) für die Berechnung der Graphen in Abb. 3-43 (S1), Abb. 3-44 (S2) und Abb. 3-45 (S3). Alle anderen Werte für die Berechnung entsprechen denen in Tabelle 1.

	$R_{S \rightarrow M}$ [nm]	$R_{M \rightarrow M}$ [nm]	$R_{M \rightarrow S}$ [nm]	$\epsilon_{MNP} / \epsilon_{SNP}$
S1	17,16	0	0	(7,92)
S2	18,53	24,62	14,76	22,7
S3	14,64	24,62	11,70	92,5

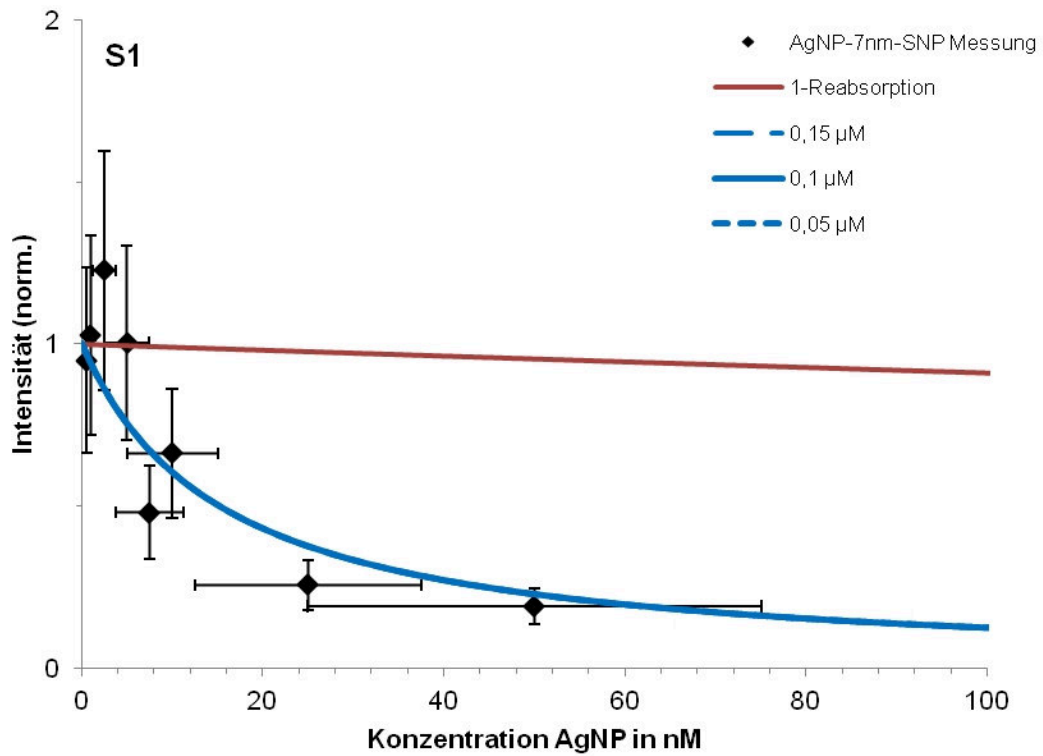


Abb. 3-43. Messpunkte der Messreihe S1 und Modellfunktion angepasster Parameter (s. Tabelle 5).

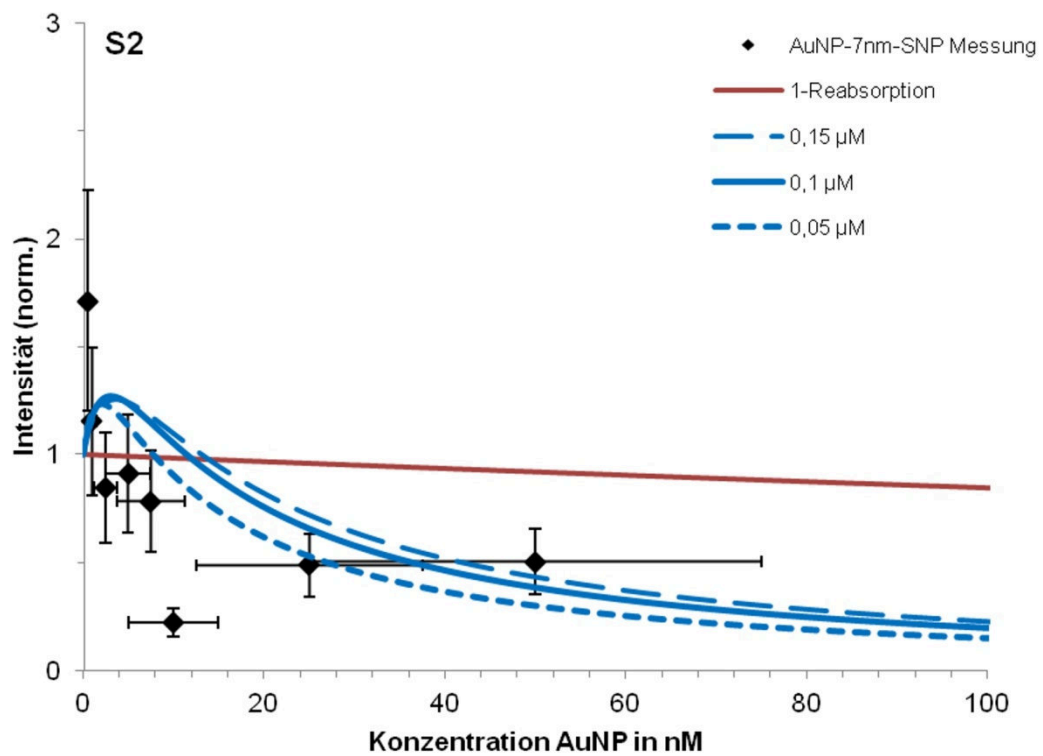


Abb. 3-44 Messpunkte der Messreihe S2 und Modellfunktion angepasster Parameter (s. Tabelle 5).

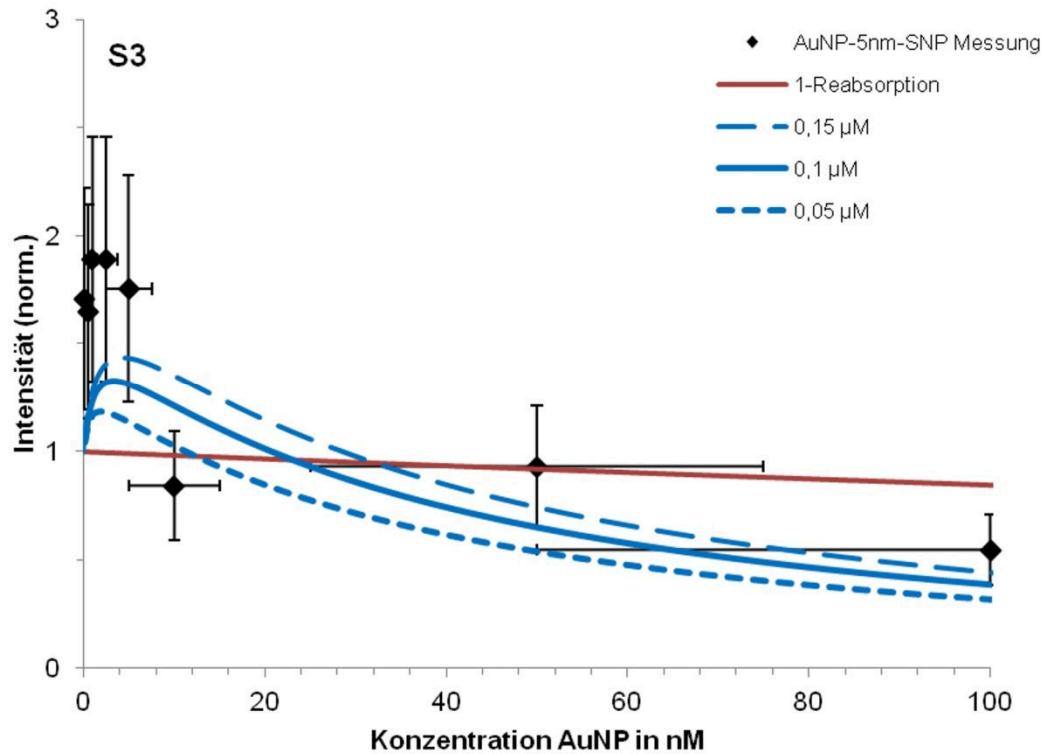


Abb. 3-45 Messpunkte der Messreihe S2 und Modellfunktion angepasster Parameter (s. Tabelle 5).

Die deutlich verbesserte Übereinstimmung in S1 lässt schließen, dass nicht-resonant angeregte MNP nicht bzw. nicht stark als RET-Donoren zu den SNP fungieren, aber dennoch als RET-Akzeptoren eine starke Rolle spielen. Die verbesserte Übereinstimmung in S3 deutet darauf hin, dass rein nach dem *Förster*-Formalismus berechnete Energietransfers von MNP zu SNP unterschätzt sind (s. auch Anhang 8.1).

Um das Modell weiter zu quantifizieren müssten Messreihen höherer Präzision bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge unter Verwendung von SNP exakt bekannter QY durchgeführt werden. Durch Vergleich der Messkurven mit Modellkurven, unter Anpassung des Parameters D_{MNP} (in der Berechnung von $R_{M \rightarrow M,S}$), ließe sich auf einen Zusammenhang des Parameters mit der relativen Lage von Resonanzmaximum und Anregungswellenlänge schließen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten leider keine exakten Quantenausbeuten der SNP bestimmt werden. Daher bleibt die weitere Quantifizierung des Modells zu erbringen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil wurde die Synthese und Charakterisierung nahezu monodisperser CdSeNP, AuNP- und AgNP mit literaturbekannten Methoden und von CuNP in einem neuen eleganten Reaktionssystem beschrieben. Dabei wurde unter Luftausschluss Kupfer(II)-chlorid Dihydrat direkt im Reaktionskolben im Vakuum getrocknet und mit einem Überschuss Dodecanthiol umgesetzt. Das Reaktionszwischenprodukt löste sich in Dodecan bei einer Temperatur von $> \sim 135$ °C, wobei Zwischenprodukt und Dodecan ebenfalls im Reaktionskolben im Vakuum getrocknet werden konnten. Das Zwischenprodukt konnte bei Temperaturen von 140 – 160 °C durch Zugabe von *tert*-Butylaminboran-Pulver umgesetzt werden. TEM- und Elektronenbeugungsanalyse zeigen die Bildung von $\sim 3,5$ nm großen Kupfernanopartikeln, die in einer Größenverteilung von ~ 10 % oder teilweise geringerer Größendispersität erhalten wurden.

Im zweiten Teil der Ergebnisse wurden experimentelle Messungen der PL von CdSeNP in Gegenwart von AuNP oder in Gegenwart von AgNP beschrieben. Dazu wurden Lösungen von Mischungen von CdSeNP einer festen Konzentration und MNP variiertes Konzentration hergestellt. Dies ermöglichte die Messung der PL der SNP in Abhängigkeit der Konzentration der MNP, wobei mit der Änderung der Konzentration eine Änderung der mittleren Abstände der Partikel in der Lösung erreicht wurde. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der PL von der Konzentration der zugegebenen MNP. Die Konzentrationsabhängigkeit zeigte sich in unterschiedlicher Ausprägung abhängig von der zugegebenen Partikelsorte, AgNP oder AuNP. Während bereits bei der Zugabe von geringen Mengen AgNP eine Löschung der PL zu beobachten war, zeigte sich bei der Zugabe von geringen Mengen AuNP zunächst eine Verstärkung der PL, die mit weiterer Zugabe von AuNP schwächer ausfiel und schließlich auch eine Löschung der PL bei höheren AuNP Konzentrationen zu beobachten war. Der Einsatz von CdSeNP unterschiedlicher Größe ermöglichte zusätzlich die Beobachtung des Einflusses unterschiedlichen Überlapps der optischen Banden der CdSeNP mit dem Absorptionsprofil der AuNP.

Im dritten Teil wurde die theoretische Betrachtung der experimentell untersuchten Systeme beschrieben. Die Messung der Interpartikelabstände in BD-Simulationen der Partikellösungen zeigte durchschnittliche Distanzen zwischen SNP und MNP von ~ 100 nm für die höchsten untersuchten MNP-Konzentrationen (100 nM) und größere Abstände für geringere MNP Konzentrationen. Um ein besseres Verständnis für die Messergebnisse zu gewinnen, wurde ein mathematisches Modell des Systems entwickelt. Die Modellfunktion wurde durch Aufstellung der allgemeinen Rategleichungen für ein System von SNP und MNP in Lösung unter Annahme von FTs von MNP zu SNP, SNP zu MNP und MNP zu MNP hergeleitet. Die entwickelte Formel (Gleichung 27) ist eine Erweiterung der *Stern-Volmer*-Gleichung um den Energietransfer von MNP zu SNP. Im Prinzip stellt sie drei ineinander geschachtelte Prozesse dar. Der erste Prozess (P1) ist die Absorption von Anregungsenergie durch MNP. Der zweite Prozess (P2) ist der Energietransfer der absorbierten Energie von den MNP auf die SNP. Dieser unterliegt aber durch die Gegenwart der MNP selbst einer Löschung. Im dritten Prozess (P3) wird die gesamte Anregung, die in das SNP-System eingekoppelt ist (durch Absorption von Licht oder FT von MNP), als PL emittiert oder in nicht-radiativen Prozessen, zu denen der FT von SNP zu MNP hinzukommt, abgegeben. Die Prozesse P1 und P3 können mit wohlbekanntem Modellen in guter Näherung beschrieben werden, während P2 noch einer kritischen Betrachtung zu unterziehen bleibt. Die hier vorgeschlagene Beschreibung von P2 im Rahmen der *Förster*-Theorie resultiert in qualitativer Übereinstimmung der berechneten Modellkurven mit den Experimenten und zeigt einen vielversprechenden Weg auf, der zu einem quantitativen Verständnis der optoelektronischen Interpartikelwechselwirkungen in gemischten MNP-SNP-Systemen führen könnte.

5 Summary

The results of this thesis are structured in three parts. In the first part the synthesis and characterization of nearly monodisperse CdSeNP, AuNP and AgNP based on literature-known methods, and the synthesis of DT-stabilized CuNP in a new elegant reaction system were described. In the latter, copper(II)-chloride dihydrate was dried under vacuum in the reaction vessel. Then dodecanethiol was directly added in excess under inert-gas atmosphere. The reaction intermediate could be dissolved in dodecane at temperatures $> \sim 135$ °C, and be reduced by the addition of *tert*-butylamine borane at 140 -160 °C. TEM and electron diffraction analysis show the formation of metallic CuNP of the size of ~ 3.5 nm with a size dispersity of ~ 10 % or better.

In the second part, experimental measurements of the photoluminescence of CdSeNP in the presence of AuNP or in the presence of AgNP were described. For this, solutions of mixtures of CdSeNP with a fixed concentration and MNP with varied concentration were prepared. This allowed the measurement of the dependence of the SNP-PL on the concentration of MNP and thus on the average distance of the particles in solution. Results of the measurements show a strong dependence of the PL on the added amount of MNP. This dependence on the MNP concentration was found in different magnitude depending on which MNP type, AgNP or AuNP, was employed. While the addition of AgNP resulted in a quenching of the PL, the addition of AuNP led to an enhancement of the PL at low concentrations of added AuNP and only at higher concentrations, a quenching of the PL was also found in the case of AuNP. By employing CdSeNP of different sizes, an influence of the spectral overlap of optical bands of CdSeNP with the absorption profile of AuNP could be examined.

In the third part, a theoretical analysis of the experimental systems was presented. Measurement of the interparticle distances in BD simulations of the particle solutions show average separations between an SNP and an MNP of ~ 100 nm in the case of the highest added amount of MNP (100 nM). To gain further insight into the experimental results, a mathematical model was developed. The presented model considers direct transfers of excitation energy

between particle species described in the framework of the *Förster* theory. The model function was derived from the rate equations of a system of SNP and MNP under the assumption of FTs from MNP to SNP, SNP to MNP and MNP to MNP. The resulting equation (equation 27, page 93) is an extension of the *Stern-Volmer* equation by the energy transfer from MNP to SNP. Basically, it can be understood as describing three nested processes. The first process (P1) is the absorption of light by the MNP. The second process (P2) is the energy transfer from the MNP to the SNP. However, this transfer is quenched by the presence of the MNP themselves. Finally, the third process (P3) is the relaxation of all energy coupled to the SNP system (by absorption of light or transferred from MNP) under PL emission or non-radiative pathways, which, in addition, include the FT from SNP to MNP. The processes P1 and P3 can be described in good approximation by well-known models, while P2 is still in need of a critical examination. The proposed description in the framework of the *Förster* theory results in a qualitative fit of calculated model curves with the experimentally determined PL profiles and shows a promising path that could lead to a more quantitative understanding of optoelectronic interparticle interactions in mixed MNP-SNP-systems.

6 Experimenteller Teil

6.1 Abkürzungen

B	Biotin
DF	Dielektrizitätsfunktion
DT	Dodecanthiol
FRET	<i>Förster-Resonanz-Energie-Transfer</i>
FT	<i>Förster-Transfer</i>
HDA	Hexadecylamin
HDD	1,2-Hexadecandiol
HR	<i>high resolution</i>
MNP	Metallnanopartikel
NP	Nanopartikel
ND	Nanodraht
NSET	<i>near-surface-energy-transfer</i>
OA	Oleylamin
PL	Photolumineszenz
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PDF	<i>powder-diffraction-file</i>
RET	Resonanz-Energie-Transfer
RPD	Röntgenpulverdiffraktogramm
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering
SA	Streptavidin

SNP	<i>Semiconductor Nanoparticle</i>
TBAB	<i>tert</i> -Butylaminboran
TBT	<i>tert</i> -Butyltoluol
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
QY	<i>quantum yield</i>

6.2 Synthese

6.2.1 Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Ethanol, Hexan, Pentan und Toluol entstammten dem Chemikalienbestand des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der JLU Gießen und wurden vor Benutzung am Rotationsverdampfer destilliert. Soweit nicht anders angegeben, wurden die weiteren Chemikalien wie erhalten verwendet. Die Reinheit der Chemikalien war gleich oder besser als angegeben. 1,2-Hexadecandiol (90%), Benzol (99,9%), Decan (99%), Dodecan(99%), Dodecanthiol (97%), Hexadecylamin (98%), Lithiumtriethylborhydrid (1M-Lsg. in THF), Natriumborant (99%), Ölsäure (99%), Oleylamin (80-90%), Selenpulver (99,5%), Trioctylphosphin (97%) und Trioctylphosphinoxid (99%) wurden von der Firma *Aldrich* bezogen. *Tert*-Butylaminboran (98%), *tert*-Butyltoluol (96%), Triphenylphosphingold(I)chlorid (99%) und Silbertrifluoroacetat (98%) wurden von der Firma *Acros* bezogen. Cadmium(II)acetat (99%) wurde von der Firma *Chempur*, Methanol (*analytical grade*) von der Firma *Fischer-Scientific* bezogen.. Kupfer(I)chlorid und Kupfer(II)chlorid Dihydrat wurden aus dem Chemikalienbestand des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der JLU Gießen verwendet.

6.2.2 Au-Nanopartikel:

Zur Synthese von 5,4 nm, 6,4 nm bzw. 7,7 nm DT-AuNP wurden in einem Einhalskolben 0,05 mmol AuPPh₃Cl (24,8 mg) und 25 µL Dodecanthiol in 4 ml Benzol, bzw. 4 ml Toluol gelöst. Zur Reduktion wurden 45,5 mg [(t-Bu)NH₂BH₃] in einer Portion zur sehr stark gerührten Lösung gegeben. Die Mischung wurde mittels eines vorgeheizten Ölbades für eine Stunde auf 50 °C geheizt um 5,4 nm DT-AgNP zu erhalten, bzw. auf 55 °C oder 60 °C um 6,4 nm oder 7,7 nm. Die Aufarbeitung erfolgte über Fällung mit 10 ml EtOH und Abzentrifugieren. Es wurde zweimal mit wenigen Tropfen eines unpolaren Lösungsmittels gelöst, mit EtOH gefällt und abzentrifugiert um Reaktionsnebenprodukte zu entfernen. Das Produkt wurde in Pentan aufgenommen, nochmals zentrifugiert und die überstehende Lösung abgenommen und im Argonstrom getrocknet. Der Rückstand wurde ausgewogen und zuletzt in einigen ml Toluol gelöst.

6.2.3 Ag-Nanopartikel

Die Synthese wurde unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. 0,1 mmol AgOCOCF₃ (22,9 mg) und 1 mmol Ölsäure (0,318 ml) wurden in 1,5 ml *tert*-Butyltoluol gelöst und dreimal entgast. In einem zweiten Kolben mit Septum und Rückflusskühler wurden 51,6 mg Hexadecandiol in 4,5 ml *tert*-Butyltoluol gelöst und bei 120 °C entgast. Die erste Lösung wurde bei 110 °C in die sehr stark gerührte zweite Lösung injiziert. Nach 10 min wurde entweder die Heizung entfernt und die Reaktion durch abschrecken im Eisbad abgebrochen oder zur Darstellung von Dodecanthiol geschützten Partikeln 1,5 mmol Dodecanthiol (0,359 ml) hinzugegeben und für 90 min bei 110 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurden die Partikel mit 28 ml EtOH gefällt und abzentrifugiert. Um Reaktionsnebenprodukte und nicht reagierte Edukte abzutrennen wurde zweimal in 2 ml Toluol gelöst, mit 10 ml EtOH gefällt und abzentrifugiert. Zur Entfernung nicht löslicher Nebenprodukte werden die Partikel in wenig leichtflüchtigem Lösungsmittel (Pentan, Hexan, CHCl₃) aufgenommen und zentrifugiert. Die Überstehende Lösung wird in ein austariertes Gefäß überführt und im Argonstrom eingetrocknet. Das Produkt wird ausgewogen und ist in unpolaren Lösungsmitteln redispergierbar.

6.2.4 Cu-Nanopartikel

Methode 1: 9,9 mg CuCl (0,1 mmol) wurden in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre vorgelegt. Nach Zugabe von 0,35 ml Ölsäure (1,1 mmol) und 5 ml Dodecan wurde die Mischung dreimal entgast. Es wurde auf 60 °C geheizt und für einige Minuten stark gerührt bis die Bildung einer schwach getrübbten gelb-grünen Lösung beobachtet wurde. Daraufhin wurden in Abfolge zuerst 84 mg TBAB (1 mmol) und innerhalb von 2 min 0,35 mmol DT (~ 1,5 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde dann für 15-30 min gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit 25 ml EtOH gefällt und wie für AgNP beschrieben aufgearbeitet. Es wurden $3,4 \pm 0,6$ nm DT-CuNP erhalten.

Methode 2: 25 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,15 mmol) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und in einem Ölbad bei 60 °C für 30 min im Vakuum geheizt. Im Argonstrom wurden daraufhin 0,7 ml DT (2,9 mmol) zugegeben und die einsetzende Reaktion abgewartet. Anschließend wurde die nun weiße zähe Masse mit 3 ml Dodecan versetzt und die Mischung erneut dreimal vorsichtig evakuiert und mit Argon belüftet. Unter Rühren wurde das Gemisch auf 140 - 160°C erhitzt und nach Bildung einer klaren gelben Lösung wurden 30,6 mg TBAB (0,36 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 -90 min in der Hitze gerührt. Nach Abkühlen wurde mit 20 ml EtOH gefällt und wie für AgNP beschrieben aufgearbeitet. Es wurden $3,4 \pm 0,4$ nm DT-CuNP erhalten

6.2.5 CdSe-Nanopartikel

6,2 nm und 7 nm CdSe wurden von *Isabella Tavernaro* in den Laboren der AG Schlecht, am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der JLU Gießen synthetisiert.

TOP wurde vor Einsatz unter Schutzgasatmosphäre destilliert.

Methode 1: 5 – 7 nm CdSeNP wurden in Variationen einer Methode dargestellt. Für 5 nm CdSeNP wurden in einem Zweihals-Schlenkkolben mit Septum und Innenthermometer 5 g TOPO bei 180 °C für 30 min im Vakuum geheizt. Die Temperatur wurde auf 120 °C gesenkt und es wurden 3 g HDA hinzugegeben. Die Mischung wurde für weitere 30 min im Vakuum geheizt. Danach wurde unter Argonschutzgasatmosphäre auf 270 °C geheizt. 1,25 ml einer

1 M Lösung von Se in TOP wurden in die TOPO/HDA-Mischung injiziert und gewartet bis die Temperatur der Mischung wieder 270 °C erreichte. Dann wurde die Heizung entfernt und es wurden sofort und unter sehr starkem Rühren 1,5 ml einer 0,3 M Lösung von Cd(OAc)₂ in TOP injiziert. Nach Abkühlen der Mischung auf 180 °C wird die Heizung wieder eingestellt 5 nm CdSeNP wurden bei einer Endtemperatur von 210 °C und einer Heizdauer von insgesamt 10 min erhalten. 6 nm CdSeNP wurden bei einer Endtemperatur von 270 °C und einer Heizdauer von 60 min erhalten. Zur Beendigung des Partikelwachstums wird die Heizquelle entfernt und die Lösung nach kurzem Abkühlen mit 10 ml trockenem Toluol verdünnt. Die Aufarbeitung erfolgte an Luft. Zur Aufarbeitung wurden 5 ml aus dem Reaktionskolben entnommen. Die restliche Lösung wurde zur späteren Verwendung unter Argon im Kühlschrank gelagert. Zur entnommenen Lösung wurden 10 – 20 ml MeOH gegeben, abzentrifugiert und wie für AgNP beschrieben aufgearbeitet.

Für 7 nm große CdSeNP wurden unter Argonatmosphäre 92,2 mg Cd(OAc)₂, 1,15 g TOPO, 2,85 g HDA und 250 µL Ölsäure in einen Kolben gegeben und auf 270 °C geheizt. Daraufhin wurden 2,5 ml einer 0,2 M Lösung von Se in TOP in die stark gerührte Lösung injiziert und für 30 min bei 270 °C geheizt. Anschließend wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet.

6.2.6 Bereitung von NP-Lösungen definierter Konzentration

Zur Bereitung von NP-Lösungen einer bestimmten Konzentration wurde in typischer Prozedur eine aus einer zuvor aufgereinigten Stammlösung entnommene Menge an NP-Lösung mit einem ausreichenden Volumen eines Fällungsmittels (EtOH, MeOH, $V_{\text{polar}}/V_{\text{unpolar}} \geq 5$) versetzt und das Nanomaterial durch Zentrifugation abgetrennt, wobei der Überstand verworfen wurde. Das Nanomaterial wurde dann im Argonstrom kurz getrocknet und anschließend in einer ausreichenden Menge an Pentan gelöst, sodass möglichst eine klare und hochkonzentrierte Lösung entstand. Diese Lösung wurde wiederum zentrifugiert und der Überstand vorsichtig abgenommen und in ein austariertes Gefäß überführt ohne eventuell abgesetztes Material aufzuwirbeln. Eine kleine Menge wurde der Lösung entnommen und nach weiterer für eine TEM-Untersuchung angemessener Verdünnung auf ein TEM-Grid präpariert. Die Lösung im

austarierten Gefäß wurde dann im Argonstrom bis zur Trockenheit eingedampft und ausgewogen. Aus der TEM-Untersuchung wurde der durchschnittliche Radius a_{Kern} der Kerne der Partikel durch Ausmessung von $\sim 50-400$ einzelnen Partikeln aus TEM-Aufnahmen bestimmt. Die Masse des Kernmaterials berechnet sich nach

$$m_{Kern} = V_{Kern} * \rho_{Material} = \frac{4\pi}{3} a_{Kern}^3 * \rho_{Material},$$

wobei V_{Kern} das durchschnittliche Volumen der Partikel ist und die Dichte des Kernmaterials im Festkörper, $\rho_{Material}$, der Literatur entnommen wurde. Die Masse der Ligandhülle wurde berechnet nach

$$m_{H\u00fc}lle = \frac{A_{Kern}}{\pi a_{Ligand}^2} * \frac{M_{Ligand}}{N_A} = \frac{4a_{Kern}^2}{a_{Ligand}^2} * \frac{M_{Ligand}}{N_A},$$

wobei A_{Kern} die Oberfläche des NP, a_{Ligand} der Radius der ligierenden Kopfgruppe des Liganden, M_{Ligand} die molare Masse des Liganden und N_A Avogadros Konstante ist. Die NP-Stoffmenge der ausgewogenen Probe der Masse m_{Probe} ist dann

$$n_{NP} = \frac{m_{Probe}}{m_{H\u00fc}lle + m_{Kern}} * \frac{1}{N_A}.$$

Nach der Berechnung von n_{NP} wurde ein der gewünschten Konzentration der NP-Lösung entsprechendes Volumen eines unpolaren Lösungsmittels zur Lösung der NP eingesetzt.

6.2.7 **Bereitung der Probenmischungen für die PL-Messreihen S1-S3**

Die Probenmischungen wurden unmittelbar vor der Messung hergestellt. Für die Messreihen S1-S3 wurden je eine 1 μ M Stammlösung von 7 nm-CdSe, 5 nm CdSeNP, AuNP und AgNP hergestellt. Durch schrittweise Verd\u00fcnnung der MNP-L\u00f6sungen wurden 0,1 μ M, 0,01 μ M und 0,001 μ M MNP-L\u00f6sungen hergestellt. Als L\u00f6sungsmittel wurde eine L\u00f6sung von 5 gew% TOPO in Dodecan verwendet. Die SNP-MNP-Mischungen der SNP Konzentration 0,1 μ M und einer MNP-Konzentration $c(\text{MNP})$ wurden durch Vorlage von 20 μ L einer 1 μ M SNP-L\u00f6sung, Zugabe eines Volumens $V(\text{MNP}) \leq 180 \mu\text{L}$ einer MNP-L\u00f6sung der Konzentration

$c(\text{Stamm})$ (0,1 μM , 0,01 μM , oder 0,001 μM) und Auffüllen des Volumens auf 200 μL mit 5 gew%-TOPO/Dodecan erhalten. Die Konzentration der SNP wurde so in jeder Probe auf 0,1 μM , die Konzentration der MNP auf $c(\text{MNP})=(V(\text{MNP})/200 \mu\text{L}) * c(\text{Stamm})$ eingestellt. Zum Beispiel wurden 20 μL einer 1 μM CdSeNP-Lösung und 10 μL einer 0,01 μM AuNP-Lösung zusammen mit 170 μL Dodecan gemischt um eine 0,1 μM CdSeNP-Lösung mit einem AuNP-Anteil von 0,5 % bezogen auf CdSeNP zu erhalten.

6.3 PL-Messungen

PL-Messungen wurden an einem Renishaw inVia Raman-Spektrometer durchgeführt. Als Anregungsquelle diente ein Ar-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm. Der Messbereich des Detektors reicht 535 - 900 nm. Es wurden jeweils 20 oder 40 μL der Probenlösungen in einem eigens hergestellten Probentöpfchen, das ein Volumen von 50 μL hat und mit einem Glasplättchen verschlossen werden kann, vermessen. Das verwendete 5x-Objektiv steht einige Millimeter über der Flüssigkeitsoberfläche. Der Laser wird in die Lösung fokussiert, indem das Lumineszenzsignal maximiert wird, d.h. es wurde ein kleiner Bereich des Spektrums im Bereich des Lumineszenzmaximums für 5 s gemessen und das Signal durch Variation des Fokus maximiert. Die Laserleistung wurde anhand der Lumineszenzintensität der reinen Halbleiterpartikelprobe so gewählt, dass das Signal in etwa die halbe Sättigung des Detektors erreicht. Die Leistung des Lasers betrug dann wenige Milliwatt. Der Messraum wurde auf 20 °C temperiert. Alle Spektren wurden mindestens dreimal gemessen und gemittelt.

6.4 Geräte

Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugungsexperimente wurden an einem *Phillips*-CM30-(S)TEM (LaB₆-Kathode, 300 kV Beschleunigungsspannung) ausgestattet mit einer GATAN-Digitalkamera durchgeführt. Aufnahmen wurden mit der Software *Digital Micrograph* aufgezeichnet und bearbeitet. Als Probenträger dienten kohlebedampfte Kupfernetze (300 *mesh*) der Firma *Plano*. UV-Vis-Extinktionsspektren wurden an einem *HP 8452A Diode Array Spectrophotometer* und einem *Agilent 8453 UV-Vis* gemessen.

6.5 Simulation der *Brown'schen* Dynamik

Für die Berechnungen wurde die frei zugängliche, unter Linux laufende Software Espresso 3.2.0 verwendet.^[110,111] Zur Verwendung der Software wurden Skripte mit der Programmiersprache TCL (*Tool command language*) geschrieben (s. Anhang 8.3). Die Integration der Partikelbewegungen wurde mit einem Zeitschritt von 10 fs oder weniger und für mindestens 5 μ s Simulationszeit durchgeführt. Die Abstandsverteilung zwischen nächsten Nachbarpartikeln (SNP-MNP bzw. MNP-MNP) wurde dabei aus mindestens 10^4 Konfigurationen aufgezeichnet und über alle Konfigurationen gemittelt. Das simulierte System enthielt 1000 SNP und eine den Konzentrationsverhältnissen in S1 bis S3 entsprechende Anzahl an MNP. Die Größe der Simulationsbox wurde aus der Anzahl der eingesetzten SNP berechnet, sodass die Dichte der SNP der des realen Systems entsprach. Die resultierende Kantenlänge der Box war 2,6 μ m. Zu Beginn der Simulation wurden die Partikel an zufälligen Orten in der Box platziert. Das Lösungsmittel Dodecan wurde durch seinen Viskositätswert und seine reduzierte Temperatur bei 20 °C repräsentiert. Die Unterschiede zwischen den Partikelspezies wurden in der Simulation berücksichtigt, indem die Parameter Partikelmasse und Reibungskoeffizient (durch Viskosität und Partikeldurchmesser bestimmt) entsprechend gewählt wurden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- [2] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [3] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [4] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2003**, *104*, 293–346.
- [5] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630–4660.
- [6] J. García-Barrasa, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 7–19.
- [7] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [8] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [9] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5–21.
- [10] J. Song, D. Kim, D. Lee, *Langmuir* **2011**, *27*, 13854–13860.
- [11] K. J. Lee, B. H. Jun, T. H. Kim, J. Joung, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2424.
- [12] C. Wang, H. Yin, R. Chan, S. Peng, S. Dai, S. Sun, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 433–435.
- [13] X. Song, S. Sun, W. Zhang, Z. Yin, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 463–469.
- [14] S. Chen, J. M. Sommers, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8816–8820.
- [15] A. Taleb, C. Petit, M. P. Pileni, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 950–959.
- [16] N. V. Surmawar, S. R. Thakare, N. T. Khaty, *Int. J. Green Nanotechnol.* **2011**, *3*, 302–308.
- [17] G. Yang, Z. Zhang, S. Zhang, L. Yu, P. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 1716–1719.
- [18] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1733–1739.
- [19] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15700–15707.
- [20] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2007**, *23*, 5740–5745.
- [21] C. Tian, B. Mao, E. Wang, Z. Kang, Y. Song, C. Wang, S. Li, L. Xu, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 285607.
- [22] X. Z. Lin, X. Teng, H. Yang, *Langmuir* **2003**, *19*, 10081–10085.
- [23] G.-W. Yang, H. Li, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2189–2191.
- [24] I. A. Wani, T. Ahmad, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2013**, *101*, 162–170.

- [25] B. Pietrobon, V. Kitaev, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5186–5190.
- [26] X. Zhu, B. Wang, F. Shi, J. Nie, *Langmuir* **2012**, *28*, 14461–14469.
- [27] J.-H. Kim, B. W. Lavin, R. D. Burnett, B. W. Boote, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 285602.
- [28] P. Christian, M. Bromfield, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1135.
- [29] M. Yamamoto, Y. Kashiwagi, M. Nakamoto, *Langmuir* **2006**, *22*, 8581–8586.
- [30] M. N. K. Chowdhury, M. D. H. Beg, M. R. Khan, M. F. Mina, *Mater. Lett.* **2013**, *98*, 26–29.
- [31] A. Dawn, P. Mukherjee, A. K. Nandi, *Langmuir* **2007**, *23*, 5231–5237.
- [32] T. Soejima, S. Oshiro, Y. Nakatsuji, S. Ito, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362*, 325–329.
- [33] S. A. Khan, A. Ahmad, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 7729.
- [34] X. Wang, Y. Chen, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4366–4368.
- [35] N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6550–6551.
- [36] Q. Zhang, J. Xie, J. Yang, J. Y. Lee, *ACS Nano* **2009**, *3*, 139–148.
- [37] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Small* **2011**, *7*, 2685–2702.
- [38] C. Rohner, *Bildung und Defekte von Edelmetall-Kolloid Kristallen*, Freie Universität Berlin, **2009**.
- [39] D. Lee, S. Park, J. Lee, N. Hwang, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 5281–5288.
- [40] A. B. Smetana, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 521–526.
- [41] S. Magdassi, M. Grouchko, A. Kamyshny, *Materials* **2010**, *3*, 4626–4638.
- [42] H. Keller, P. Simak, W. Schrepp, J. Dembowski, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 799–805.
- [43] P. Wang, C. Liang, B. Wu, N. Huang, J. Li, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 878–883.
- [44] P. Kanninen, C. Johans, J. Merta, K. Kontturi, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 88–95.
- [45] G. Yang, Z. Zhang, S. Zhang, L. Yu, P. Zhang, Y. Hou, *Surf. Interface Anal.* **2013**, *45*, 1695–1701.
- [46] Y. Y. Huang, T. Yao, Z. H. Sun, S. Q. Wei, *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *430*, 012033.
- [47] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [48] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 781–784.
- [49] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207–211.
- [50] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7454–7462.

- [51] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6079.
- [52] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- [53] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [54] U. Kreibig, *Phys. Unserer Zeit* **2008**, *39*, 281–287.
- [55] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin; New York, **1995**.
- [56] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier, *Phys. Rep.* **1981**, *78*, 173–292.
- [57] U. Kreibig, C. v. Fragstein, *Z. Für Phys.* **1969**, *224*, 307–323.
- [58] A. Pinchuk, G. von Plessen, U. Kreibig, *J. Phys. Appl. Phys.* **2004**, *37*, 3133.
- [59] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant, F. J. García de Abajo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 057401.
- [60] F. Hao, P. Nordlander, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 115–118.
- [61] Y. He, T. Zeng, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18023–18030.
- [62] M. Hrton, M. A. Poyli, V. M. Silkin, J. Aizpurua, *Ann. Phys.* **2012**, *524*, 751–756.
- [63] M. Haridas, S. Srivastava, J. K. Basu, *Eur. Phys. J. D* **2008**, *49*, 93–100.
- [64] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854–2860.
- [65] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566–5571.
- [66] A. L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 475–521.
- [67] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5250–5255.
- [68] J. Cui, A. P. Beyler, T. S. Bischof, M. W. B. Wilson, M. G. Bawendi, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1287.
- [69] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, M. Artemyev, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1449–1452.
- [70] S. Chandra, J. Doran, S. J. McCormack, M. Kennedy, A. J. Chatten, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 385–390.
- [71] G. An, C. Yang, Y. Zhou, X. Zhao, *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209*, 2583–2588.
- [72] M. Achermann, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2837–2843.
- [73] T. Ming, H. Chen, R. Jiang, Q. Li, J. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 191–202.
- [74] Y. Chen, K. Munechika, D. S. Ginger, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 690–696.
- [75] X. Ma, K. Fletcher, T. Kipp, M. P. Grzelczak, Z. Wang, A. Guerrero-Martínez, I. Pastoriza-Santos, A. Kornowski, L. M. Liz-Marzán, A. Mews, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2466–2471.
- [76] L. Liu, X. Xu, T. Luo, Y. Liu, Z. Yang, J. Lei, *Solid State Commun.* **2012**, *152*, 1103–1107.

- [77] P. P. Pompa, L. Martiradonna, A. D. Torre, F. D. Sala, L. Manna, M. De Vittorio, F. Calabi, R. Cingolani, R. Rinaldi, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 126–130.
- [78] V. K. Komarala, Y. P. Rakovich, A. L. Bradley, S. J. Byrne, Y. K. Gun'ko, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 253118.
- [79] R. Li, S. Xu, C. Wang, H. Shao, Q. Xu, Y. Cui, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2582–2588.
- [80] Y. Wang, H. He, Y. Zhang, L. Sun, L. Hu, K. Wu, J. Huang, Z. Ye, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 112103.
- [81] D. Kim, H. Yokota, T. Taniguchi, M. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 154307.
- [82] J. Chen, Y. Jin, N. Fauruddin, J. X. Zhao, *Langmuir* **2013**, *29*, 1584–1591.
- [83] X. Zhang, C. A. Marrocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susha, A. L. Rogach, A. L. Bradley, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9283–9290.
- [84] Z. Zhou, H. Huang, Y. Chen, F. Liu, C. Z. Huang, N. Li, *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *52*, 367–373.
- [85] K. Leong, Y. Chen, D. J. Masiello, M. T. Zin, M. Hnilova, H. Ma, C. Tamerler, M. Sarikaya, D. S. Ginger, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2675–2682.
- [86] A. I. Dragan, E. S. Bishop, J. R. Casas-Finet, R. J. Strouse, J. McGivney, M. A. Schenerman, C. D. Geddes, *Plasmonics* **2012**, *7*, 739–744.
- [87] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- [88] J. Lee, A. O. Govorov, J. Dulka, N. A. Kotov, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2323–2330.
- [89] A. O. Govorov, G. W. Bryant, W. Zhang, T. Skeini, J. Lee, N. A. Kotov, J. M. Slocik, R. R. Naik, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 984–994.
- [90] A. E. Ragab, A.-S. Gadallah, T. Da Ros, M. B. Mohamed, I. M. Azzouz, *Opt. Commun.* **2014**, *314*, 86–89.
- [91] V. H. Chu, E. Fort, T. H. L. Nghiem, H. N. Tran, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 045010.
- [92] M. Kondon, J. Kim, N. Udawatte, D. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6695–6699.
- [93] A. R. L. Caires, L. R. Costa, J. Fernandes, *Cent. Eur. J. Chem.* **2013**, *11*, 111–115.
- [94] Y.-Q. Li, L.-Y. Guan, H.-L. Zhang, J. Chen, S. Lin, Z.-Y. Ma, Y.-D. Zhao, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 4103–4109.
- [95] L.-H. Jin, S.-M. Li, B.-J. Kwon, Y.-H. Cho, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 124310.
- [96] B. Nikoobakht, C. Burda, M. Braun, M. Hun, M. A. El-Sayed, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 591–597.
- [97] J. Zhang, R. Badugu, J. R. Lakowicz, *Plasmonics* **2007**, *3*, 3–11.

- [98] W. R. Algar, H. Kim, I. L. Medintz, N. Hildebrandt, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 263-264, 65–85.
- [99] B. W. van der Meer, *Rev. Mol. Biotechnol.* **2002**, 82, 181–196.
- [100] M. Lunz, X. Zhang, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susha, A. L. Rogach, A. L. Bradley, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 26529–26534.
- [101] A. Govorov, J. Lee, N. Kotov, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, DOI 10.1103/PhysRevB.76.125308.
- [102] J. Lee, T. Javed, T. Skeini, A. O. Govorov, G. W. Bryant, N. A. Kotov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4819–4823.
- [103] E. C. Dreaden, S. Neretina, W. Qian, M. A. El-Sayed, R. A. Hughes, J. S. Preston, P. Mascher, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 5578–5583.
- [104] Y. Fu, J. Zhang, J. R. Lakowicz, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 447, 96–100.
- [105] J. H. Conway, S. Torquato, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, 103, 10612–10617.
- [106] D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, New York, **2008**.
- [107] W. E. Duncan, E. Ott, E. E. Reid, *Ind. Eng. Chem.* **1931**, 23, 381–384.
- [108] S. Schneider, J. A. S. Roberts, M. R. Salata, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1733–1736.
- [109] P. Romanczuk, M. Bär, W. Ebeling, B. Lindner, L. Schimansky-Geier, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2012**, 202, 1–162.
- [110] H. J. Limbach, A. Arnold, B. A. Mann, C. Holm, *Comput. Phys. Commun.* **2006**, 174, 704–727.
- [111] A. Arnold, O. Lenz, S. Kesselheim, R. Weeber, F. Fahrenberger, D. Roehm, P. Košovan, C. Holm, in *Meshfree Methods Partial Differ. Equ. VI* (Eds.: M. Griebel, M.A. Schweitzer), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 1–23.
- [112] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2006**.
- [113] M. Pfeiffer, K. Lindfors, C. Wolpert, P. Atkinson, M. Benyoucef, A. Rastelli, O. G. Schmidt, H. Giessen, M. Lippitz, *Nano Lett.* **2010**, 10, 4555–4558.

8 Anhang

8.1 PL-Experiment in Kapillare

Die PL von Lösungen von 6,2 nm CdSeNP der Konzentration 0,1 μM mit verschiedenen Mengen an zugesetzten 6,4 nm AuNP bzw. $\sim 4,1$ nm AgNP wurde in Quarzkapillaren gemessen.

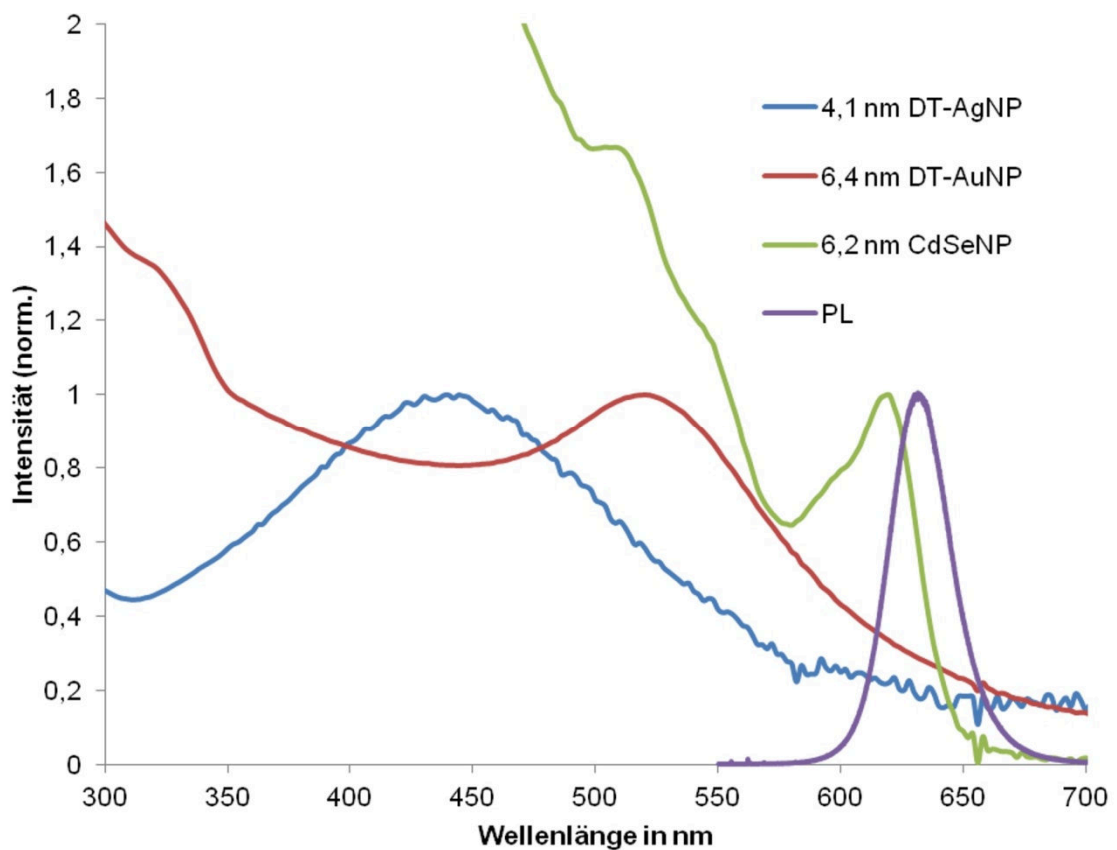


Abb. 8-1. Extinktionsspektren von 6,4 nm AuNP, 4,1 nm AgNP und 6,2 nm CdSeNP und Emissionsspektrum von 6,2 nm CdSeNP, die in einer Meßreihe in Kapillaren zum Einsatz kamen.

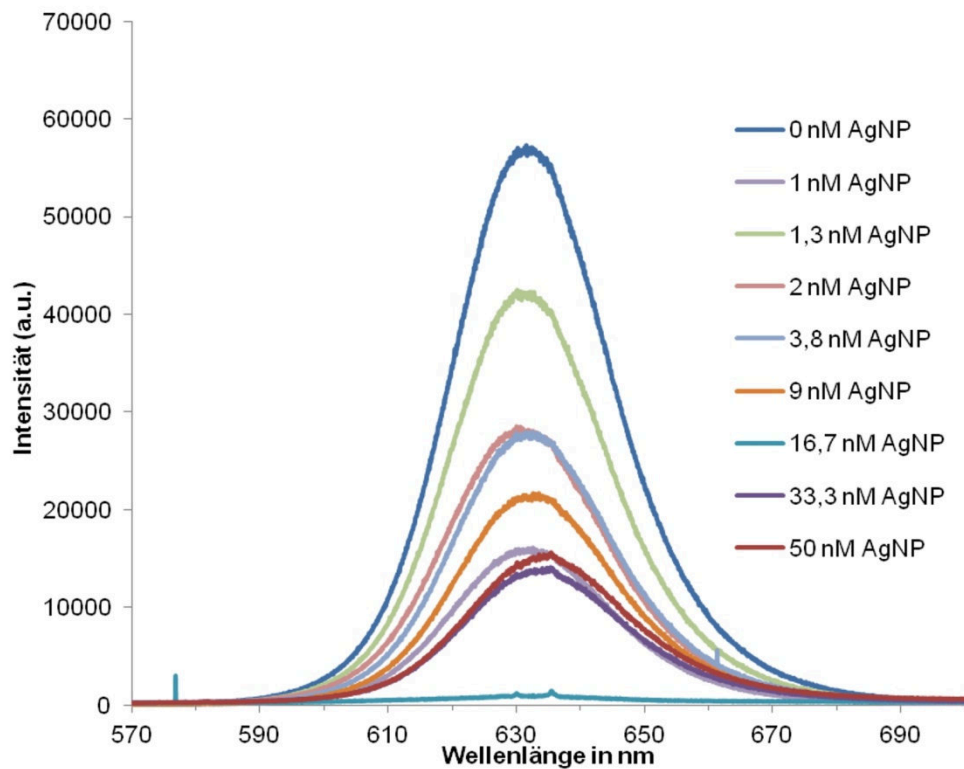


Abb. 8-2. Emissionsspektren einer 0,1 µM Lösung von 6,2 nm CdSeNP in Gegenwart von AgNP unterschiedlicher Konzentration.

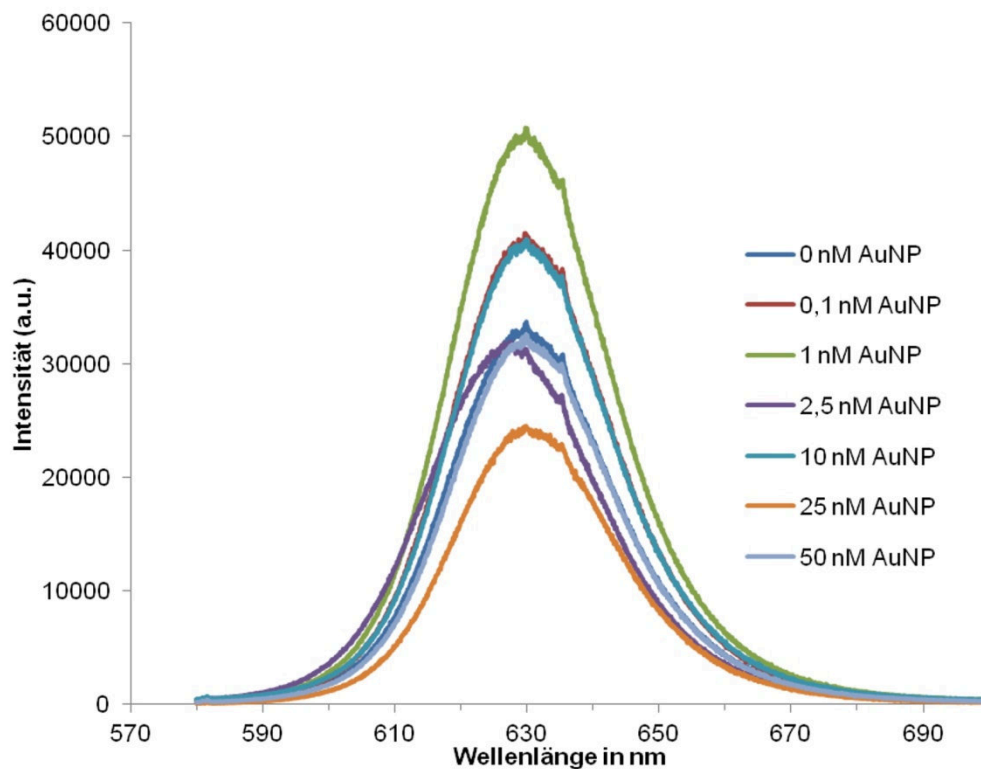


Abb. 8-3. Emissionsspektren einer 0,1 µM Lösung von 6,2 nm CdSeNP in Gegenwart von AuNP unterschiedlicher Konzentration.

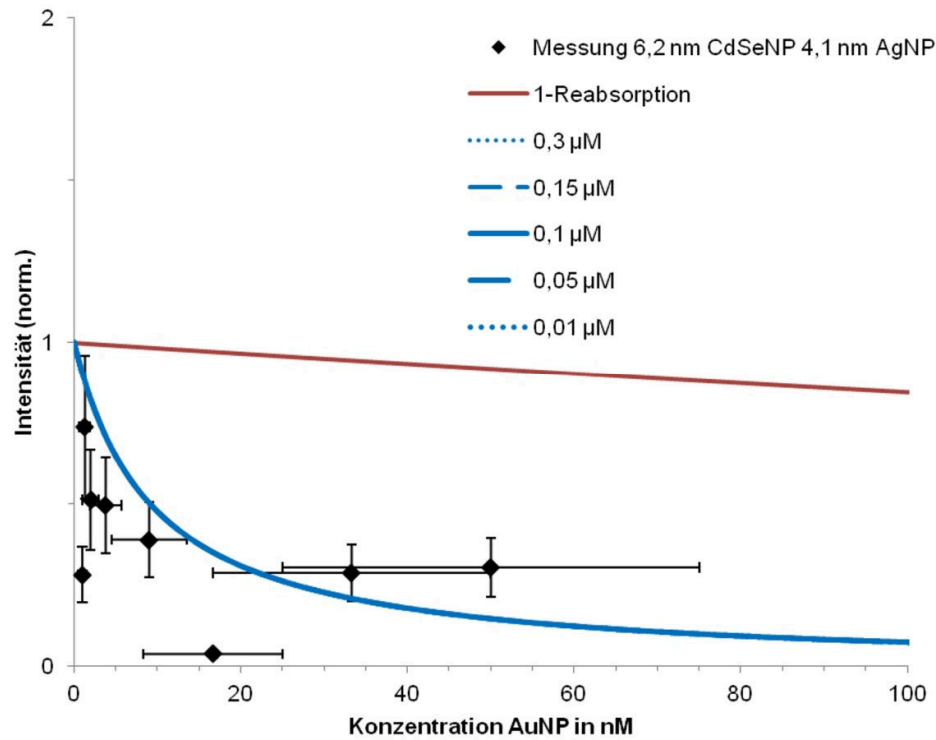


Abb. 8-4. Auftragung der nach Gleichung 27 berechneten PL-Intensität (blaue Linien) für verschiedene SNP-Konzentration, der Reabsorption der PL (rote Linie, als „1-Reabsorption“ aufgetragen) und der gemessenen PL-Intensität (schwarze Rauten) einer Mischung von 6,2 nm-CdSeNP und 4,1 nm-AgNP gegen die Konzentration der AgNP, normiert auf die PL-Intensität der Probe in Abwesenheit von AgNP. Die Konzentration der CdSeNP in der gemessenen Probe betrug 0,1 μM . Die zur Berechnung eingesetzten Werte finden sich in Tabelle 6.

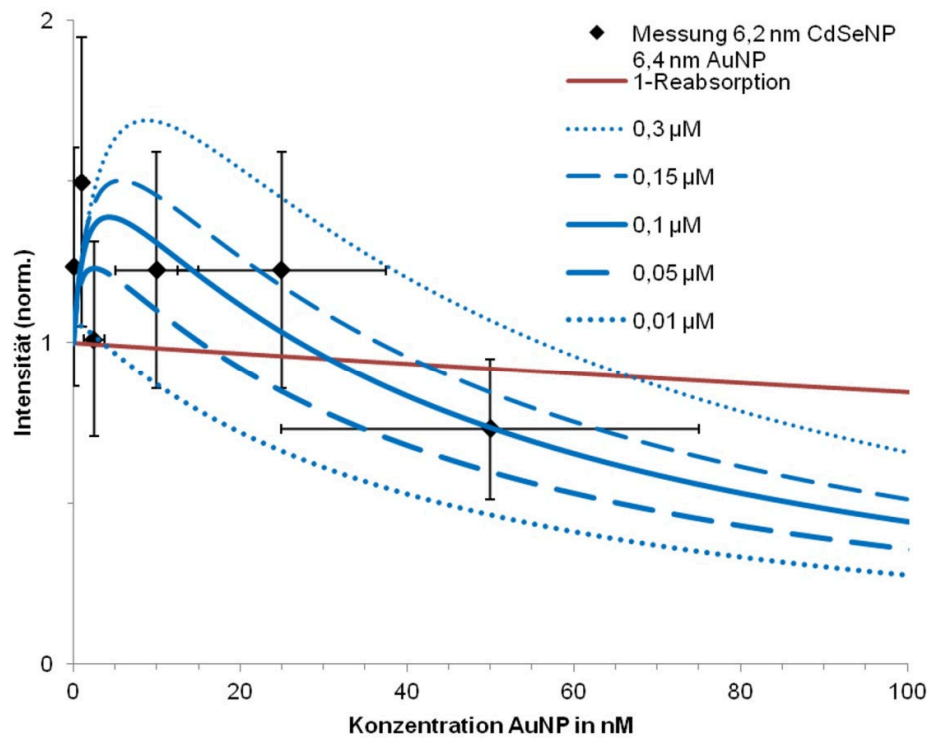


Abb. 8-5. Auftragung der nach Gleichung 27 berechneten PL-Intensität (blaue Linien) für verschiedene SNP-Konzentration, der Reabsorption der PL (rote Linie, als „1-Reabsorption“ aufgetragen) und der gemessenen PL-Intensität (schwarze Rauten) einer Mischung von 6,2 nm-CdSeNP und 6,4 nm-AuNP gegen die Konzentration der AgNP, normiert auf die PL-Intensität der Probe in Abwesenheit von AgNP. Die Konzentration der CdSeNP in der gemessenen Probe betrug 0,1 μM . Die zur Berechnung eingesetzten Werte finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6. Werte für die Berechnung der Kurven in Abb. 8-4 und Abb. 8-5.

	4,1 nm AgNP	6,4 nm AuNP
a_{MNP} [nm]	7	7,5
D_{MNP}	0	1,5
$R_{M \rightarrow S}$ [nm]	0	12,34
$R_{S \rightarrow M}$ [nm]	14,35	14,47
$R_{M \rightarrow M}$ [nm]	0	24,48
$\epsilon_{MNP}/\epsilon_{SNP}$	(47,9)	62,1
QY^{SNP}	0.1	0.1

8.2 Umformung von Gleichung 26 in Gleichung 27

Gleichung 26:

$$I_{PL}^{SNP+MNP} = (1 - A_{em}) * \frac{I_0 Q_{abs}^{SNP} + N_{Pl} * k_{M \rightarrow S}^{FT} * 1 / \left(1 + \frac{k_{M \rightarrow M}^{FT} * N_{MNP}}{k_{M \rightarrow S}^{FT} * N_{SNP}} \right)}{k_{re}^{SNP} + k_{S \rightarrow M}^{FT} * N_{MNP}} k_{rad}^{SNP} N_{SNP}$$

Gleichung 26b:

$$\frac{I_{PL}^{SNP+MNP}}{I_{PL}^{SNP}} = (1 - A_{em}) * \frac{I_0 Q_{abs}^{SNP} + \frac{I_0 Q_{abs}^{MNP} \rho_{MNP} \frac{4}{3} \pi r_{sca}^3}{k_{re}^{MNP} + k_{re}^{MNP} \rho_{SNP} \frac{R_{M \rightarrow S}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3}} * k_{re}^{MNP} \frac{R_{M \rightarrow S}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3} * 1 / \left(1 + \frac{k_{re}^{MNP} \frac{R_{M \rightarrow M}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3} * 4/3 \pi r_{sca}^3 \rho_{MNP}}{k_{re}^{MNP} \frac{R_{M \rightarrow S}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3} * 4/3 \pi r_{sca}^3 \rho_{SNP}} \right)}{k_{re}^{SNP} + \frac{k_{re}^{SNP} R_{S \rightarrow M}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3} * \rho_{MNP} \frac{4}{3} \pi r_{sca}^3} k_{rad}^{SNP} N_{SNP}$$

$$* \frac{k_{re}^{SNP}}{I_0 Q_{abs}^{SNP} k_{rad}^{SNP} N_{SNP}},$$

mit: $N_{SNP, MNP} = 4/3 \pi r_{sca}^3 \rho_{SNP, MNP}$, $Q_{abs}^{MNP} = \epsilon_{MNP} / \epsilon_{SNP} Q_{abs}^{SNP}$, $I_{PL}^{SNP} = I_0 Q_{abs}^{SNP} / k_{re}^{SNP} N_{SNP} k_{rad}$, $N_{Pl} = \frac{I_0 Q_{abs}^{MNP} N_{MNP}}{k_{re}^{MNP} + k_{M \rightarrow S}^{FT} N_{SNP}}$, $k_{M, S \rightarrow M, S}^{FT} = k_{re}^{MNP} \frac{R_{M, S \rightarrow M, S}^6}{r_{min}^3 r_{sca}^3}$,

Gleichung 27:

$$\frac{I_{PL}^{SNP+MNP}}{I_{PL}^{SNP}} = (1 - A_{em}) * \frac{\left[1 + \frac{\epsilon_{MNP} \rho_{MNP} \rho_{SNP} R_{M \rightarrow S}^{12}}{\epsilon_{SNP} (3/4 \pi r_{min}^3 + R_{M \rightarrow S}^6 \rho_{SNP}) (R_{M \rightarrow M}^6 \rho_{MNP} + R_{M \rightarrow S}^6 \rho_{SNP})} \right]}{\left[1 + \frac{4 \pi R_{S \rightarrow M}^6 \rho_{MNP}}{3 r_{min}^3} \right]}$$

8.3 Skript für die Simulation *Brown'schen* Dynamik

Das Skript wurde in der Programmiersprache TCL für die Software Espresso 3.2.0 verfasst.


```

#C.Rohner 2013=====
# Simulation script for dilute semiconductor and metal nanoparticle (snp, mnp) #
# colloidal mixtures in nonpolar solvent. #
# #
# Particles have no volume, no HI-interactions, no charges. (A volume can be set, #
# if soft-sphere potential is enabled) #
# Difference between particles only in diffusion coefficient through Langevin #
# thermostat gamma-value. #
# The script should easily be scalable. Higher concentrations of particles will #
# make the simulation box smaller, but keep the simulated particle number the #
# same. The units used are distance in nm, time in s, concentration in μM/L, mass #
# in kg. #
#=====

puts "[code_info]\n"

#Setup of variables#
#=====
# Number of semiconductor nanoparticles (SNP) is fixed and given in μM/L. #
# Number of metal nanoparticles is given in percent of the SNP concentration. #
# The number of simulated particles has to be given as an integer. All other #
# values as a double. The resulting simulated box size will be calculated. #
# Core radii of the particles have to be given in nm. One nanometer is #
# automatically added for the ligand shell in sufficient accuracy or can be #
# changed in the expressions for r_snp/r_mnp. #
#=====

set core_rad_snp 3.5
set core_rad_mnp 2.5

set r_snp [expr { core_rad_snp + 1.0 } ]
set r_mnp [expr { core_rad_mnp + 1.0 } ]

#Enter the concentration of semiconductor NP in μM/L #
set snp_conc 0.1
#Enter the fraction of metal NP in % of SNP concentration#
set mnp_frac 5.0
#Number of SNP. Changes the total system size.#
set snp_num 1000

set part_n [expr { $snp_num + ( $snp_num * $mnp_frac / 100.0 )}]
set total_conc [expr { $snp_conc + ( $mnp_frac / 100.0 * $snp_conc )}]
set mnp_num [expr { $part_n - $snp_num}]
set units [expr { (1.0 / [NAVOGADRO] * 1e+06) * 1e+24 } ]

puts "The total concentration is $total_conc μMol/L.
The total number of simulated particles is $part_n. This must be an Integer. The number of
MNP of these is $mnp_num.\n "

#Calculation of the simulation box#
#=====
# The size of the box is calculated automatically from the settings for number of #
# SNP and their concentration #
#=====

set box_vol [expr { $part_n / $total_conc * $units } ]
set box_length [expr { pow($box_vol,1.0/3.0) } ]
set partdistmean [expr { pow( ($box_vol/$part_n),1.0/3.0) } ]

puts "The box volume is $box_vol in nm³."
puts "The box length is $box_length nm.
And the mean particle distance should be $partdistmean nm.\n"

#Setting up Espresso#
#=====
# The critical temperature of dodecane is 658 K. This is used to calculate #
# the reduced temperature at 20 °C room temperature. The friction coefficient #
# gamma for the Langevin thermostat will be overwritten for the individual #
# particles in the next section. #
#=====

set T_red [expr { 293.15 / 658.0 } ]
setmd box_l $box_length $box_length $box_length
setmd time_step 0.0000000001
setmd skin 200.0
integrate set nvt
thermostat langevin $T_red 1.0

puts "The box length: [setmd box_l] nm"
puts "The time step: [setmd time_step] s"
puts "The SKIN: [setmd skin]"
puts "The ensemble: [integrate]"
puts "[thermostat]"
puts "The reduced Temperature: [setmd temperature]"

```

```

#exit

#Putting the particles in the box#
#-----#
# The particles differ in their langevin friction coefficient set for each #
# particle type. The particles are placed at random positions in the box. #
# Solvent in this case is dodecane with a shear viscosity of 0.001487 m^2s^-1 #
# at 20°C #
#-----#

#Semiconductors (or whatever particle type zero is)#

set visc 0.001487e+18

set snp_mass 9.4049E-21
#Mass of 7 nm CdSe/TOPO-NP 9.4049E-21 kg#
#Mass of 5 nm CdSe/TOPO-NP 2.866E-21 kg#

set diff_snp [ expr { 6 * [PI] * $r_snp * 1e-09 * $visc } ]
for {set i 0} { $i < $snp_num } {incr i} {
  set xpos [ expr {rand() * $box_length} ]
  set ypos [ expr {rand() * $box_length} ]
  set zpos [ expr {rand() * $box_length} ]
  part $i pos $xpos $ypos $zpos type 0 gamma $diff_snp mass $snp_mass
}

set mnp_mass 1.3046e-20
#Mass of 5 nm Au/DT-NP : 1.3046E-20 kg#

#Metals#

set diff_mnp [ expr { 6 * [PI] * $r_mnp * 1e-09 * $visc } ]
for {set j $snp_num} { $j < $part_n } {incr j} {
  set xpos [ expr {rand() * $box_length} ]
  set ypos [ expr {rand() * $box_length} ]
  set zpos [ expr {rand() * $box_length} ]
  part $j pos $xpos $ypos $zpos type 1 gamma $diff_mnp mass $mnp_mass
}

puts "The friction coefficient of the SNP is $diff_snp in SI-Units"
puts "The friction coefficient of the MNP is $diff_mnp in SI-Units"

#Visualize the simulation#
#-----#
# Set vmd to yes to start a connection to vmd on port 10000. Right now the #
# color of the SNP (type 0) is set yellow and the MNP (type 1) are red. Both #
# are rendered with the radius set at the beginning of the script. #
#-----#

set vmd ""

if { $vmd == "yes" } {
  set filevsf [open "cdse_au.vsf" "w"]
  writevsf "$filevsf" radius "0 $r_snp 1 $r_mnp"
  writevcf "$filevsf"
  imd connect 10000
  set vmdout_file [open "vmd_start.script" "w"]
  puts $vmdout_file "logfile vmd.log"
  puts $vmdout_file "mol load vsf cdse_au.vsf"
  puts $vmdout_file "rotate stop"
  puts $vmdout_file "mol modstyle 0 0 CPK 1.800000 0.300000 8.000000 6.000000"
  puts $vmdout_file "mol modcolor 0 0 Type"
  puts $vmdout_file "color Type 0 4"
  puts $vmdout_file "color Type 1 1"
  puts $vmdout_file "imd connect ubuntu 10000"
  puts $vmdout_file "imd transfer 1"
  puts $vmdout_file "imd keep 1"
  puts $vmdout_file "proc pbcsetup {} {pbc set \"\$box_length $box_length $box_length\" -all}"
  close $vmdout_file

  exec vmd -e vmd_start.script &
  imd listen 200
}

#Warm-up#
#-----#
# Warm-up is usually not necessary as the particle concentration is very small #
# and the particles are already randomly distributed. A problem exists as the #
# soft sphere interaction cannot be capped, so that first a random walk is #
# calculated until a certain minimum distance between all particles is reached. #
# That distance should be larger than the cut-off value of the soft sphere #
# interaction, that is set automatically in the next section, after the random #
# walk is performed without particle interactions. #
#-----#

```



```

set i 0
set min 0
#set cap 10
while { $min < 400.0 } {
    integrate 2000

    set min [analyze energy kinetic ]
    puts "$i $min"
    incr i
    if { $i == 1000} break
}

while { $min < [expr { 3 * $r_snp }]} {
    integrate 2000

    set min [analyze mindist ]
    #puts "$min"
    incr i
    if { $i == 1000} break
}
imd positions
}
puts "Warmup finished. Kinetic energy now $min"

#Setting up interactions#
#=====
# Enable a soft sphere potentialbetween the particles by unquoting the inter #
# commands. The magnitude at one nanometer of 1.4945e-25 J/particle will be #
# used. This might be wrong.Type 0 has to be the SNP. Type 1 are the MNP. #
# The time step has to be set to less than a fs to prevent heating. #
#=====

#inter 0 0 soft-sphere 1.4945e-25 6 [expr { 2.0 * ($r_snp + 3.0) }] [expr { 2.0 * $r_snp }]
#inter 1 1 soft-sphere 1.4945e-25 6 [expr { 2.0 * ($r_mnp + 3.0) }] [expr { 2.0 * $r_mnp }]
#inter 0 1 soft-sphere 1.4945e-25 6 [expr { 1.0 * ($r_snp + $r_mnp + 3.0) }] [expr { $r_snp
+ $r_mnp }]

#Main integration loop and Analysis#
#=====
# The main integration loop. Set the number of cycles and steps for the #
# integration. The data will be written to a file with the MNP-Fraction as the #
# filename ending. Use the writecheck to specify after home many cycles the data #
# is analyzed and written to disk by setting "incr i" to a higher value. #
#=====

set n_cycle 5000
set n_steps 100

set writecheck 1
for {set i 0} { $i <= $n_cycle } {incr i} {
    lappend writecheck $i
}
set mean_dist [open "close_7nm-meandist_$mnp_frac.2.dat" "w"]
#set rad_dist_f1 [open "5nm-radialdist-au-cdse_$mnp_frac.dat" "w"]
#set rad_dist_f2 [open "5nm-radialdist-au-au_$mnp_frac.dat" "w"]
set i 0
set j 0
set mean_energy 0

while { $i<$n_cycle } {
    puts $i
    integrate $n_steps
    imd positions
    set x [lsearch $writecheck [expr { $i + 1}]]
    if { $x > -1} {
        puts $mean_dist "[analyze distribution 0 1 0.0 50.0 100 0 1]"
        #puts $rad_dist_f1 "[analyze rdf 0 1 0.0 800.0 800]"
        #puts $rad_dist_f2 "[analyze rdf 1 1 0.0 800.0 800]"
        incr j
        #puts "[analyze energy]"
        #set mean_energy [expr { $mean_energy + [analyze energy kinetic] } ]
        puts "Files updated"
    }
    incr i
}
#set mean_energy [expr { $mean_energy * [NAVOGADRO] / ($j * 1000 * 1e+18 * [setmd
n_part] ) } ]
close $mean_dist
#close $rad_dist_f1
#close $rad_dist_f2

#Writing a log of all calculation parameters#

set simlog [open "7nm-simlog_$mnp_frac.log" "w"]

set sim_time [expr { $n_cycle * $n_steps * [setmd time_step] } ]

```

```
puts $simlog "This is the simulation log to the data stored in\n meandist_$mnp_frac.dat\n  
Only the closest particles were of interest"  
puts $simlog "The Simulation ran with\n [code_info]\n"  
puts $simlog "Parameters\n"  
puts $simlog "The box length: [setmd box_l] nm\n"  
puts $simlog "The time step: [setmd time_step] s\n"  
puts $simlog "The simulated time $sim_time s\n"  
puts $simlog "The SKIN: [setmd skin]\n"  
puts $simlog "The ensemble: [integrate]\n"  
puts $simlog "[thermostat]"  
puts $simlog "The reduced Temperature: [setmd temperature]\n"  
puts $simlog "The particle radii used for calculations: SNP $r_snp nm, MNP $r_mnp nm\n"  
puts $simlog "The friction coefficient of the SNP is $diff_snp on the nm-scale\n"  
puts $simlog "The friction coefficient of the MNP is $diff_mnp on the nm-scale\n"  
puts $simlog "The total concentration was $total_conc  $\mu$ Mol/L. The total number of simulated  
particles was $part_n. The number of MNP of these was $mnp_num.\n"  
#puts $simlog "The mean kinetic energy was $mean_energy kJ/mol."  
close $simlog  
puts "\nFinished\n"  
exit
```

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der 'Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis' niedergelegt sind, eingehalten. Ich stimme einer Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge zu.

(Datum)

(Unterschrift)