



Plasmonenunterstützte Katalyse von Ferricyanid durch Gold-Nanopartikel mit unterschiedlichen Größen und Lichtintensitäten

Bachelorarbeit

im Studiengang

Physik

Kyra Peikert

Matrikelnummer: 803919

Betreuer: Wouter Koopman

Erstbegutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer

Zweitbegutachter: Prof. Dr. Svetlana Santer

Potsdam, 12.12.2024

1 Kurzfassung

Da sich die Klimakrise zunehmend verschärft, sind emissionsfreie Technologien mittlerweile unabdingbar. In den letzten Jahren hat sich die plasmonische Katalyse als vielversprechender neuer Bereich der Photokatalyse erwiesen. Dadurch sind Verfahren möglich, die CO_2 recyceln und somit negative Emissionen verursachen. Doch leider ist dieser vergleichsweise energie günstige Prozess noch relativ ineffizient. Um die Einflussparameter auf den Wirkungsgrad zu identifizieren, ist ein besseres Verständnis der ihr zugrunde liegenden Prinzipien erforderlich. In dieser Studie wurde eine systematische Reihe sphärischer Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 4 bis 38 nm synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurde die Reaktionskinetik der lichtgetriebenen Reduktion von Ferricyanid auf den Goldnanopartikeln untersucht. Diese Analyse erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie. Um die durch die Elektronenübertragung auf Ferricyanid erzeugten Löcher in den Goldnanopartikeln wieder aufzufüllen, wurde der Lösung das Reduktionsmittel Ethanol (EtOH) zugesetzt. Diese Messung wurde anschließend mit Reaktionen in einer rein wässrigen Lösung verglichen. Die Kinetik unter verschiedenen Lichtintensitäten, einschließlich der von Dunkelmessungen, hilft, die Mechanismen zu verstehen.

Die Ergebnisse zeigen Hinweise auf einen Aufladungseffekt der Partikel durch die Anwesenheit des Reduktionsmittels, welches die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt. Darüber hinaus werden auch bei Dunkelmessungen geringe Elektronenüberträge beobachtet. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die lichtgetriebene Reduktion von Ferricyanid signifikant variiert und bei kleineren Durchmessern effizienter verläuft. Das bedeutet, dass bei gleichbleibender Lichtintensität mehr Ferricyanid pro Goldvolumen/Oberfläche umgesetzt wird.

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	1
2	Einleitung	3
3	Theoretischer Hintergrund	5
3.1	Plasmonen	5
3.1.1	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	5
3.2	Chemie an Metallen	8
3.2.1	Reduktionsmittel	10
3.2.2	Ferrocyanide	12
3.3	Photoinduzierter Ladungstransfer mit direkter Lichtanregung	13
3.4	Nanopartikel als Kondensator	14
4	Methoden	18
4.1	Goldnanopartikel	18
4.1.1	Herstellen der Goldnanopartikel	18
4.1.2	Zugabe von PVP	20
4.1.3	Größenbestimmung der Nanopartikel	21
4.1.4	Allgemeine Vorbereitung der Partikel	23
4.2	Messung der Reaktionskinetik	25
4.3	Laserintensitäten	26
4.4	UV/VIS Spektroskopie	26
4.5	Turnover Frequency	28
4.6	Conversion	29
4.7	Quanteneffizienz	29
5	Abhängigkeit der Ferricyanid Reduktion von der Größe der Goldnanopartikel	30
5.1	Bestimmung der Nanopartikel Konzentration	30
5.2	Messung mit verschiedenen Reduktionsmitteln	33
5.2.1	1 Watt Messung mit Ethanol	33
5.2.2	1 Watt Messung mit Wasser	42
5.3	Variation der Laserleistung	45
5.4	Dunkelmessungen	47
6	Fazit und Ausblick	49
7	Anhang	56
7.1	Zentrifugenzeit	56
7.2	Programm Einstellungen	56
7.3	Laserleistungen	57
7.4	Absorbancespektrum Spektrum für die Größen 1 bis 7	58
7.5	1 Watt Messung mit Wasser als Reduktionsmittel	58
7.6	Variation der Laserintensität	63
7.7	Dunkelmessung	71

2 Einleitung

Die derzeitige Klimakrise bringt einige große Herausforderungen mit sich, die tiefgehende wissenschaftliche Lösungen benötigen. Mittlerweile ist eine Diskussion über eine Null-Emissionspolitik hinfällig, da diese nicht mehr ausreicht, um ein globales Problem diesen Ausmaßes anzugehen. Damit ist die Frage möglicher negativer Emissions-Forschung in den Fokus gerückt. Ein Ansatz hierfür bietet die Umwandlung von Treibhausgasen wie z.B. CO_2 durch die Reduzierung dieser Gase. Durch diesen Prozess können Treibhausgase dauerhaft gebunden und ggf. für weitere Prozesse genutzt werden. Auch bei den dabei entstandenen Produkten kann der Prozess der Elektronenübertragung wiederholt werden, wodurch wiederum weitere Produkte entstehen. Beispiele hierfür bieten Yu. et al., welche von der Bindung von CO_2 in flüssigen Kraftstoffen im Zusammenhang mit von Licht angeregten Nanopartikeln berichteten [1–5].

Die plasmonische Anregung ist hier eine potenzielle Schlüsseltechnologie für das Energie- und Ressourcenproblem. So ist es möglich, Moleküle (hier Ferricyanid) an Goldnanopartikel zu heften und auf diese Elektronen zu übertragen. Denn durch entsprechende Lichtanregung kann in den Partikeln eine oszillierende Elektronenwolke (Plasmon) ausgelöst werden, welche mithilfe der Energie der optischen Anregung die Übertragung der Elektronen auf Moleküle im Nahfeld ermöglicht. Die Kinetik des Elektronentransfers spielt für die Effizienz dieser Prozesse eine wesentliche Rolle. Diese wird durch eine Vielzahl an Parametern beeinflusst. Dazu zählen z.B. die Form der Nanopartikel, die Größen, die Lichtintensität des Lasers, die Art des Reduktionsmittels und viele weitere. Um die verschiedenen Einflussparameter in einen sinnvollen Zusammenhang zu bringen, benötigt es einige weitere Untersuchungen [6].

Die folgende Arbeit orientiert sich an Studien von Kim et al. [7]. Diese beschäftigten sich mit der Aktivierungsenergie katalytischer Reaktionen, um ein Maß für die Wirksamkeit zu definieren. Sie stellten fest, dass die Aktivierungsenergie für den Übertrag von Elektronen in Anwesenheit von Licht wesentlich herabgesetzt wird. Diese Erkenntnisse wurden im Folgenden genutzt, um weiteren Untersuchungen nachzugehen [7]. Die hier angewendeten photokatalytischen Prozesse werden durch die Plasmonenresonanz verstärkt.

Daher wird sich diese Arbeit zunächst, in Abschnitt 3, mit der Grundlage der Plasmonik photochemischer Reaktionen nahe plasmonischer Nanopartikel beschäftigen. Anschließend werden der Herstellungsprozess der hier verwendeten Goldnanokugeln, die UV/VIS-Spektroskopie und die Auswertungsmethodik behandelt. Die Herstellung der Nanopartikel (NP), in einem Größenbereich von 4 bis 38 nm, erfolgte nach dem Rezept von Piella et al. [8]. Schließlich wurde sich in Experimenten die Reaktion von Ferricyanid-Molekülen (Fe^{3+}) durch Goldnanopartikel angeschaut. Durch die Anregung mit sichtbarem Licht (532 nm) wurde die Übertragung von Elektronen der Nanopartikel auf das Fe^{3+} mittels UV/VIS-Spektroskopie beobachtet und in Absorbancespektren festgehalten.

Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Reaktionsrate von Ferri- zu Ferrocyanid wird in Abschnitt 5 ausgewertet. Neben der Variation der Nanopartikelgrößen erfolgte auch eine Untersuchung der Unterschiede zwischen den Reduktionsmitteln Ethanol und Wasser. Auch der Einfluss der Laserintensität auf die Nanopartikel-Größen konnte nachvollzogen werden. Schließlich wurden noch Dunkelfeldmessungen aufgenommen, um eine Vergleichbarkeit zu den Reaktionsraten ohne externe Lichtanregung herzu-

stellen. Es konnten Hinweise auf einen beschleunigten Aufladungseffekt der Partikel durch die Anwesenheit eines Reduktionsmittels festgestellt werden. Auch die Variation der Laserintensität scheint einen Einfluss zu haben. Darüber hinaus konnten bei den Dunkelfeldmessungen geringe Elektronenübertragungsprozesse beobachtet werden. In Abschnitt 6 werden abschließend die Ergebnisse zusammengefasst und zukünftige Untersuchungen vorgeschlagen.

3 Theoretischer Hintergrund

In dieser Arbeit wird die Übertragung von Gold-Elektronen auf das hier verwendete Ferricyanid nach der Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen untersucht. Daher wird sich dieses Kapitel mit der Erläuterung von Plasmonen und deren Prinzipien beschäftigen. Außerdem werden Grundlagen zu photokatalytischen Reaktionen, insbesondere zu der Reaktion von Ferricyanid zu Ferrocyanid, eingeführt.

3.1 Plasmonen

Plasmonen, genauer Plasmonpolaritonen, werden durch die Kopplung von Licht an das Elektronensystem von Metallen charakterisiert. Sie stellen die Oszillation einer Elektronenwolke innerhalb des Metalls dar. Diese Oszillationen werden durch das elektrische Feld des Lichts verursacht. Da die Elektronen durch ihre negative Ladung ebenfalls ein elektrisches Feld besitzen, wechselwirken sie mit dem Licht. So kann das elektromagnetische Feld des Lichtes im Nahfeld stark verstärkt werden. Aufgrund der Verwendung plasmonischer Nanopartikel (NP) werden in dieser Arbeit ausschließlich lokalisierte Oberflächenplasmonen behandelt [4, 9–11].

3.1.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Lokalisierte Oberflächenplasmonen sind für Partikel möglich, deren Größe mit der Wellenlänge des Lichtes λ , mit dem sie koppeln, vergleichbar oder kleiner ist. Denn durch die geringe Nanopartikelgröße scheint die Amplitude des elektrischen Feldes über das gesamte NP gleichmäßig zu sein. Das äußere E-Feld lässt sich also in allen Punkten des NP-Volumens als konstant darstellen. Lässt man die Zeitabhängigkeit außen vor, so lässt sich das Potenzial Φ zunächst auf die Laplace-Gleichung reduzieren [10]:

$$\Delta\Phi = 0 \tag{1}$$

Anhand des Potentials Φ lässt sich mit Hilfe des ∇ -Operators auf das E-Feld außerhalb und innerhalb des NP schließen. Während das Potential außen in vereinfachter Näherung als unendlich betrachtet werden kann und somit die Randwertprobleme wegfallen, befindet sich im Inneren des NP eine Polstelle mit einem Potential $\Phi < \infty$. Werden die Nanopartikel schließlich mit der Frequenz der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) angeregt, treten an dessen Oberfläche immense plasmonische Ladungen auf, die das elektrische Nahfeld verstärken. D.h. wir haben schließlich zwei elektrische Felder: das externe E-Feld des Lichts E_0 und das innere E-Feld E_{innen} des Partikels. Daher wirkt auf das Zentrum des NP das lokale E_{innen} , sowie das externe E-Feld E_0 . Das äußere Feld wird schließlich durch die allgemeine Beziehung $E = -\nabla\Phi$ bezogen. Daraus ergeben sich die folgenden zwei Felder [10]:

$$E_{innen} = \frac{3\varepsilon_{med}}{\varepsilon_{sph} + 2\varepsilon_{med}} E_0 \tag{2}$$

und

$$E_{au\ddot{u}en} = E_0 + \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3e_r(e_r E_0) - E_0}{r^3} \tag{3}$$

ε_{med} ist die Permittivität des umgebenen Mediums, während ε_{sph} die Permittivität der Kugel meint, hier also von Gold. ε_0 ist die Permittivität in Vakuum. Durch die Clausius-Mosotti-Gleichung ergibt sich, dass die Permittivität ε im allgemeinen die Polarisationsfähigkeit von Materialien in E-Feldern beschreibt. Weiterhin ist E_0 das äußere E-Feld, r meint den Abstand zu dem NP-Zentrum und e_r ist der Einheitsvektor in Richtung von r . Zur besseren Nachvollziehbarkeit ist es sinnvoll die folgende Abbildung 1 zu betrachten:

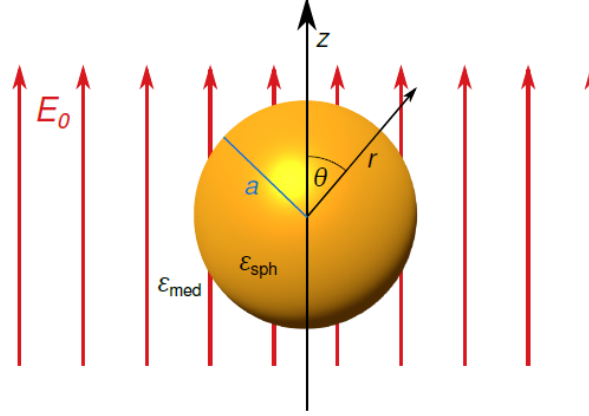


Abbildung 1: Goldnanokugel in einem externen elektrischen Feld E_0 . Das NP hat einen Radius a und eine Permittivität ε_{sph} , während sich außerhalb der Kugel die Permittivität ε_{med} des Umgebungsmediums befindet [10].

Für das zeitabhängige E-Feld der Lichtwelle ergibt sich schließlich [10]:

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kr)} \quad (4)$$

E_0 ist die Amplitude des äußeren E-Felds und ω die Kreisfrequenz der Lichtwelle. Da der Radius r bei kleinen NP so gering ist, kann die Multiplikation von r mit dem Wellenvektor k vernachlässigt werden, so dass am Ende das E-Feld berechnet wird durch:

$$E = E_0 e^{i(\omega t)} \quad (5)$$

Der Einfluss des NP auf das Fernfeld der Umgebung ist vernachlässigbar klein, was man auch in der folgenden Gleichung erkennen kann [10]:

$$\Phi_{\text{außen}} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta \quad (6)$$

Allgemein folgt die kohärente Plasmonenschwingung der Oszillation der Lichtwelle, wie in Abbildung 2 dargestellt. Durch die Verstärkung des Nahfeldes, hat die optische Absorption der Goldpartikel ein Maximum an der LSPR. Die Resonanzschwingung wirkt dabei der Rückstellkraft der Atomkerne (Coulomb-Anziehung) entgegen und kann mit einem Lorentzoszillator beschrieben werden. Die Frequenz der Oszillation wird durch die Dichte der Elektronen, der effektiven Elektronenmasse und der Größe und Form der Ladungsverteilung bestimmt [6, 12–14]. Dementsprechend ist die Anregung von Plasmonen stark abhängig von der Größe und Form der NP, aber für Kugeln von 10-100 nm ist die LSPR recht stabil.

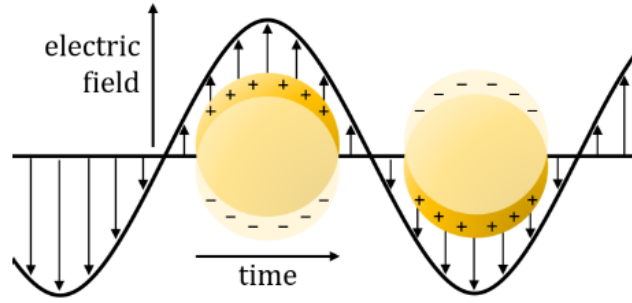


Abbildung 2: Dargestellt ist das elektrische Feld im Nahfeld der Goldnanopartikel im zeitlichen Verlauf. Die Elektronenwolke der Partikel oszilliert wegen des elektrischen Feldes entlang der dargestellten Bereiche [10].

Die Frequenzabhängigkeit der LSPR erhält man durch die Fourier-Komponenten der Maxwellgleichung und der Beziehung [14, 15]:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (7)$$

$\vec{D}$ meint hier die elektrische Flussdichte und $\vec{E}$ das elektrische Feld. ε_0 ist die Permittivität ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$) im Vakuum, während ε_r die relative Permittivität meint, welche die stoffabhängige Veränderung der Permittivität zum Vakuum beschreibt.

Man sieht also, dass die LSPR abhängig von der Permittivität ε ist, welche die Polarisationsfähigkeit von Materialien in elektrischen Feldern beschreibt. Die Permittivität setzt sich also wie folgt zusammen:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (8)$$

Die Resonanzbedingung wird schließlich mit der Fröhlichbedingung ausgedrückt:

$$\varepsilon_{sph}' = -2\varepsilon_{med} \quad (9)$$

Bei ε_{sph}' handelt es sich um die Permittivität des Materials einer Kugel (Gold) und mit ε_{med} ist die Permittivität des Umgebungsmediums gemeint, d.h. in diesem Fall die Permittivität der Lösung. Zu beachten ist, dass der Vorfaktor -2 nur für Kugeln gilt. Wird die Fröhlichbedingung erfüllt, gibt es einen großen Absorptions- und Streuquerschnitt. Allgemein beschreibt diese Resonanzbedingung den Zustand, in dem die freien Elektronen in Resonanz mit dem äußeren E-Feld oszillieren [10]. Die LSPR ist also auch abhängig von dem Material der NP und dem Umgebungsmedium.

Absorbiert ein Nanopartikel Photonen, kann es diese entweder sofort an das Fernfeld remittieren (Strahlungszerrfall) oder aber die Energie an Ladungsträger übertragen (nicht strahlender Zerfall), wodurch Elektronen Interbandübergänge ermöglichen werden können, wenn die Energie des Photons E_{photon} groß genug ist, um das Überwinden der Bandlücke E_{gap} zu ermöglichen ($E_{photon} \geq E_{gap}$). Entscheidend ist hierbei die Anreicherung von Elektronen auf dem NP, was die Geschwindigkeit von katalytischen Reaktionen erheblich verbessern kann [11, 12, 16].

Da es sich bei Gold um einen Leiter handelt, liegt das Fermi-niveau im Leitungsband. Daher sind zusätzlich zu den Interbandübergängen auch Intrabandübergänge möglich. Die Übergänge erfolgen diskret, in den Bereichen um den X- und den L-Punkt aus Abbildung 3, da nur erlaubte Zustände eingenommen werden können. [12].

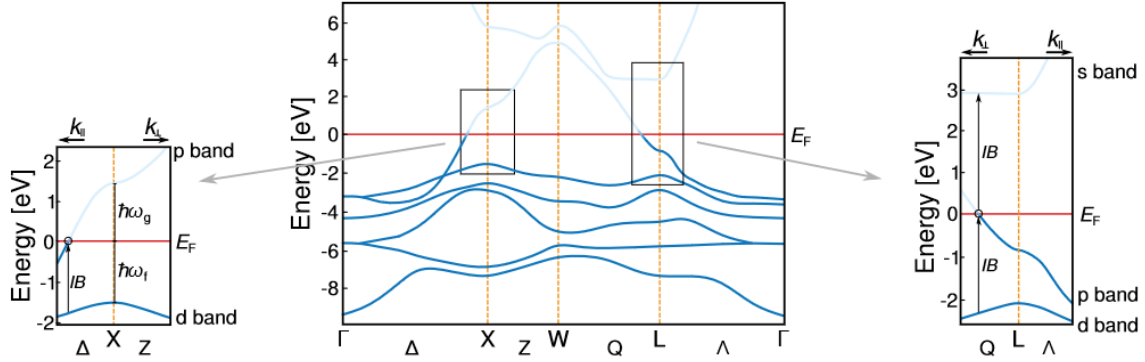


Abbildung 3: Darstellung der elektronischen Bandstruktur von Gold. Die in den Kästen markierten Felder sind Bereiche, die einen Übergang über das Fermi-niveau zulassen. Anhand der vorliegenden Bandstrukturen ist zu sehen, dass in den Bereichen um X- und L-Punkt sowohl Intra- als auch Interbandübergänge möglich sind. [10]

Bei einem Intrabandübergang, muss ein Impuls übertragen werden. Das kann durch Stöße an der Oberfläche oder durch Phononenkopplung geschehen. Zum Beispiel kann ein Phonon (Gitterschwingung) mit dem Impuls $\hbar k_s$ vernichtet werden. Das Elektron, welches die Energie $\hbar\omega$ der Photonen erhält, bekommt also zusätzlich den Wellenvektor $\vec{k}_s$ um einen erlaubten Zustand einnehmen zu können. In Gold liegt das d-Band (Valenzband) im X- und L-Bereich ca. 1,8 eV unterhalb der Fermienergie E_F , was einen direkten Übergang von dem d-Band in unbesetzte Zustände überhalb des Fermi-niveaus leichter ermöglicht (Pfeile in Abbildung 3). Durch den Plasmonenzerfall interband angeregter Elektronen nennt man *heiße Elektronen*, welche dank der Bandstruktur in Gold, bereits im sichtbaren Wellenlängenbereich angeregt werden. Der wesentliche Prozess dieser Arbeit besteht in der Anregung von Plasmonen, welche Interbandübergänge anregen [9, 16, 17]. Diese heißen Elektronen können statt zu rekombinieren, auch auf Moleküle übertragen werden, um dort chemische Reaktionen zu verursachen.

3.2 Chemie an Metallen

Diese Arbeit untersucht die Effizienz von Umwandlungen von Ferricyanid zu Ferrocyanid. Um diesen Prozess zu verstehen, benötigt es ein grundlegendes Verständnis der Festkörperphysik, im Speziellen über das Fermi-niveau und das chemische Potenzial. Möchte man eine Vereinfachung von Stoffwechselprozessen wie Umwandlungen finden, eignet sich das elektrochemische Potenzial μ für deren Beurteilung. Es beschreibt die Angabe der Änderung der inneren Energie bzw. die Neigung eines Stoffes, sich umzuwandeln zu wollen und ist abhängig von der Art des Stoffes (z.B. Aggregatzustand, Kristallstruktur etc.) und der Umgebung, in der sich der Stoff befindet (z.B. Temperatur, Druck, Konzentration etc.) [4, 15].

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

mit U als innere Energie, T als Temperatur, p als Druck, S als Entropie und V als Volumen. Weiterhin ist n_i die Stoffmenge der Systemkomponente i . Das chemische Potenzial bietet also die Möglichkeit, herauszulesen, ob eine Stoffumwandlung freiwillig vorstattengehen kann oder nicht [18].

Das chemische Potenzial von Elektronen steht im direkten Zusammenhang mit dem Drudemodel, da die Besetzungsverteilung der Elektronen für die Fähigkeit einer Umwandlung relevant ist. Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist wie folgt gegeben [15, 19, 20]:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (11)$$

Hier ist μ das chemische Potenzial, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und E die Energie.

Das elektrochemische Potenzial kann man in erster Näherung mit dem Fermilevel gleichsetzen. Denn es beschreibt die Energie, die benötigt wird, um dem System ein Elektron hinzuzufügen. Bei näherer Betrachtung kann es allerdings zu einer Aufspaltung des elektrochemischen Potenzials der Elektronen und der Löcher kommen, wie in Unterabschnitt 3.4 näher erläutert. Das temperaturabhängige chemische Potenzial wird allgemein wie folgt formuliert [15, 21]:

$$\mu(T = 0) = E_F \quad (12)$$

Führt man zwei Stoffe mit unterschiedlichen Potenzialen zusammen, gleichen sich die beiden Potenziale aneinander an. Damit Elektronen also schließlich ein Goldnanopartikel (oder einen anderen beliebigen Festkörper) verlassen können, müssen sie die Austrittsarbeit Φ leisten. Die Tiefe einer Potenzialwand H , welche überwunden werden muss, ergibt sich zu [15]:

$$H = \Phi + E_F \quad (13)$$

Das folgende Zitat hilft beim Verständnis:

Da man Energie aufwenden muss, um Materie von einem Zustand mit niedrigem μ -Wert in einen solchen mit hohem μ -Wert zu überführen, beschreibt das Potenzial μ gewissermaßen ein energetisches Niveau, auf dem sich die Materie befindet [18, S. 166].

Demnach gibt das chemische Potenzial auch an, wie viel Energie benötigt wird, um ein Elektron aus Goldnanopartikeln bei einer Reaktion herauszulösen. Betrachtet man nun das elektrochemische Potenzial, so spricht man von dem chemischen Potenzial μ_i eines Ions i innerhalb eines elektrischen Potenzials, welches durch zusätzliche Potenziale das E-Feld mit beeinflusst.

$$\mu_{\text{elektrochemisch}} = \mu_{\text{chemisch}} + \mu_{\text{elektrostatisch}} = \left(\frac{\delta F}{\delta N}\right)_{V,T} = \mu_{\text{chemisch}} + zE\Phi \quad (14)$$

F ist die freie Energie und N die Teilchenzahl, V das Volumen und T die Temperatur. Weiter ist Φ das elektrostatische Potenzial und berechnet sich aus der Division der elektrischen Ladung Q durch die geometrische Kapazität C_{geom} : $\Phi = Q/C_{geom}$. z ist die Zahl der Ladungen eines Stoffes und E ist die Faradaykonstante (Ladungsträger/mol).

Diese Unterscheidung ist hier in der Arbeit relevant, da sich die Nanopartikel innerhalb eines elektrischen Feldes befinden, somit also von einem elektrischen Potenzial umgeben sind. Streng genommen spreche ich im Folgenden also stets von dem elektrochemischen Potenzial [13, 15, 22].

3.2.1 Reduktionsmittel

In dieser Arbeit werden die beiden Reduktionsmittel Ethanol und Wasser miteinander verglichen. Sie sollen die Goldnanopartikel nach Abgabe von Elektronen auf das Ferricyanid wieder mit Elektronen auffüllen. Ein Reduktionsmittel ist also ein beigefügter Stoff, welcher Elektronen abgibt. Der Stoff, welcher Elektronen aufnimmt, wird dabei reduziert, d.h. er verringert seine Oxidation durch die Aufnahme des Elektrons. Das Reduktionsmittel wird durch die Abgabe des Elektrons oxidiert. Der Prozess der Reduktion eines Stoffes mit gleichzeitiger Oxidation eines anderen Stoffes wird Redoxreaktion genannt. Dabei beschreiben Redoxpotentiale, wie viel Energie benötigt wird, um ein Elektron aus dem Molekül zu lösen [18, 23, 24].

Hier werden Wasser und Ethanol als Reduktionsmittel für Gold-Nanopartikel verwendet, wodurch sich die NP negativ aufladen. Werden Elektronen durch Intra- oder Interbandübergänge über das Fermi-niveau gehoben, entstehen Löcher, welche mit Elektronen der Reduktionsmittel wieder aufgefüllt werden können. Die Rekombinationszeit der Elektronen (ca. 20-50 fs in Gold) ist wesentlich kleiner als deren Transferzeit, weshalb es auch nur selten zu einer Elektronenübertragung auf das Ferricyanid kommt. Wie lange das Ethanol braucht, um diese Löcher wieder aufzufüllen, ist nicht bekannt. [7, 13, 24, 25].

Da unterschiedliche Reduktionsmittel unterschiedliche Redoxpotentiale besitzen, unterscheidet sich die Elektronenzufuhr zwischen den Reduktionsmitteln auf das Gold. Daher sind die Reduktionsmittel Wasser und Ethanol unterschiedlich effektiv [26]. Aufgrund der Redoxpotentiale von Ethanol und Wasser (siehe Abbildung 4) ist es einfacher, Elektronen von Ethanol (-4,66 eV) auf Gold zu übertragen, als von Wasser (-5,67 eV) auf Gold [27].

Um die Energiepotenziale der beiden Reduktionsmittel besser nachvollziehen zu können, kann zunächst Abbildung 4 betrachtet werden.

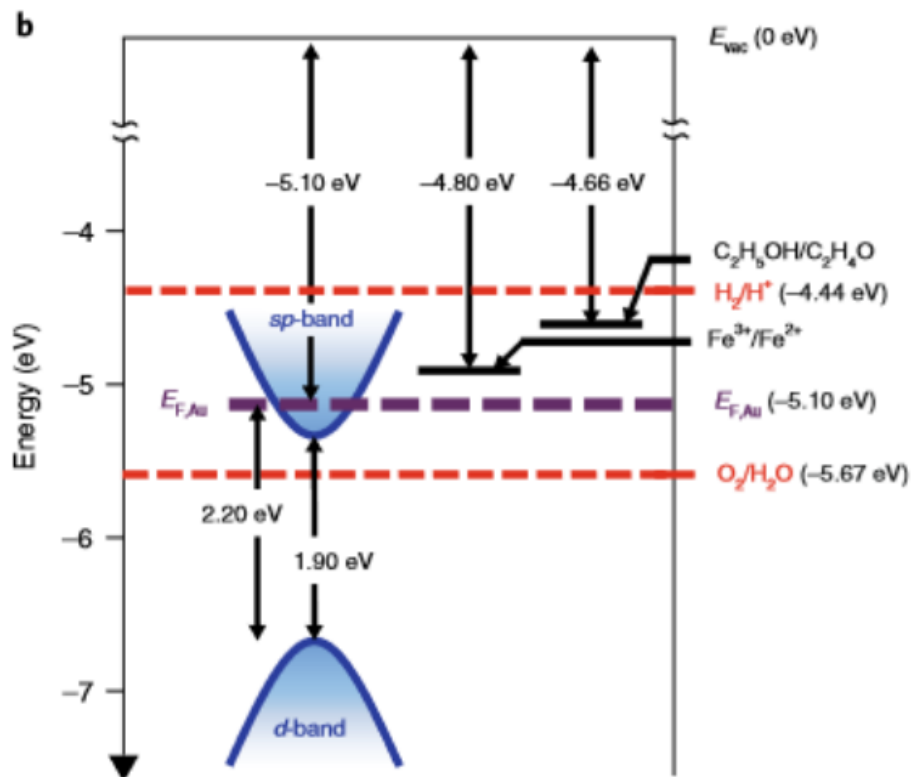


Abbildung 4: Potenzialbarrieren die Elektronen überwinden müssen, um sich aus dem Ethanol (C_2H_6OH), Wasser (H_2O) bzw. Ferricyanid (Fe^{3+}) zu lösen und in das Vakuum transportiert zu werden. H^+ ist die Standardhydrogenelektrode, die als Referenzelektrode dient wenn man andere Potenziale bestimmen möchte [21, 27].

Um ein Elektron aus einem Molekül oder einem Atom zu lösen, muss zunächst eine Potenzialbarriere überwunden werden. Hier dargestellt sind die Potenzialdifferenzen, die überwunden werden müssen, um ein Elektron herauszulösen. In dieser Grafik werden keine Coulombabstoßung externer Moleküle mit berücksichtigt. Um die Grafik anhand einer Reaktion zu erklären, betrachte man die Reaktion von Ethanol zu Acetaldehyd:



Die Reaktionsenergie ist auch in Grafik 4 zu sehen. Wird das Ethanol (C_2H_6OH) reduziert, muss dem System 4,66 eV zugeführt werden, damit das Elektron herausgelöst werden kann. Andersherum gewinnt das System 4,66 eV, wenn das Acetaldehyd (C_2H_4O) oxidiert wird. Der Fokus liegt für diese Arbeit auf Ethanol (C_2H_6OH), auf dem Ferricyanid (Fe^{3+}) und dem Wasser (H_2O). Wobei die Darstellung in Abbildung 4 irritierend sein kann, da es das Oxidationspotenzial für Wasser bei einem pH-Wert von 0 betrachtet. Das Oxidationspotenzial von Wasser mit einem pH-Wert von 7, wie es hier in der Arbeit Verwendung gefunden hat, liegt bei -5,2 eV [28]. Weiterhin ist für die Redoxpotenziale von Ethanol anzumerken, dass die Verbindung, die entstehen würde, wenn nur ein Elektron herausgelöst werden würde, instabil ist. Die angegebenen Redoxpotenziale für Ethanol sind ein Mischwert aus dem ersten und zweiten Übertrag. Allgemein fallen aber weniger Energiekosten für das erste herausgelöste Elektron an, als für das zweite Elektron. Aus dem Vergleich der Redoxpotenziale folgt, dass der Potenzi sprung für Wasser also wesentlich höher ist, als für Ethanol. Daher ist zu erwarten, dass der Ethanol

nol die Löcher im Gold effizienter wieder auffüllt, als es das Wasser tun wird. Auch Gold ist in dem Zusammenhang der Arbeit sowohl ein Reduktions-, als auch ein Oxidationsmittel. Da es sowohl Elektronen von den Reduktionsmitteln Ethanol/Wasser aufnimmt, als auch Elektronen an das Molekül Ferricyanid abgibt. Nun kann man sich bei der Betrachtung der Oxidationspotenziale die Frage stellen, ob das Ferricyanid auch mit dem Ethanol reagiert. Die Vermutung meiner Arbeitsgruppe ist, dass dies tatsächlich auch der Fall ist. Gold kann hier also als Katalysator betrachtet werden, der die Aktivierungsenergie herabsenkt und dadurch diesen Prozess beschleunigt.

3.2.2 Ferrocyanide

Die Reaktion von Ferricyanid ist eine gut zu beobachtende und viel untersuchte Modellreaktion. Da sich diese Arbeit außerdem an den Untersuchungen von Kim et al. [7] orientiert, wurde hier ebenfalls Ferricyanid verwendet, um den Übertrag von Elektronen zu beobachten. Ferricyanide oder auch Natriumhexacyanoferrat(III), liegt zunächst 3-fach negativ geladen vor als $Na_4[Fe(CN)_6]$ wie in Abbildung 5 dargestellt.

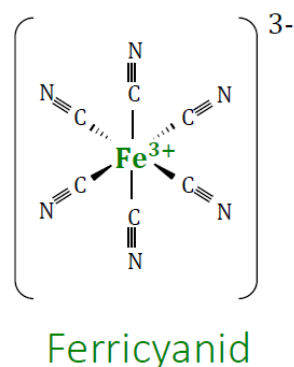


Abbildung 5: Struktur von Ferricyanid [29].

Erst nach der Zugabe eines Elektrons wird es insgesamt 4-fach negativ geladen. Die Elektronenzugabe erfolgt in diesem Fall durch Anregung der Nanopartikel mit dem Laser, siehe Unterabschnitt 3.3. Anschließend bezeichnet man es als Ferrocyanid, wie in Abbildung 6 dargestellt.

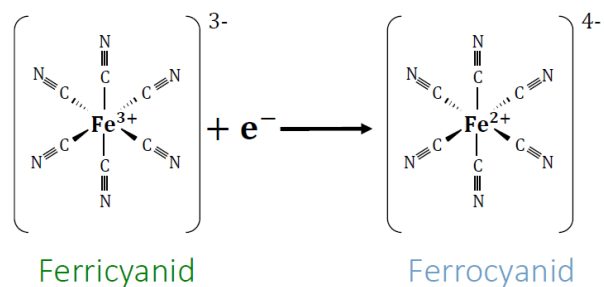


Abbildung 6: Ferricyanid wird durch die Zugabe eines Elektrons zu Ferrocyanid [29].

Bei Ferrocyanid handelt es sich um ein Decahydrat. Einer ihrer Eigenschaften ist die geringere Löslichkeit in Ethanol im Vergleich zu Wasser. Der Grund dafür ist die schnellere Sättigung bzw. die Elektronenaufnahmefähigkeit von Ferrocyanid, da ein Wassermolekül 2 H-Atome besitzt, Ethanol jedoch 6 H-Atome. Das führt dazu, dass die Löslichkeit in Ethanol schneller abnimmt als in Wasser.

Außerdem kann die Lichtanregung im sichtbaren Bereich nicht zu einer direkten Anregung des Ferricyanid führen, da die Absorptionsbänder in einem deutlich kleineren Wellenlängenbereich liegen. Auch wichtig ist die Tatsache, dass Ferricyanid nicht durch die Lichtanregung zerstört wird, sondern stabil ist [7].

3.3 Photoinduzierter Ladungstransfer mit direkter Lichtanregung

Dieses Unterkapitel erläutert den Einfluss von Licht auf den Elektronentransfer von dem Gold auf das Ferricyanid. Photoinduzierter Ladungstransfer meint den durch Licht angeregten Prozess, bei dem Elektronen von einem Donator zu einem Akzeptor wandern. In der Regel spricht man dann von einer Redoxreaktion.

Wird ein Elektron angeregt, entsteht ein Loch, welches durch das Reduktionsmittel mit einem weiteren Elektron wieder aufgefüllt werden kann. Diese von außen zugeführten Elektronen setzen sich auf der NP-Oberfläche ab. Durch das Hinzufügen weiterer Elektronen ändert sich auch das elektrochemische Potenzial μ im Inneren des NP, was mit einer Erhöhung des Fermi-niveaus einhergeht. Das NP lädt sich also negativ auf [7, 15]. Begünstigt werden diese Prozesse durch das Anregen von Plasmonen durch Licht [7]. Fazit: das Licht bringt Energie und regt Elektronen an, wodurch sich das Grundenergieniveau nach oben verschiebt, sodass die Übertragungsbarriere auf das Ferricyanid verringert wird [7, 30]. Da die Veränderung des elektrochemischen Potenzials in dem Paper von Kim et al. [7] nicht mit bedacht wurde, betrachtet diese Arbeit nochmals die gesamte Reaktion und verschiedenen Größen von Au-NP.

Da die Anregung mit Licht einen Einfluss zu haben scheint, konnte auch in einem Paper von Kim et al. [7], welcher Dunkelmessungen durchgeführt hatte, bestätigt werden. Gezeigt ist eine Umwandlung von Ferricyanid zu Ferrocyanid. Diese Umwandlung erfolgte, verglichen mit Lichtanregung, in einem deutlich geringeren Maße. Nun liegt die Vermutung erst mal nahe, dass es sich bei Licht um einen photothermischen Prozess handeln könnte, welcher die Umwandlung effektiver gestalten könnte. Um dies zu widerlegen, wird in dem Paper die gleiche Temperatur aufrechterhalten, wie für deren Vergleichsmessung mit Licht. Auch die Möglichkeit, dass die Temperatur an der Oberfläche der NP durch die Lichteinstrahlung höher sein könnte, als die Lösung im Allgemeinen, wurde von Kim et al. [7] ausgeschlossen (mit Ausnahme von gepulsten Lasermessungen). Denn die Rate, unter der die NP aufgeheizt werden, wenn die Messung mithilfe kontinuierlicher Lichteinstrahlung durchgeführt wird, ist deutlich geringer als die Rate des Wärmeabtransports von der NP-Oberfläche zur umgebenden Lösung. Außerdem verteilt sich die Wärme innerhalb des NP durch Phononen-Kopplung. Daher wurde die Vermutung aufgestellt, dass die stationäre lokale Temperatur an den NP-Oberflächen ähnlich ist, zu der umgebenden Lösung, die durch ihr Thermostatbad kontrolliert wurde.

Kebinski et al. [31] konnten außerdem zeigen, dass der Temperaturunterschied zwischen den NP-Oberflächen und dem Lösungsmittel $\leq 0,06$ K ist, selbst wenn die Laserleis-

tung bei 35 W/cm^2 lag. Daher ist davon auszugehen, dass auch hier der Einfluss von photothermischer Verstärkung auf die Reaktionsrate sehr gering ausfällt.

Eine weitere Messung in dem Paper von Kim et al. [7] hat gezeigt, dass die Reaktionsrate für höhere Temperaturen ansteigt, wenn die sonstigen Bedingungen (Laserleistung, Anregungswellenlänge, Reduktionsmittelkonzentration) gleich blieben. Dies galt auch für die Dunkelmessung. Dadurch konnten sie auf die scheinbare Aktivierungsenthalpie zurückschließen und feststellen, dass die scheinbare Aktivierungsenergie für die Dunkelmessungen alle sehr nah beieinander lagen. Zu beachten ist, dass auch die Wahl des Reduktionsmittels die Aktivierungsenergie beeinflussen kann [7].

Schließlich wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenthalpie (= Barrierenhöhe) unter Lichtanregung signifikant geringer ist, als in der Dunkelmessung. Das verstärkt die Vermutung, dass es sich nicht einfach um einen photothermischen Effekt handelt. Die monotone Veränderung der Aktivierungsenthalpie ließ darauf hindeuten, dass die Lichtanregung eine Erhöhung des chemischen Potenzials der Reaktanten (Ferricyanid-Ionen, die an NP absorbiert werden), im Vergleich zu dem Wert in der Dunkelmessung, verursacht [7].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Veränderung der Temperatur nicht zu einer Veränderung der Aktivierungsenthalpie führt. Allerdings steigt die Wahrscheinlichkeit für die Überwindung der Barriere. Die Variation der Lichtintensität dagegen führt zu einer Veränderung der Aktivierungsenthalpie.

3.4 Nanopartikel als Kondensator

Stete et al.[32] konnte feststellen, dass NPs als Kondensator betrachtet werden können. Das Prinzip des Kondensators ermöglicht ein besseres Verständnis des Aufladungsprozesses der NPs. Allgemein ist ein Kondensator ein Bauelement, welches die Fähigkeit besitzt, Ladungen in einem elektrischen Feld zu speichern. Er besteht aus zwei Kondensatorplatten (Elektroden) und einem Dielektrikum in der Mitte. Die Ladungen akkumulieren auf der Elektrode, wenn die beiden Elektroden mit einer Spannungsquelle verbunden sind [21, 32].

Werden Nanopartikel beispielsweise durch Licht aufgeladen, können sie ebenfalls als Kondensator betrachtet werden. Die erste Elektrode wäre nun in diesem Fall das Gold-NP, das Dielektrikum ist hier ein Ligand, nämlich Polyvinylpyrrolidone (PVP), die zweite Elektrode wird durch die Lösung gegeben, in der sich die NP später befinden [32].

anderem von der Anzahl der Löcher im 5d-Band ab. Befinden sich weniger Löcher in dem 5d-Band, so verschiebt sich das chemische Potential der Löcher in Richtung des Fermi-niveaus. Durch Lichtabsorption werden Löcher erzeugt, wodurch sich das Potential μ_h^* verschiebt [32].

Dass sich das NP überhaupt aufladen kann, ist unter anderem dem Dielektrikum, also PVP, zu verdanken. Denn es verhindert, dass die Elektronen in die Lösung diffundieren und somit das NP verlassen. Es ist davon auszugehen, dass sich die Ferricyanid-Moleküle, welche der Lösung hinzugefügt werden, entsprechend an dem NP ausrichten und ein Gegenfeld erzeugen, das den Verlust der Elektronen verhindert. Gleichzeitig kann durch die Abgabe von Löchern in das Ethanol das NP negativ aufgeladen werden, da die Löcher durch Elektronen aus dem Ethanol ersetzt werden können. Weiterhin ermöglicht das PVP allerdings die Übertragung von NP-Elektronen auf das Ferricyanid. Dadurch wird die Kapazität, also die Anzahl der Elektronen, welche auf das NP passen, erhöht [32].

Die Anzahl der Elektronen, die auf das NP geladen werden können (beschrieben durch die Kapazität), ist wiederum abhängig von dem chemischen Potential von Ethanol. Betrachtet man ein kugelförmiges Nanopartikel, so stellt man fest, dass sich das elektrische Potential der Kugel zu dem elektrischen Potential der einzelnen Atome addiert. Wird das NP negativ aufgeladen, so schiebt sich der gesamte linke Block (orange) aus Abbildung 7 nach oben. Wichtig hierbei ist, dass sich das Verhältnis untereinander nicht verändert. D.h. z.B., wird sich der Abstand zwischen dem 5d-Band und dem Fermi-niveau nicht verändern [32].

Dieser Aufladungsprozess stoppt erst dann, wenn sich das chemische Potential μ_h^* auf Höhe des Potentials von Ethanol μ_{EtOH} befindet. Auch dann, wenn sich auf dem darunterliegenden 5d-Band noch Löcher befinden. Das bedeutet aber ebenfalls, dass sich das Fermi-niveau der Elektronen im NP über das chemische Potential von Ethanol μ_{EtOH} schieben kann [32].

Durch das Austreten der Löcher aus dem NP in das Ethanol, können diese nun durch Elektronen ersetzt werden. Dadurch lädt sich das NP negativ auf. Die Kapazität des NP kann nun berechnet werden. Allgemein wird die Kapazität eines Kondensators durch die Ladung Q und die Spannung U definiert [21]:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (16)$$

Die Spannung wird hier durch das Licht vorgegeben. Genauer gesagt, ist die Spannung U die Differenz zwischen dem chemischen Potential der angeregten Löcher in dem Gold und dem chemischen Potential von Ethanol. Auf ein Nanopartikel angewendet, kann die Kapazität dann wie folgt formuliert werden [32]:

$$C = V \cdot \frac{\Delta n_e}{U_{photon}} \quad (17)$$

Hier ist V das Partikelvolumen, während U_{photon} eine photoneninduzierte Potenzialdifferenz beschreibt. Genauer gesagt:

$$U_{photon} = \frac{\mu_h^* - \mu_{EtOH}}{e} \quad (18)$$

Mit μ_h^* als chemisches Potenzial der photoinduzierten Löcher und μ_{EtOH} als Oxidationspotential von Ethanol. Da sich viel Ethanol in der Lösung befindet, wird dieses Potenzial als konstant betrachtet.

Zu erwähnen sei, dass der Aufladungsprozess stetig langsamer verläuft. Da sich die Elektronen auf der Oberfläche des NP ansammeln, während das Feld im Inneren der NP-Kugel Null ist, kommt es zu immer stärkeren Coulomb-Abstoßungen durch die Ladung. Damit steigt die Überwindungsenergie, welche für den Transfer von Elektronen notwendig ist und es wird zunehmend schwerer, das NP aufzuladen.

4 Methoden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den experimentellen Methoden zur Herstellung der Nanopartikel sowie zur Charakterisierung der Reaktion.

4.1 Goldnanopartikel

Für die Herstellung der Goldnanopartikel wurde das Rezept von Piella et al. [8] als Vorbild verwendet und von Mareike Wübbenhorst [29] angepasst. Das Potassium Carbonate aus dem Rezept von Piella et al., welches für die Keimbildung zuständig ist, wurde hier weg gelassen. Dieser Ansatz ermöglicht es, die verschiedenen Größen nacheinander in einer einzelnen Rezeptur zu synthetisieren [29].

Zunächst werden die Goldnanopartikel hergestellt und anschließend mit Polyvinylpyrrolidone (PVP) versetzt.

4.1.1 Herstellen der Goldnanopartikel

Für die Herstellung der Goldpartikel wurden folgende Chemikalien verwendet, um die Goldlösung herzustellen:

- 100ml Trisodium citrate aq. (2.2 mM)
- 10ml Tannic Acid aq. (2.5 mM)
- 10 ml HAuCl_4 aq. (25 mM)

Bei HAuCl_4 handelt es sich um Tetrachlorogoldsäure, welche sich aus einer Verbindung aus Gold(III)-Chlorid und Salzsäure zusammensetzt. Diese Verbindung kommt zustande, da das Gold (Au) 3-fach positiv geladen ist und es sich bei dem Chlor (Cl) um ein Halogen handelt. D.h., durch die Verbindung der beiden, können drei der vier Chloratome ihre Schale voll besetzen, während Gold durch die Abgabe der Elektronen einen neutralen Zustand einnehmen kann. Das vierte Chloratom kann durch das Wasserstoffatom (H) eine voll besetzte Schale erreichen [26].

Tannic Acid und Trisodium citrat reduzieren das Gold, d.h. sie geben dem HAuCl_4 Molekül Elektronen dazu. Dadurch kann sich das Gold von dem Wasserstoff und dem Chlor lösen, um reine Goldpartikel zu bilden. Die Aufgabe des Citrates ist dabei, das Wachstum der Partikel zu begrenzen.

Für den Herstellungsprozess werden die verschiedenen Chemikalien in einem Rundkolben gekocht. Um die Temperatur der Lösung während des Kochprozesses zu kontrollieren, wird ein Glasthermometer in den Rundkolben eingeführt. Die gewünschte Temperatur lässt sich an dem Thermometer einstellen, da es mit der Heizplatte verbunden ist.

Um zu verhindern, dass die Lösung während des Kochens in den Abzug verdampft, findet noch ein Rückflusskühler Verwendung.

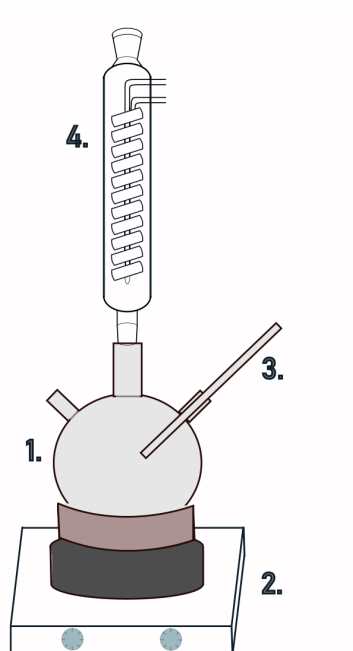


Abbildung 8: Versuchsaufbau für die Herstellung der Goldnanopartikel. Mit 1. einem Rundkolben, 2. einer Heizplatte, 3. einem Thermometer welches mit der Heizplatte in Verbindung steht und 4. ein Rückflusskühler um die Verdunstung der Lösung zu verhindern.

Zu Beginn der Herstellung der Goldlösung müssen zunächst folgende Versuchsschritte einmal durchgeführt werden:

1. zunächst werden 50 ml Sodiumcitrate (2,2 mM) und 33,3 μ l Tannic Acid (2,5 mM) auf 70 C° in einem Rundkolben erhitzt. Ein Rührfisch unterstützt bei 400 rpm den gleichmäßigen Durchmischungs- und Erhitzungsprozess.
2. Wenn die Lösung im Rundkolben eine Temperatur von 70 C° erreicht hat, sind 333,3 μ l HAuCl_4 (25mM) hinzuzugeben. Bei diesem Prozess sollte sich der pH-Wert bei etwa 7 befinden.
3. Die Lösung verfärbt sich nun schwarz, wobei sich innerhalb von 2 Minuten ein Farbübergang in braun-orange beobachten lässt.
4. Die Lösung wird weitere 5 Minuten bei 70 C° gekocht.

Sind diese Schritte durchgeführt, hat man die sogenannten *Seeds*, also die Größe 0 der Goldnanopartikel. Die nun folgenden Versuchsschritte werden für jede weitere benötigte Größe wiederholt. Demnach müssen die folgenden Schritte für die Größen 6, sechsmal nacheinander angewendet werden:

5. Zunächst werden 18,33 ml der Lösung aus dem Rundkolben entnommen. Bei der ersten Entnahme entspricht dies der Größe 0.
6. Anschließend werden der restlichen Lösung im Rundkolben 18,33 ml Sodium Citrate (2,2 mM) hinzugegeben.
7. Die Lösung wird auf 70°C erhitzt.
8. Ist die Temperatur von 70 °C erreicht, werden 166,67 µl H_{Au}Cl₄ (25 mM) hinzugegeben.
9. Die Lösung wird für 10 Minuten bei 70 °C erhitzt.
10. Nun werden erneut 166,67 µl H_{Au}Cl₄ hinzugefügt.
11. Die Lösung wird nun weitere 10 Minuten bei 70 °C erhitzt.

Für jede weitere Größe werden die Schritte 5 bis 11 wiederholt.

Bei zu starker Variation der Temperatur während des Kochens, kann es zu einer breitgefächerteren Größenverteilung der Nanopartikel kommen.

Bei zu kalten Temperaturen wird dies durch weniger zur Verfügung stehende thermische Energie verursacht, was die Reaktion verlangsamt. Ist die Temperatur zu hoch, so setzen sich die Atome schlechter an den Nanopartikeln fest.

Die in dem Rezept von Piella et al. enthaltenen 70 °C wurden als Optimum ermittelt.

4.1.2 Zugabe von PVP

Um ein Klumpen der Goldpartikel zu verhindern, wird der Lösung anschließend polyvinylpyrrolidone (PVP) hinzugegeben. Diese Polymerkette setzt sich um die Goldnanopartikel, damit die gegebenen Größen beibehalten werden können. Andernfalls könnten sich die einzelnen Goldpartikel zu Klustern zusammenfügen.

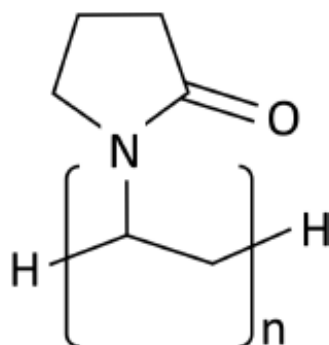


Abbildung 9: Molekularstruktur von PVP [29]

Das PVP wird als Pulverform hinzugegeben: 80 mg PVP pro 10 ml Lösung. Anschließend wird die Gold-PVP-Lösung für 30 min in ein Ultraschallbad gestellt.

Der Sinn des Ultraschallbads deckt zwei Bereiche ab:

1. Das Trisodium Citrat befindet sich nach der Herstellung der Partikel direkt an den Goldnanopartikeln und schützt das Klumpen der Partikel durch elektrostatische Abstoßung. Da das Citrat jedoch geringe Bindungskräfte zu dem Gold hat, kann ein Ligandenaustausch von dem Citrat zu PVP einfach stattfinden. Nach Yu et al. [33] findet dieser Austausch unter Ultraschallbehandlung automatisch statt. PVP ist dafür bekannt, dass es unter photokatalytischen (durch Licht ausgelöste) Reaktionen stabil ist und die katalytischen Eigenschaften des Nanogolds nicht beeinträchtigt [27, 33–35].

2. Das Ultraschallbad verhindert das Klumpen des PVPs und sorgt für eine gleichmäßige Verteilung um die Goldnanopartikel herum.

Das PVP wird aufgrund seiner photochemischen Stabilität in dieser Arbeit als Ligand verwendet. Während andere Liganden häufig komplizierte chemische Prozesse durchlaufen, ist PVP in einem relativ weiten Potenzialfenster stabil gegenüber Redoxreaktionen [27, 33].

Nach dem sich das PVP im Ultraschallbad um die Goldnanopartikel gelegt hat, werden die Goldpartikellösungen in 1,5 ml Küvetten zentrifugiert. Die Dauer und Geschwindigkeit des Zentrifugenvorgangs variieren dabei für verschiedene Größen (siehe Anhang Tabelle 4). Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt, wobei die Lösungen zwischen dem ersten und dem zweiten Vorgang gewaschen werden. Dafür wird der wässrige Überstand mit einer Eppendorfpipette abgenommen und die Küvette bis zur Markierung der Küvette mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Anschließend werden die Goldpartikellösungen bis zur Weiterverarbeitung im Kühlschrank gelagert.

4.1.3 Größenbestimmung der Nanopartikel

Im folgenden wurden Bilder der hergestellten und mit PVP zugesetzten Nanopartikel durch das Bildbestimmungsverfahren Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermittelt. Anschließend wurden diese Bilder mithilfe von *ImageJ* analysiert, um die Größe zu bestimmen. Das ist hilfreich, um die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse im Nachgang mit anderen Arbeiten, z.B. mit der von Kim et al.[7], vergleichen zu können.

Wichtig zu erwähnen ist, dass die Idee, die Größen der NP zu bestimmen, erst im Laufe der Messungen kam. Da bei den Messungen diverse Probleme aufgetreten sind, wurden verschiedene Chargen an NP verwendet. Dh. es wurden mehrmals Partikel gekocht. Hier wurden zwei verschiedene Chargen ausgewertet, allerdings lässt sich nicht mehr zuordnen, welche Charge jeweils verwendet bzw. ausgemessen wurde. Einige Bilder, die durch das TEM - Verfahren ermittelt wurden, sind im Folgenden aufgeführt:

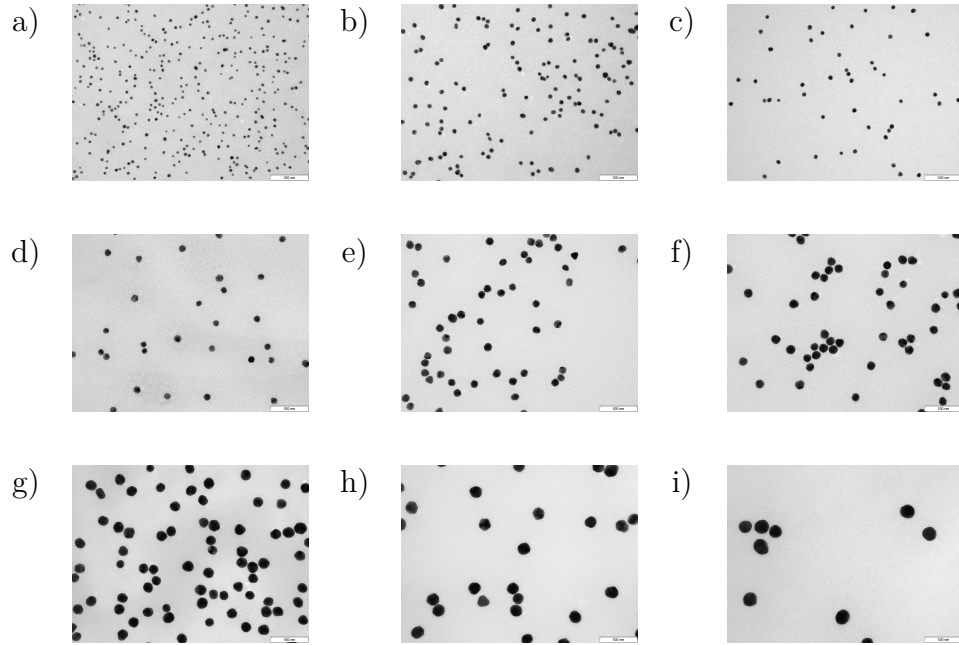


Abbildung 10: TEM Bilder zwei verschiedener Chargen, die nicht den entsprechenden Chargen zugeordnet werden können. Von a) als Size 1 bis i) als Size 9. Alle hier dargestellten Bilder sind bei 100 nm Auflösung. Ausgewertet wurden allerdings Bilder unterschiedlicher Auflösung.

Die dabei gemessenen Größen mit der zugehörigen Standardabweichung sind in der Tabelle 1 aufgeführt:

Number	$\bar{d}$ [nm]	Standartabweichung [nm]
1	4,04	0,0163898
2	10,94	0,0544446
3	11,07	0,0261173
4	18,26	0,0733567
5	19,86	0,0472035
6	24,32	0,073131
7	28,65	0,0612986
8	33,89	0,0669328
9	37,88	0,137004

Tabelle 1: Die durch TEM-Bilder dargestellten NP ermittelten Größen in nm. Die Analyse der TEM-Bilder erfolgte mit ImageJ. $\bar{d}$ meint hier den Mittelwert des Durchmessers.

Die hier ermittelten Größen weichen von den zuvor von Wübbenhorst [29] gemessenen Größen ab und zeigen ab der vierten Messung eine deutliche Erhöhung der Werte auf. Das ist zum Einen darauf zurückzuführen, dass es zu kleinen Größenunterschieden zwischen den Chargen kommen kann. Zum Beispiel wird es sicherlich eine Rolle spielen, wie exakt die Temperaturen während des Kochens eingehalten wurden. Auch minimale Zeitunterschiede während des Kochprozesses führen potenziell zu Veränderungen des Wachstums, wenn auch zu sehr geringen.

Ein weiterer Punkt könnte sein, dass das Goldsalz, welches eingewogen werden muss, beim Öffnen der Dose sofort Wasser zieht. Daraus resultierend, wird das Gold mit einem

wachsenden Anteil an Wasser eingewogen, was zu kleinen Konzentrationsänderungen führen könnte.

Grafisch kann die Größenverteilung der NP dargestellt werden:

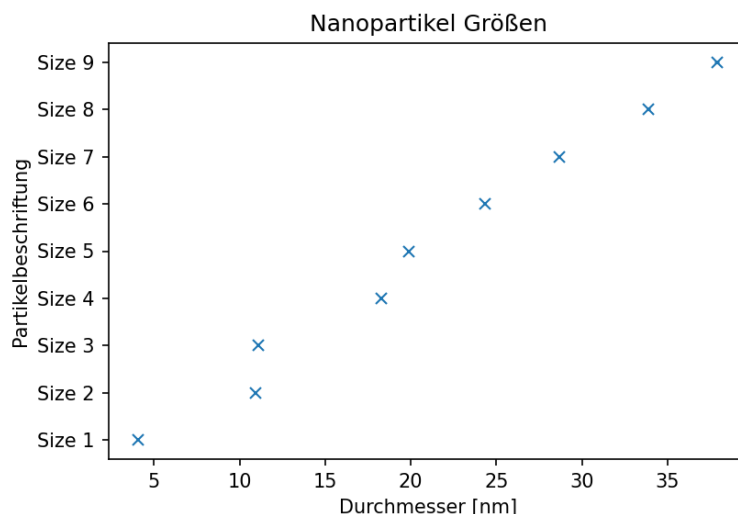


Abbildung 11: Größenverteilung der Nanopartikel, ermittelt durch das TEM-Bildverfahren und ImageJ. Zu sehen ist dass Größe 2 und 3 vermutlich doppelt gemessen wurden.

An der Abb.11 kann die Größenverteilung gut erkennbar nachvollzogen werden. Zu sehen ist, dass Größe 2 und 3 beinahe identisch groß sind. Es liegt die Vermutung nahe, dass eine der beiden Größen versehentlich zweimal gemessen wurde, anstelle der Messung zweier verschiedener Größen oder die Küvetten mit den entsprechenden Partikeln wurden falsch beschriftet. Für die Auswertung der Größe 2 wurde nicht der hier aufgeführte Durchmesser von 10,94 nm verwendet, sondern 8,61 nm, orientiert an dem Durchmesser von Mareike [29].

4.1.4 Allgemeine Vorbereitung der Partikel

Um die Vergleichbarkeit der Experimente in Kapitel 5 zur Reduktion von Ferricyanid sicherzustellen, werden die Goldnanopartikel alle auf eine optische Dichte (OD) von 1.2 eingestellt. Das stellt sicher, dass die Konzentration gleichbleibend ist. Die Vergleichbarkeit ist somit durch das Einstellen der OD gegeben, da Streuung an Nanopartikeln (und der erzeugten Produkte) für Partikel <25 nm vernachlässigt werden kann. Dominieren tun diese Streuaspekte erst ab etwa 100 nm.

Anschließend werden der Goldlösung Reduktionsmittel und Ferricyanid nach dem Vorbild von Kim et al. [27, 29] beigegeben. Für eine gute Vergleichbarkeit wurde streng darauf geachtet, in möglichst gleichen Zeitabständen zu messen. Daher wurden der Goldlösung innerhalb von 3,75-4 Minuten Ferricyanid und Ethanol (bzw. Wasser) hinzugegeben:

1,5 ml AuNPs_{PVP_{coated}} + 0,5 ml Fe[III](CN)₆ (3 mM) + 262 μ l destilliertes Wasser/Ethanol

Das hier zugefügte Ethanol bzw. Wasser dient als Reduktionsmittel. Während des Messprozesses (Abschnitt 5) werden Elektronen durch photocatalytische Prozesse von dem Goldpartikel auf das Ferricyanid K₃Fe[III](CN)₆ übertragen, so dass sich Ferrocyanid K₃Fe[II](CN)₆ bildet. Das Reduktionsmittel füllt die dadurch entstandenen Löcher in den Goldpartikeln wieder mit Elektronen auf.

Anschließend wird die Gold-Mischlösung mit Hilfe einer Spritze in eine sauerstofffreie UV-durchlässige Küvette gegeben. Dort wird die Mischlösung für 30 Minuten ($\pm$ 15 Sekunden) mit Stickstoff versetzt. Der Stickstoff sorgt dafür, dass der in der Lösung enthaltene Sauerstoff mithilfe einer Kanüle herausgelöst wird. Denn Sauerstoff ist ein gutes Oxidationsmittel (nimmt gerne Elektronen auf) und würde das Ergebnis verfälschen. Der Gesamtprozess von Mischen und das Versetzen mit Stickstoff dauert schließlich $34 \pm 0,5$ Minuten.

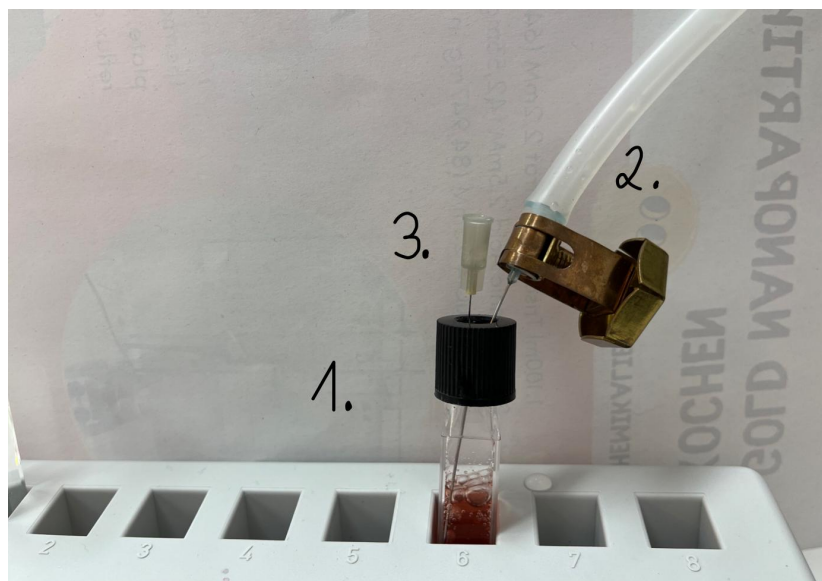


Abbildung 12: Küvette (1.) die mit Stickstoff (2.) versetzt wird. Der Stickstoff wird über einen Schlauch aus einer Leitung zugeführt. Die Kanüle (3.) sorgt dafür, dass der Sauerstoff aus der Küvette entweichen kann.

Wichtig bei diesem Prozess ist, dass ein Rührfisch schon vor dem Mischprozess in die Küvette gegeben wird. Denn sobald die Lösung mit Stickstoff versetzt wird, darf die Küvette nicht mehr geöffnet werden. Die Verwendung des Rührfisches ist nötig, damit neue Ethanolmoleküle, welche noch nicht oxidiert sind, an die Goldpartikel gelangen können, um den Elektronen-Übertragungsprozess von Ethanol zu Gold sicherstellen zu können. Allgemein befindet sich vergleichsweise genügend Ethanol an der Goldoberfläche, um zu oxidieren, weshalb der Elektronenübertrag von Gold zu Ferrocyanid nicht gefährdet wird, da der letztere Prozess selten stattfindet.

Zusätzlich sorgt der Rührfisch für eine gleichmäßige Temperaturverteilung während des photoinduzierten Messprozesses.

Nach der 30-minütigen Zugabe von Stickstoff beginnt der eigentliche Messprozess. Ab dem Zeitpunkt des ersten Kontakts von Gold mit $\text{K}_3\text{Fe}[\text{III}](\text{CN})_6$ oder Ethanol, bis zum Zeitpunkt, zu welchem die Messung startet, vergehen 35 ± 0.5 Minuten.

4.2 Messung der Reaktionskinetik

In Abbildung 13 ist der allgemeine Aufbau für die Messung der Reaktionskinetik dargestellt. Das erste Bauteil (1) ist der Laser, der aber nicht in allen Messreihen benötigt wird. Er hat eine Wellenlänge von 532 nm, da in diesem Bereich die Plasmonenresonanz liegt [33]. Praktischerweise befindet sich die maximale Sonneneinstrahlung, die auf der Erdoberfläche ankommt, ebenfalls im grünen Wellenlängenbereich [36, 37]. Daher eignet sich der Wellenbereich hervorragend für die zukünftige Umsetzung der künstlichen Photosynthese.

Das Laserlicht passiert zwei Spiegel, welche den Strahlengang auf 1 cm Durchmesser auf die sich im Spektrometer befindende Küvette fokussieren. Damit dies möglich ist, wurde die Seitenwand des Spektrometers entfernt.

Das Laserlicht durchdringt die in der Küvette befindliche Probe und trifft dahinter auf einen Laserblock. Das Spektrometerlicht (350-800 nm) trifft seitlich auf die Küvette. Damit das Streulicht durch den Laser nicht das Spektrum beeinflusst, befindet sich vor dem Messsensor ein 532 nm Glasfilter.

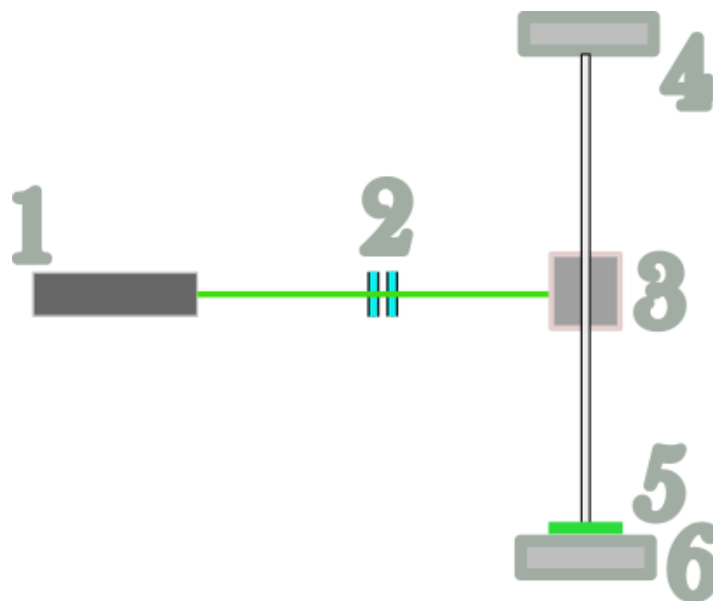


Abbildung 13: Allgemeiner Aufbau, wahlweise mit oder ohne den Laser (1) mit einer Bestrahlungswellenlänge von 532 nm. (2) stellt das Keplerteleskop dar, welches den Laserstrahl auf 1cm Durchmesser auf die Küvette (3) richtet. Diese wird seitlich mit weißlich (300-800 nm) aus einem Spektrometer (4) beleuchtet. Um Streulicht durch das Laserlicht auf dem Spektrometerdetektor (6) zu vermeiden befindet sich vor dem Spektrometersensor ein Filter von 532 nm (5).

Bei allen Messungen wurde 90 Minuten lang jede Minute ein Spektrum aufgenommen.

4.3 Laserintensitäten

In der Arbeit werden verschiedene Laserintensitäten verwendet, was eine Variation der auf die NP eintreffenden Photonenzahl mit sich bringt. Um das schließlich mit den hier erzielten Ergebnissen in einen Kontext bringen zu können, wird dies in diesem Kapitel dargestellt.

Zunächst lässt sich die allgemeine Energie eines Photons wie folgt berechnen: [21] [15]:

$$E_{Ph} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (19)$$

mit h als Plancksches Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge des Lasers. Für die in der Arbeit verwendete Wellenlänge von 532 nm ergibt sich damit eine Energie von $3,734 \cdot 10^{-19}$ J/Photon.

Die Leistung kann dargestellt und umgerechnet werden, denn $1 \text{ W} = 1 \text{ Js}^{-1}$ [38]:

$$P_{gesamt} = 1W = 1 \frac{J}{s} \quad (20)$$

bzw. 0,25 J/s oder 1,5 J/s für die verschiedenen Leistungsmessungen dieser Arbeit. Anhand dessen kann nun die Anzahl der Photonen/Sekunde berechnet werden:

$$Anzahl_{Photonen} = P_{gesamt} \cdot \frac{1Photon}{E_{Ph}} \quad (21)$$

Für 1 Watt ergeben sich dabei $2,678 \cdot 10^{18}$ Photonen/Sekunde.

Die Laserintensität kann nun in Zusammenhang mit der Spotgröße (hier $1 \text{ cm}^2 = A$) gebracht werden [38]:

$$I = \frac{P_{gesamt}}{A} \quad (22)$$

Für 1 Watt ergibt sich dabei eine Laserintensität von 10000 W/m^2 (1 W/cm^2).

4.4 UV/VIS Spektroskopie

In dieser Arbeit werden die aufgenommenen Absorptionsspektren für die weitere Untersuchung der Ergebnisse mittels UV/VIS-Spektroskopie aufgenommen. UV/VIS-Spektroskopie ist ein Spektroskopieverfahren, welches den ultravioletten (UV) und den visuellen (VIS) Bereich der elektromagnetischen Wellen von Licht nutzt. Genauer spricht dieses Spektroskopieverfahren einen Bereich von 200-800 nm an. Eine Absorption kann erfolgen, wenn die Moleküle bei Anregung ihr Dipolmoment verändern. Im Allgemeinen sind Metalle im sichtbaren Bereich stark lichtbrechend, sodass sich elektromagnetische Wellen kaum ausbreiten können. Nanomaterialien aus Edelmetallen (z.B. Gold) weisen aufgrund von hohen Interbandübergängen starke Absorptionseigenschaften im UV-Bereich auf. Die Energie des UV/VIS-Wellenlängenbereiches ermöglicht damit eine Anregung von Valenzelektronen nahe des Fermi-niveaus, auf ein höheres Energieniveau [11, 39].

Das Prinzip der UV/VIS-Spektroskopie beruht auf der Messung der Extinktion nach dem Durchlaufen einer Probe. Diese beinhaltet die Gesamtheit der Schwächung des Lichts durch eine Probe. Demnach fasst die Extinktion die Absorption, Reflexion sowie

die Streuung in einem Begriff zusammen. Da im chemischen Kontext die Unterteilung der Extinktionsbeiträge oftmals keine Rolle spielt, wird diese im Folgenden betrachtet. Wichtig hervorzuheben ist, dass die Absorption und Absorbance nicht dasselbe benennen. Letzteres ist nämlich mit der Extinktion gleichzusetzen. In dieser Arbeit wird daher zwischen Extinktion, Absorption und Absorbance unterschieden. Der einzige Unterschied zwischen der Absorbance und der Extinktion besteht in der Basis des Logarithmus, ganz nach dem Vorbild des Lambert-Beerschen Gesetzes [10, 11]:

$$Ext_{\lambda} = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda}^* \cdot c \cdot d \quad (23)$$

$$Abs_{\lambda} = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (24)$$

Mit Ext_{λ} und Abs_{λ} als Extinktion und Absorbance der Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge λ . I_0 ist die Ursprungsintensität des einfallenden Strahls und I ist die Intensität nach dem Durchlaufen der Probe [%]. ϵ_{λ} und ϵ_{λ}^* sind der dekadische molare Extinktions- und der molare Extinktionsquerschnitt bei der Wellenlänge λ [$\frac{cm^2}{mol}$]. Genauer ist $\epsilon = \log_{10}(e)\epsilon^* \approx 0,434\epsilon^*$. c ist die Konzentration der Probe in [$\frac{mol}{l}$] und d ist die Dicke der Küvette [cm].

Mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes kann man im Umkehrschluss, also auch auf die Konzentration der Lösung schließen.

Für den Wirkungsquerschnitt kann die Reflexion zu der Streuung gefasst werden. Dieser ergibt sich aus den Beiträgen der Streuung und der Absorption:

$$\sigma = \sigma_{abs} + \sigma_{streu} \quad (25)$$

Berücksichtigt wird, dass sich diese Arbeit mit kleinen kugelförmigen Goldnanopartikeln beschäftigt, welche sehr leitfähig sind. Mit einer Dipol-Näherung und der Mie-Theorie lassen sich die Beiträge der Nanopartikel, die mit Licht interagieren, beschreiben. Die Polarisation α der Nanopartikel ergibt sich zu [10, 40]:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon_{Kugel} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{Kugel} + 2\epsilon_{med}} \quad (26)$$

mit $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m}$ als elektrische Feldkonstante, r ist der Radius der kugelförmigen Nanopartikel. Weiterhin ist ϵ_{Kugel} die Permittivität der Kugel und ϵ_{med} die Permittivität des Mediums.

Mit der Polarisation α können die Wirkungsquerschnitte von σ_{abs} und σ_{streu} ermittelt werden:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}[\alpha] \quad \& \quad \sigma_{streu} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0^2} |\alpha|^2 \quad (27)$$

wobei k der Wellenvektor ist, mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.
Eingesetzt ergibt das

$$\sigma_{abs} = 4\pi r^3 k \text{Im} \left[\frac{\epsilon_{Kugel} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{Kugel} + 2\epsilon_{med}} \right] \quad \& \quad \sigma_{streu} = \frac{8\pi k^4 r^6}{3} \left| \frac{\epsilon_{Kugel} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{Kugel} + 2\epsilon_{med}} \right|^2 \quad (28)$$

Die Anregung der Nanopartikel erfolgt bei $\lambda = 532$ nm und die beiden Permeabilitäten können mit $\epsilon_{Kugel} = 2-3i$ und $\epsilon_{med} = 1$ (bei Wasser) angenommen werden [10, 11].

4.5 Turnover Frequency

Da sich diese Arbeit mit der Umwandlung von Ferricyanid zu Ferrocyanid auseinandersetzt, sollte eine sinnvolle Bewertungsmethode gefunden werden. Um die Messungen in einen sinnvollen Kontext setzen zu können, eignen sich verschiedene Parameter, wie z.B. Anzahl der Umwandlungen, Effektivität der Umwandlungen etc. Die folgenden Kapitel *Turnover Frequency*, *Conversion* und *Quanteneffizienz* führen eine solche sinnvolle Bewertungsmethode ein.

Ein passender Bewertungsparameter ist die Turnover Frequency (Umsatzfrequenz, kurz: TOF), welche als Maßeinheit in der Katalyse dient. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Turnover Number (TON). Letzteres gibt die Zahl der Umwandlungen pro Katalysator (NP) zu einem bestimmten Zeitpunkt t an, während die TOF die Zahl der Umwandlungen pro Zeiteinheit und Katalysator betrachtet. Dh., wie viele vollständige Reaktionen in einem Zeitintervall stattfinden, in unserem Fall also, wie viel Ferricyanid in 90 Minuten zu Ferrocyanid umgewandelt wird. Damit beschreibt TOF sehr gut die intrinsische Aktivität eines Katalysators [41–46].

$$TOF = \frac{n_{product}}{n_{catalyst} \cdot t} = \frac{TON}{t} = \frac{N_{Av}}{S} \cdot \frac{dN_i}{dt} \quad (29)$$

Mit dN_i als differenzielle Konzentrationsänderung von i mit der Zeit, N_{Av} als die Avogadrozahl und S die Anzahl der aktiven Stellen.
bzw. in molaren Maßeinheiten

$$[TOF] = \frac{mol_{product}}{mol_{catalyst} \cdot s} \quad (30)$$

Das wiederum entspricht einer Reaktionsrate (k) pro Katalysator:

$$TOF = \frac{n_{produkt}}{n_{catalyst}} \cdot k \quad (31)$$

4.6 Conversion

Die Conversion, auf deutsch Umwandlung, gibt den Anteil an Reaktanden an, der umgewandelt wird. Bevor eine Reaktion stattfindet, hat man 100% Edukte. Nach einer Umwandlungsreaktion bei chemischen Prozessen wurde ein Teil dieser Edukte in Produkte umgewandelt. In dieser Arbeit ist Ferricyanid das Edukt und Ferrocaynid das Produkt.

Der anfallende Anteil der Produkte nennt man Conversion. Häufig werden bei chemischen Umwandlungen nicht nur gewünschte Produkte freigesetzt, sondern auch Nebenprodukte. Möchte man nur den Anteil der gewünschten Produkte betrachten, spricht man nicht mehr von Conversion, sondern von der Ausbeute.

Berechnen lässt sich die Conversion wie folgt:

$$conv = \frac{n_{reactant}(start) - n_{reactant}(end)}{n_{reactant}(start)} \quad (32)$$

4.7 Quanteneffizienz

Eine weitere Bewertungsmethode wird durch die Quanteneffizienz (QY) geboten. Diese bewertet die Effizienz eines Prozessablaufs und bezieht dabei die Anzahl an absorbierten Photonen mit ein.

Beleuchtet man eine Probe, so hat man eine gewisse Anzahl an Lichtquanten, die an dem Ereignis teilnehmen. Die QY gibt das Verhältnis zwischen einer Umwandlung und den dabei beteiligten Photonen an. Sie ist stets ≤ 1 und wird in innerer und äußerer QY unterschieden. Die äußere QY gibt die Anzahl der Umwandlungen pro eingestrahlttem Photon an [47–50]:

$$QY_{ext}(\lambda) = \frac{N_{produkt}}{N_{photon}(\lambda)} = \frac{k_{reactor}}{I} = \frac{TOF \cdot n_{NP}}{I} \quad (33)$$

Mit $n_{produkt}$ als Anzahl der Produktumwandlungen, n_{photon} als Anzahl der eingestrahltten Photonen. $k_{reactor}$ ist die Reaktionsrate und I die Intensität des Lasers. Bei TOF handelt es sich um die Turn-over-Frequency und n_{NP} ist die Nanopartikelanzahl.

Im Gegenzug gibt die interne QY das Verhältnis der Umwandlungen pro absorbiertem Photon an:

$$QY_{int}(\lambda) = \frac{n_{produkt}}{n_{NP} \cdot n_{abs.photon}} = \frac{k_{reactor}}{\alpha \cdot n_{NP} \cdot I} = \frac{TOF}{\alpha \cdot I} \quad (34)$$

α ist der Absorptionskoeffizient. Die Anzahl der absorbierten Photonen ergibt sich durch $\alpha \cdot I$.

5 Abhängigkeit der Ferricyanid Reduktion von der Größe der Goldnanopartikel

Ziel dieser Arbeit ist es, die Reduktion von Ferricyanid zu Ferrocyanid durch Elektronenübertragung von Gold-NP zu analysieren. Untersucht werden die möglichen Einflussparameter: Größe der Nanopartikel, Laserintensität und Reduktionsmittel.

Zur Beobachtung der Reaktion wird die Ferricyanidkonzentration mittels UV/VIS-Spektroskopie beschrieben. Dies garantiert die reine Darstellung der Konzentrationsabnahme des Ferricyanids. Dafür wird zunächst ein reines Absorptionsspektrum der NP aufgenommen, um den daraus erkennbaren Plasmonenanteil von den aufgenommenen Absorptionsspektren abziehen zu können.

Daraus lässt sich schließlich die Reaktionskinetik berechnen, was Aufschluss über die Effizienz der Elektronenübertragung auf das Ferricyanid ermöglicht.

In den folgenden Unterkapiteln werden nun die verschiedenen Messreihen dargestellt. Dabei wurden je nach Messung die Größen 1-7 oder 1-9 untersucht. Folgende Messreihen wurden durchgeführt:

1. 1 Watt Messung mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Wasser und Ethanol)
2. Messung mit Variation der Laserleistung. Die NP wurden mit 0,25 Watt, 1 Watt und 1,5 Watt Laserleistung bestrahlt.
3. Dunkelmessung mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Wasser und Ethanol)

Grundlage für die Auswahl der gewählten Parameter ist das Paper von Kim et al. [7]. Dort wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenthalpie abhängig von der Anregungswellenlänge und dem Verhältnis der einfallenden Laserleistung und der Stärke für die Elektronenübertragung ist. Um den Einfluss auf die Aktivierungsenthalpie zu untersuchen, wird im Folgenden die Laserleistung für eine Wellenlänge von 532 nm variiert bzw. werden auch Dunkelmessungen durchgeführt.

Auch variiert die Effektivität der Elektronenzufuhr von Lochfängern auf das Gold-NP. Daher wird auch dieser Einfluss auf die Effizienz der Elektronenübertragung auf das Ferricyanid weiter überprüft.

Die Auswertungen der Messreihen erfolgen für alle Messungen gleich, daher wird die Auswertungsmethodik nur für die erste Messreihe detailliert erläutert.

5.1 Bestimmung der Nanopartikel Konzentration

Um am Ende ein Ergebnis zu erhalten, welches eingeordnet werden kann, wird die Konzentration der NP in der Lösung bestimmt. Daraus resultierend lässt sich im späteren Verlauf die Turn-over-Frequency und die Quantenausbeute bestimmen.

Zu Beginn ist das angewendete Auswertungsverfahren für die Berechnung der Konzentration aller Messreihen das Gleiche. Nach der Herstellung der Nanopartikel wurden zunächst einmal ein Transmissionsspektrum gemessen, im Folgenden sind allerdings die

Absorptionsspektren aufgetragen.

Allgemein ist davon auszugehen, dass nicht alles, was nicht transmittiert wird, nicht automatisch absorbiert wird. Doch Aspekte wie Streuung spielen erst ab Größen oberhalb von 25 nm eine untergeordnete Rolle (eventuell streut dann sogar das erzeugte Produkt, also das Ferrocyanid). Eine größere Rolle spielt die Streuung sogar erst ab Größen von etwa 100 nm. Daher ist hier davon auszugehen, dass alles, was nicht transmittiert wurde, stattdessen absorbiert wurde. Das liegt daran, dass die Nanopartikel so viel kleiner sind als die Wellenlänge der Photonen. Die Absorbance (Extinktion mit 10ner Logarithmus) kann mithilfe des Lambertschen Gesetzes berechnet werden:

$$T = \frac{\Phi_{in}}{\Phi_{Trans}} \quad (35)$$

Mit Φ als Strahlungsleistung, die eingestrahlt wird bzw. transmittiert wird. Aus diesem Transmissionsspektrum berechnet sich nun die Absorbance:

$$A = \log_{10} \cdot T^{-1} \quad (36)$$

Das daraus resultierende Absorptionsspektrum ist in Abb. 14 zu sehen:

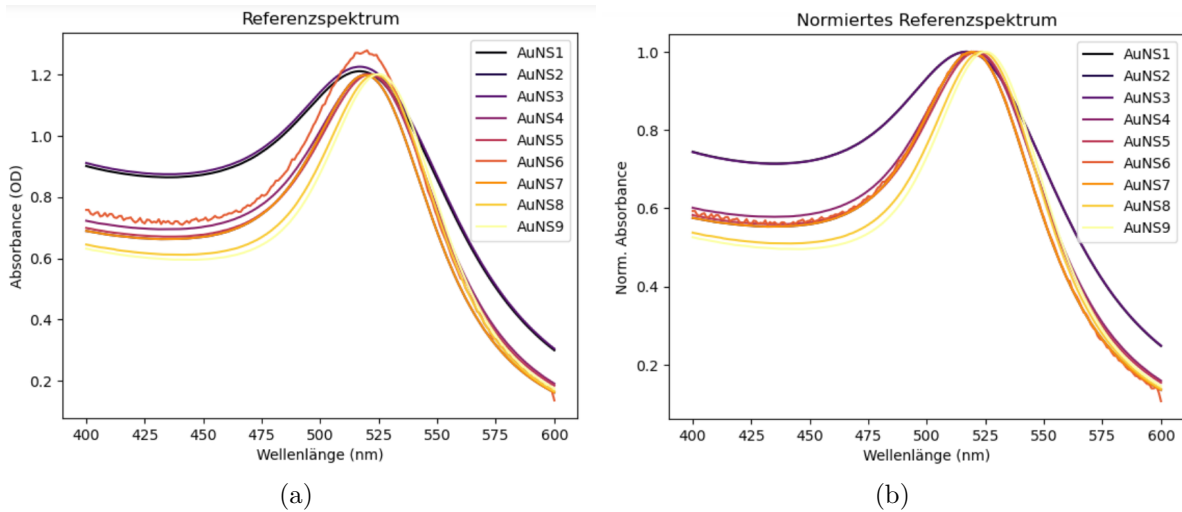


Abbildung 14: Absorbance unterschiedlich großer Nanopartikel für die Größen 1-9, nach der Wellenlänge aufgetragen. Zu sehen ist eine leichte Rotverschiebung Grund hierfür ist vermutlich das höhere Momente für größere Partikel eine Rolle spielen. Die rechte Grafik zeigt das gleiche Spektrum, normiert auf 1,0.

Zu sehen ist, dass sich die Resonanzwellenlänge für größere Partikel rot verschiebt. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die Fröhlichbedingung eine Dipolnäherung für ein einzelnes Dipolmoment berechnet. Es wird eine entscheidende Rolle spielen, dass die Elektronen für größer werdende Partikel nicht mehr komplett in Phase schwingen, deshalb werden die höheren Momente (z.B. Quadropol) wichtiger. Für größere Partikel verschiebt sich zusätzlich die Streuung, dies sollte hier allerdings nur eine minimale Rolle spielen [51].

Da die Größen der Partikel aus den TEM Bildern bekannt sind, lassen sich die Absorptionskoeffizienten bestimmen. Diese werden benötigt, um die Anzahl der NP N [absolute

Zahl], die Anzahl der absorbierten Photonen pro NP und schließlich die Konzentration c [mol/cm³] der NP in der Lösung zu berechnen.

Im folgenden Plot wird nun eine in der Arbeitsgruppe simulierte Abhängigkeit von σ_{abs} beim Plasmonenmaximum von der NP-Größe dargestellt, d.h., dass die Absorptionskoeffizienten wellenlängenabhängig sind. Es sind die theoretischen molaren Maxima der Absorptionsquerschnitte σ_{abs} von Kugeln in Wasser nach den Größen aufgetragen. Die Simulation beruht auf der Mie-Theorie wie in dem Kapitel für UV/VIS-Spektroskopie in Gleichung 28 erwähnt [40].

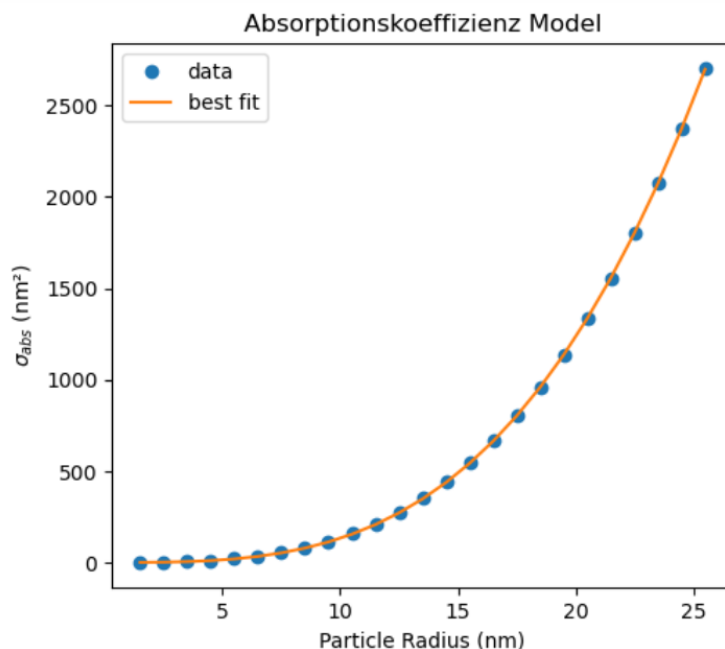


Abbildung 15: Theoretische Absorptionskoeffizienten die anhand einer Simulation dargestellt werden. Grund für die Zunahme für größere Partikel ist das expandierende Volumen, welches die Wahrscheinlichkeit einer Photonenabsorption erhöht. Ebenso wird der Absorptionskoeffizient durch die Anzahl der Goldatome pro NP beeinflusst. Damit ist der Absorptionsquerschnitt proportional zum Volumen.

Zu sehen ist, dass der Absorptionsquerschnitt σ_{abs} mit zunehmender Größe mit einem Polynom dritten Grades ansteigt, da dieser von r^3 abhängig ist (Glg. 28). Daraus folgt eine Volumenabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte.

Für Partikel ≤ 10 nm weicht die Skalierung aufgrund des zunehmenden Einflusses der Oberflächendämpfung von r^3 ab. Es ist damit zu rechnen, dass für Partikel ≥ 25 nm die Absorptionskoeffizienten nicht mehr mit einem Polynom dritten Grades ansteigen, sondern eine leichte Abschwächung des Anstiegs zu sehen wäre. Dies liegt an der zunehmenden Streuung, die dazu kommt.

Anhand der hier aufgetragenen Absorptionskoeffizienten lässt sich nun die Konzentration der NP und die Anzahl der Partikel in einer Lösung ausrechnen. Dafür wird das Lambertsche Gesetz verwendet:

$$c = \frac{-\log_{10}(\frac{I}{I_0})}{d \cdot \sigma_{abs}} = \frac{Abs_{\lambda}}{\sigma_{abs} \cdot 1cm} \quad (37)$$

mit der Konzentration c (mol/cm³), mit $I(d)$ als transmittierte Intensität, I_0 als Ursprungs-Intensität. σ_{abs} ist der Absorptionskoeffizient eines einzelnen Partikels und d ist die Dicke der Küvette (1 cm). Der 10er Logarithmus eignet sich gut, da sich bei einer ganzzahligen Veränderung der optischen Dichte, der Faktor um 10% ändert.

Multipliziert man das nun mit der Avogadro-Konstanten N_A [1/mol] so kommt man auf die Anzahl der Partikel N [NP/cm³]

$$N_{NP} = c \cdot N_A \quad (38)$$

Die Konzentrationen sind bei den jeweiligen Messungen aufgeführt.

5.2 Messung mit verschiedenen Reduktionsmitteln

Die ersten beiden Messreihen mit den Größen 1-9 bzw. 1-7 erfolgen mit den Reduktionsmitteln Ethanol und Wasser. Ziel ist es, nachvollziehen zu können, ob sich die Annahmen der Elektronenübertragungseffizienz durch die unterschiedlichen Potenziale von Wasser und Ethanol experimentell bestätigen lassen.

Die Laserleistung wird bei den beiden Messreihen auf 1 Watt eingestellt, wobei die Leistung vor jeder Messung mit dem Photometer gemessen wird. Die genauen Watt-Einstellungen befinden sich im Anhang in Tabelle 5.

5.2.1 1 Watt Messung mit Ethanol

Bei dieser Messreihe wurden die Größen 1-9 gemessen, wobei als Reduktionsmittel Ethanol gewählt wurde. Die Größe 1 wurde in den Ergebnissen nicht wiedergegeben, da versehentlich nur ein einzelnes Spektrum anstelle von 90 aufgenommen wurde. Damit kann kein zeitlicher Verlauf der Umwandlungsprozesse nachvollzogen werden.

Absorptionsspektren der Goldnanopartikellösung

Das Spektrum aus Abb.14 wird für die kommenden Spektren als Referenzspektrum verwendet. Es wird in den folgenden Absorptions-Spektren (z.B. für Abb.16) abgezogen, um die Reaktionsrate unverfälscht darstellen zu können. Dadurch kann die Abnahme des Ferricyanids gut nachvollziehbar betrachtet werden.

In der Grafik 16 sind nun die Absorptions-Spektren nach der Wellenlänge aufgetragen. Das Absorptionsspektrum der gesamten Lösung (blau) zeigt spektrale Charakteristiken von Plasmonen, AuNS (Gold), Reduktionsmittel (EtHO/H₂O), Ferricyanid und PVP. Allerdings befindet sich die Absorption von PVP, Ethanol und Wasser außerhalb des hier dargestellten Bereichs, daher beinhaltet diese Abbildung lediglich die Absorbance der Beiträge von Plasmonen, Ferricyanid und Gold. Auch das Ferrocyanid befindet sich außerhalb des dargestellten Wellenlängenbereichs bei etwa 240 nm. Da Wübbenhorst

[29] feststellen konnte, dass eine Abnahme des Ferricyanids nicht 1:1 zu einer Zunahme des Ferrocyanids führt, wäre es spannend gewesen, in einem zusätzlichen Spektrum die Zunahme des Ferrocyanids zu beobachten. Allerdings ist der eingebaute Filter nicht UV-transparent, weshalb diese Beobachtung nicht möglich war [29].

Das Plasmonenspektrum (orange) ist auf das Maximum der Plasmonenresonanz des Mischspektrums normiert. Aus dem angepassten Plasmonenspektrum wurde die NP-Konzentration berechnet. Dieses Vorgehen war nötig, da der Filter zum Blocken des Anregungslichts des Maximum der Plasmonenresonanz im Mischspektrum verdeckt. Zur Berechnung der Konzentration des Ferricyanids wurde dann das angepasste Plasmonenspektrum von dem Mischspektrum abgezogen. Übrig bleibt die reine Absorption des Ferricyanids. Aus den bekannten Absorptionskoeffizienten von Ferricyanid kann schließlich die Konzentration des Reaktanten bestimmt werden. Grundlage für die Absorbance waren die Daten, die auch in Grafik 14 dargestellt sind.

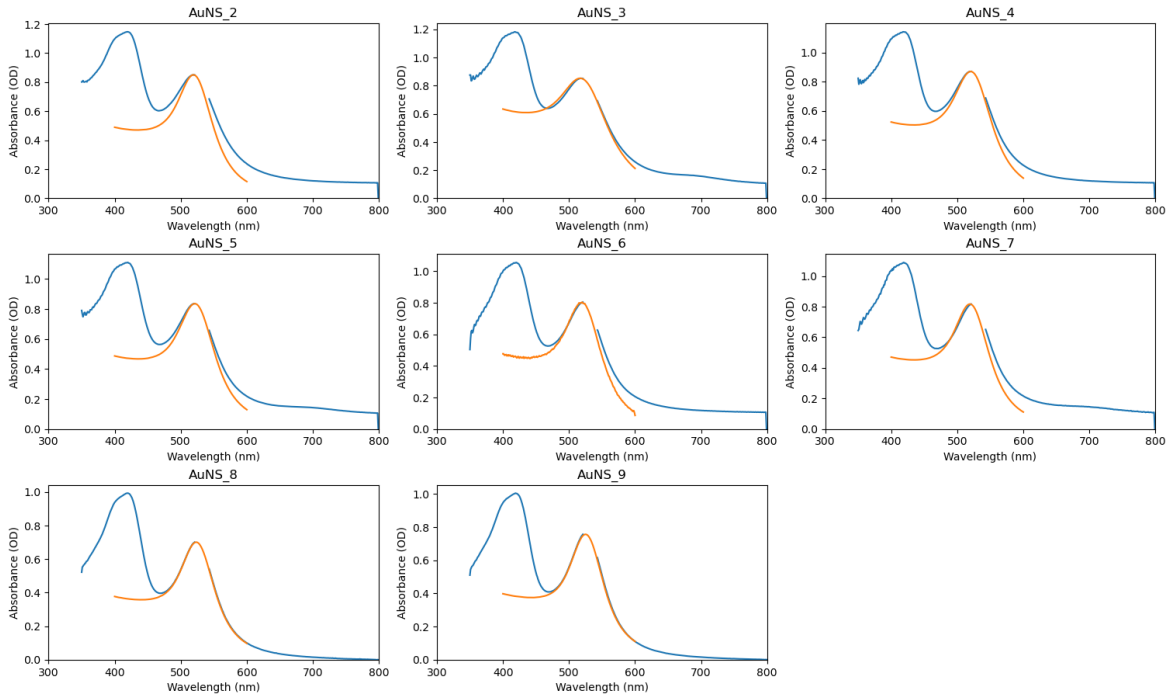


Abbildung 16: Ergebnis bei 1 W Leistung, mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt. Absorbance der gesamten Lösung (blau- Plasmonen+AuNS+Ferricyanid) und des reinen Plasmonenspektrums (orange) nach der Wellenlänge aufgetragen. Das Plasmonenspektrum wurde auf das Maximum der Plasmonenresonanz des Mischspektrums normiert. Aus diesem bereinigten Spektrum lässt sich schließlich die Konzentration der NP berechnen.

Die Anzahl der absorbierten Nanopartikel wurde nun wie in Formel 37 berechnet und in der Tabelle 2 dargestellt.

NP	Durchmesser	OD	NP Konzentration	Absorbierte Photonen
Number	[nm]		[μM]	[1/s]
2	8,61	0,850	0,0179	$6,016 \cdot 10^4$
3	11,07	0,852	0,0078	$1,431 \cdot 10^5$
4	18,26	0,870	0,0015	$7,489 \cdot 10^5$
5	19,86	0,835	0,0011	$9,951 \cdot 10^5$
6	24,32	0,804	0,0005	$1,873 \cdot 10^6$
7	28,65	0,816	0,0003	$3,219 \cdot 10^6$
8	33,89	0,700	0,0002	$5,933 \cdot 10^6$
9	37,88	0,757	0,0001	$8,727 \cdot 10^6$

Tabelle 2: Ergebnis bei 1 W Leistung, mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt.

Wie zu sehen ist, wurde zusätzlich die Anzahl der absorbierten Photonen pro NP berechnet. Diese werden benötigt, um im späteren Verlauf die Quanteneffizienzen zu berechnen:

$$\frac{\alpha_\lambda}{N_{NP}} = I_0 \cdot \alpha_\lambda = \frac{I_0}{A_{beam}} \cdot \sigma_{NP} \quad (39)$$

mit A_{beam} als Flächengröße des Laserstrahls, welcher auf die Küvette auftrifft (ca. 1 cm).

Alternativ lassen sich die Anzahl der absorbierten Photonen pro NP auch die simulierten Absorptionskoeffizienten σ_{abs} und der Laserintensität berechnen. Die Anzahl an absorbierten Photonen und die NP-Konzentration sind in Abbildung 17 dargestellt.

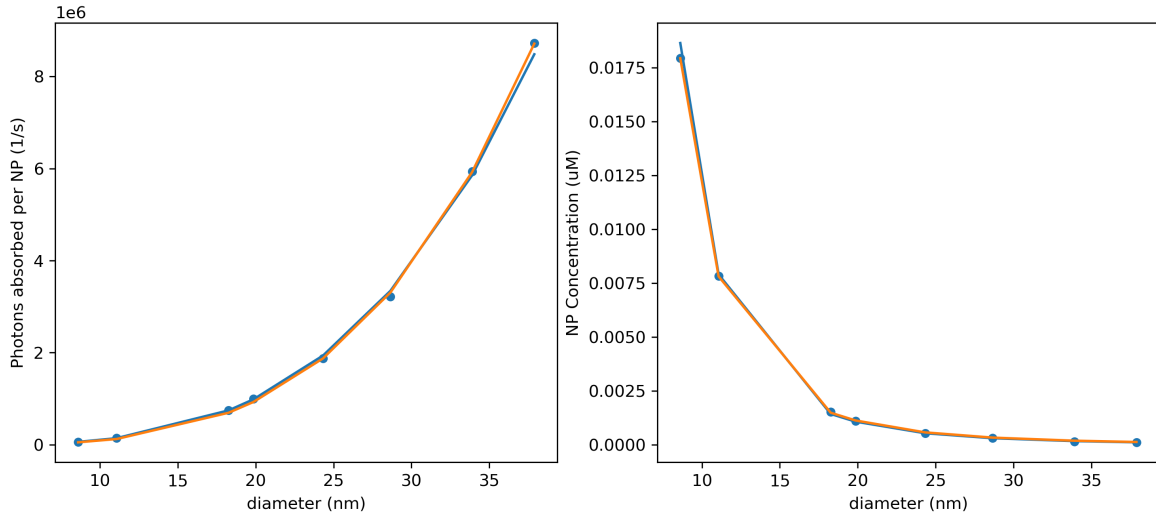


Abbildung 17: Ergebnis bei 1 W Leistung, mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt. **Linke Grafik:** Zu sehen ist die Anzahl der absorbierten Photonen pro NP und Zeit für die verschiedenen Größen. Diese nimmt mit zunehmendem Durchmesser zu, da die Wahrscheinlichkeit ein Photon zu absorbieren, für Partikel mit größeren Raumvolumen zunimmt.

Rechte Grafik: Die Nanopartikelkonzentration (in μM) nimmt für größere Nanopartikel ab, da die Lösungen immer die gleiche Menge an Gold beinhalten, diese sich aber auf größere NP verteilen.

Es lässt sich beobachten, dass die größeren Partikel mehr Photonen absorbieren. Dies war zu erwarten, schließlich kann ein größeres Volumen mehr Photonen abfangen, womit auch die Chance auf eine Absorption ansteigt. Gegenteilig verhält es sich mit der Nanopartikelkonzentration. Da die Lösung stets die gleiche Menge an Gold beinhaltet, ist es eine logische Schlussfolgerung, dass die Konzentration abnimmt, wenn die Partikel größer werden.

Um die Abnahme des Ferricyanids nachvollziehen zu können, muss das Plasmonenabsorptionsspektrum aus Bild 14 von der Goldnanolösung abgezogen werden:

$$Spektrum_{Fe^{3+}} = Spektrum_{gesamt} - \frac{Absorbancepeak_{gesamt}}{Absorbancepeak_{Plasmon}} \cdot Absorbancepeak_{Plasmon} \quad (40)$$

Hierbei ist der Absorbancepeak die Differenz zwischen der maximalen Absorbance und der Absorbance bei 800 nm, da in diesem Wellenbereich keine Reaktion zwischen der Lösung und dem Licht stattfindet. Das Absorptionsspektrum von Fe^{3+} beginnt bei 465 nm [29].

Nach Abzug des Plasmonenpeaks kann nun in der folgenden Grafik 18 die Ferricyanidkonzentration als Absorbance beobachtet werden:

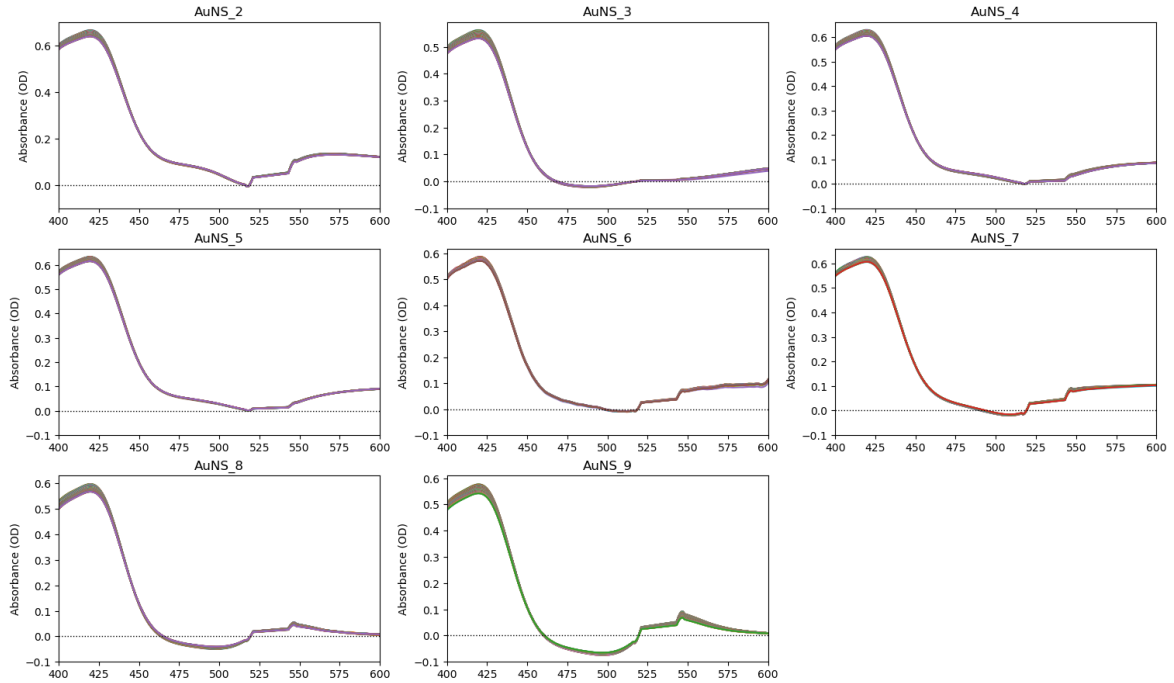


Abbildung 18: Ergebnis bei 1 W Leistung, mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt. Hier ist das Absorptionsspektrum nach Abzug des Plasmonenpeaks nach der Wellenlänge aufgetragen. Zu sehen ist eine Konzentrationsabnahme von dem Ferricyanid.

Zu sehen ist, dass die Absorbance von Ferricyanid abnimmt. Das Maximum der Absorbancekurve liegt bei rund 0,6 und ist damit wesentlich niedriger als die ursprüngliche OD (1,2 mit LSPR; ca. 0,8 nach Abzug der LSPR). Sie ist hier proportional zu der

Konzentration des Ferricyanid. An der Abnahme der Absorbance lässt sich die Reaktionskinetik berechnen. Dazu betrachtet man die zeitliche Anregung des Maximums des Absorbance-Peaks bei 419 nm (Abb.18). Die absolute Konzentration kann nun aus der gemessenen Absorbance mit Hilfe der Absorptionskoeffizienten von Ferricyanid bei $\lambda = 419\text{nm}$ berechnet werden. In der linken Grafik 19 wird nun dargestellt, wie die Konzentration von Ferricyanid bei $419\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ mit der Zeit abnimmt [29].

In der rechten Grafik 19.2 sieht man nun die Abnahme der Ferricyanidkonzentration. Genauer gesagt, gibt die Conversion den Anteil der Reaktanden an, die umgewandelt werden.

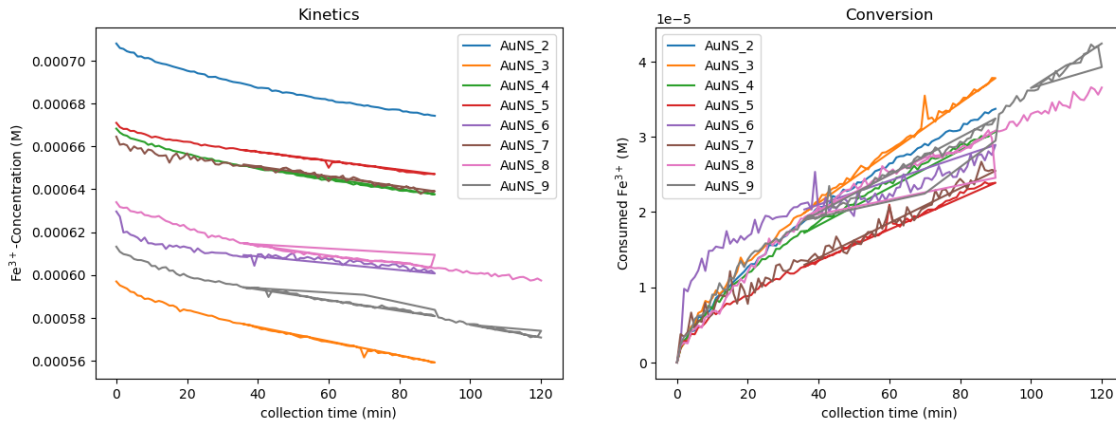


Abbildung 19: Ergebnis bei 1 W Leistung, mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt. Verlauf der Kinetik und Umwandlung von Ferricyanid zu Ferrocyanid. Zunächst lässt sich bei allen Größen ein exponentieller Abfall der Kinetik beobachten, bevor diese linear verläuft. Der exponentielle Anteil lässt sich durch das Aufladen der NP während des Mischprozesses im Dunkeln erklären. Der lineare Anteil beschreibt die Reduktion durch Licht. Die Umwandlung ist das Gegenstück zur Kinetik und beschreibt, wie die Konzentration des Ferricyanids mit der Zeit abnimmt.

Zusehen ist bei allen Größen zunächst ein kurzer steiler Abfall der Konzentration von Ferricyanid. Anschließend sinkt die Konzentration linear mit der Zeit ab. Dieser exponentielle Abfall ist bisher schwer zu verstehen, er könnte allerdings darauf hindeuten, dass sich das NP bereits vor der Messung aufgeladen hat, da das Gold während des Mischprozesses ($35 \pm 0,5$ Minuten) bereits mit dem Ethanol in Kontakt stand. Das Ethanol gibt gerne die Elektronen ab, das NP lädt sich auf. Das Redoxpotential von Ethanol ist größer als das von dem Fermineveau von Gold, was dazu führt, dass sich die Elektronen oberhalb des ursprünglichen Fermineveaus ansammeln. Denn wie auch bei zwei Metallen, welche man aneinander packt, gleichen sich die Energieniveaus an, indem die Elektronen von dem höheren Energieniveau zu dem niedrigeren Niveau fließen. Dadurch wird das Fermilevel angehoben, während sich gleichzeitig die Aktivierungsenergie zum Übertragen von Elektronen auf das Ferricyanid herab senkt. Wird nun der Laser auf die Probe gerichtet, ist davon auszugehen, dass die Elektronen, die das Nanopartikel zusätzlich aufgeladen haben, das NP verlassen und auf das Ferricyanid übertragen werden. Das würde den exponentiellen Konzentrationsabfall erklären. Dadurch würde sich das Fermilevel in dem NP wieder herabsenken, allerdings wird es vermutlich höher bleiben als im Ursprungszustand.

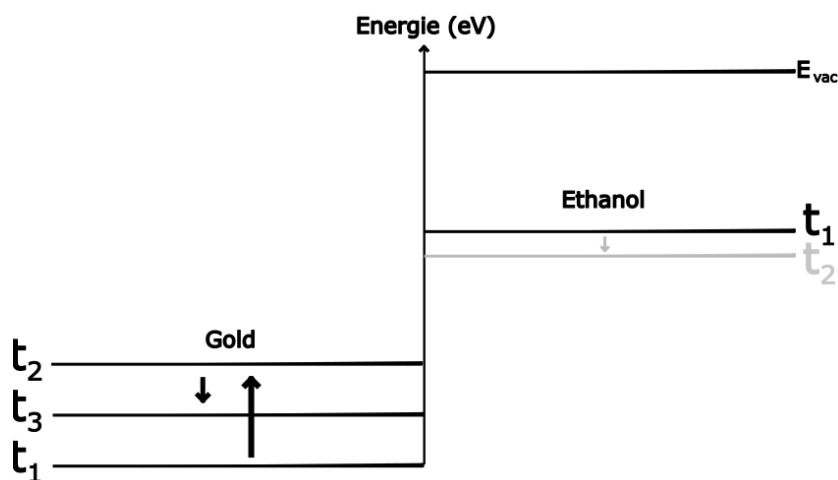


Abbildung 20: Vermuteter zeitlicher Verlauf der Energieniveaus von Gold und Ethanol. t_1 ist der Zeitpunkt, bevor das NP sich auflädt, während t_2 den Zeitpunkt darstellt, in welchem der NP sich während des Mischprozesses auflädt. Schließlich entlädt sich das NP zur Zeit t_3 wieder, wodurch das Fermi-niveau von Gold sich wieder herabsenkt. Das chemische Potential von Ethanol ändert sich wenn überhaupt nur minimal und auch nur lokal. Denn in der Lösung befindet sich einerseits sehr viel Ethanol, zum Anderen wird durch das Rührfischchen sichergestellt, dass sich das Ethanol gut durchmischt.

Der lineare Anteil stellt schließlich den Elektronenübertrag durch Licht dar, Stichwort Nanopartikel als Kondensator. Durch den Energiegewinn, der durch das Licht zustande kommt, werden Elektronen von dem Gold auf das Ferricyanid übertragen. Das Ethanol liefert schließlich Elektronen, welche die frisch entstandenen Löcher wieder befüllen. Während vor Beginn der Messung kein Abfließen der Elektronen von dem NP auf das Ferricyanid möglich war, ist dies bei Einstrahlung von Licht möglich. Weiterhin ist in der Abbildung 19 zu sehen, dass der Konzentrationsverlauf zwischen den Größen variiert. Dies unterstützt die Aussage der Bachelorarbeit von Wübbenhorst [29], dass verschiedene Größen unterschiedlich effektiv Elektronen auf das Ferricyanid übertragen. Es gibt verschiedene Theorien, die sich mit der Frage beschäftigen, ob die Differenz zwischen den verschiedenen Größen aus der Aufnahme oder Abgabe der Elektronen resultiert. Dies würde an dieser Stelle jedoch den Rahmen sprengen.

Um den Konzentrationsverlauf deutlicher erkennen zu können, wurden die Kurven im Folgenden in einzelnen Graphen aufgetragen und linear angefitet (in mol/s), wie in Abb. 21 zu sehen.

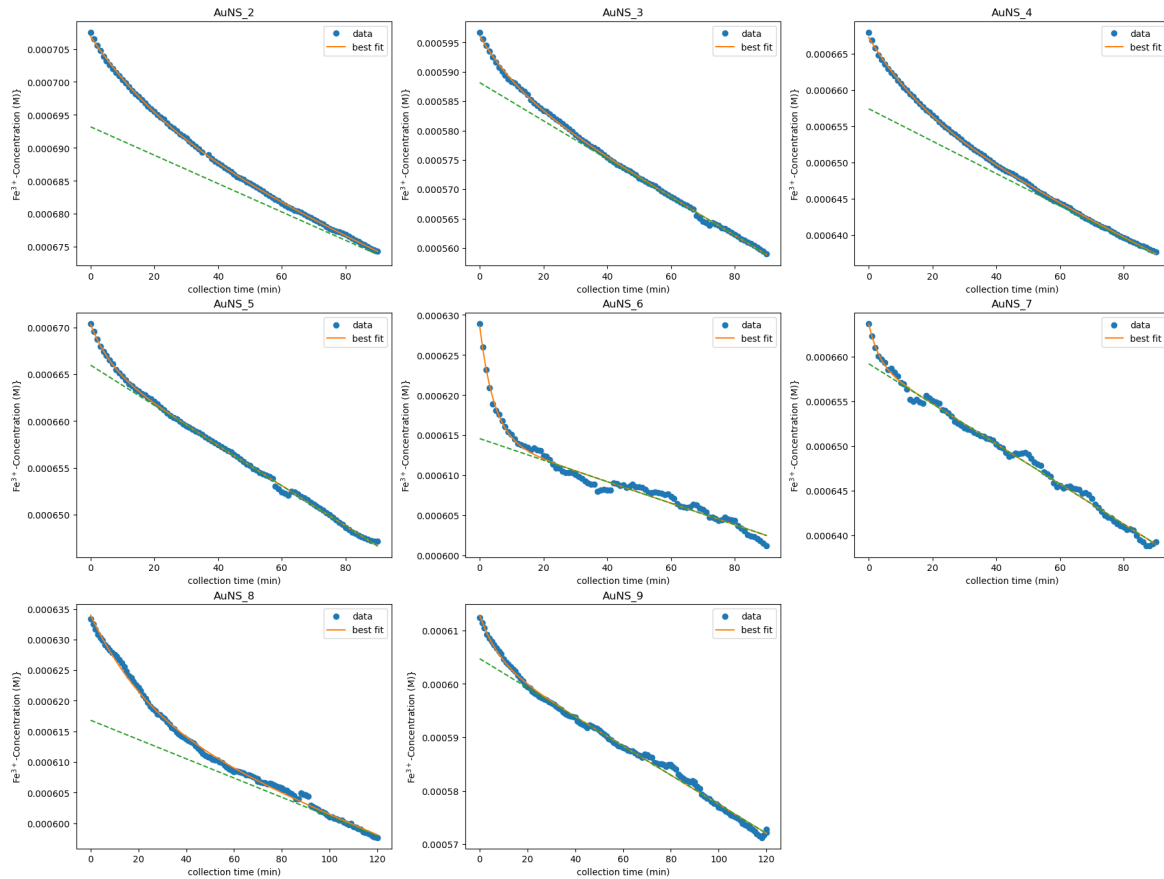


Abbildung 21: Ergebnis bei 1 W Leistung (532 nm), mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt. Zu sehen ist die exponentielle Abnahme des Ferricyanids, bevor diese schließlich linear verläuft. Dies deutet darauf hin dass sich das NP bereits vor der Messung negativ aufgeladen hat.

Noch viel deutlicher als in der Abb. 19, lässt sich auch hier ein exponentieller Verlauf erkennen, welcher auch auf das Aufladen der Partikel zurückzuführen ist. Danach verläuft die Konzentrationsabnahme des Ferricyanids linear.

Wie man sehen kann, variiert der exponentielle Anteil des Konzentrationsabfalls für die verschiedenen Größen. Sowohl die zeitlichen Verläufe als auch die Größenordnung der Konzentrationsabnahmen sind unterschiedlich. Dennoch lassen sich keine eindeutigen Rückschlüsse auf einen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und dem Verlauf des exponentiellen Bereichs erkennen, was zeigt, dass dieser Prozess noch nicht ganz verstanden wurde und von noch unbekannten Faktoren abhängt.

Turnover Frequency und Quanteneffizienz

Um schließlich eine anschauliche Darstellung der Effizienz der Elektronenübertragung zu bekommen, wurde im Folgenden die Turn-over-Frequency und die Quanteneffizienz berechnet. Diese lässt sich aus der Anzahl der absorbierten Photonen, wie oben bereits erfolgt, berechnen.

Die TOF (Reaktion pro Oberflächengröße pro Sekunde), TOF_{NP} (Reaktion pro NP pro

Sekunde) und die QY ergeben sich folgendermaßen:

$$TOF = \frac{r_{Fe}}{[NP] \cdot A_{NP}} \quad (41)$$

Mit A_{NP} als Absorbance der Nanopartikel, $[NP]$ als Anzahl der NP und r_{Fe} als Radius der Ferricyanidpartikel. bzw.:

$$TOF_{NP} = A_{NP} \cdot TOF = \frac{r_{Fe}}{[NP]} \quad (42)$$

QY ergibt sich dann mit

$$QY = \frac{r_{Fe}}{\Phi_{abs}} = \frac{TOF_{NP}}{\Phi_{abs,NP}} \quad (43)$$

mit Φ_{abs} als Anzahl der absorbierten Photonen.

Daraus ergeben sich folgende Werte:

NP	TOF_{Fe}	QY_{Fe}	TOF_{init}	QY_{init}
Number	$[(1/sec.)/NP]$	$[\%]$	$[(1/sec.)/NP]$	$[\%]$
2	0,199	0,000003	$1,239 \cdot 10^8$	2060,03
3	0,693	0,000005	$5,842 \cdot 10^8$	4081,81
4	2,439	0,000003	$2,05 \cdot 10^9$	2740,72
5	3,235	0,000003	$8,064 \cdot 10^9$	8103,27
6	4,104	0,000002	$2,441 \cdot 10^{10}$	13030,63
7	11,618	0,000004	$5,661 \cdot 10^{10}$	17585,96
8	16,554	0,000003	$1,479 \cdot 10^{10}$	2492,59
9	38,350	0,000004	$6,225 \cdot 10^{10}$	7133,16

Tabelle 3: Ergebnis bei 1 W Leistung, mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt. TOF und QY des linearen Bereichs auf Abb. 21. Genauer, TOF der Umwandlung von Ferricyanid Reaktanten pro Nanopartikel pro Zeit. Ebenfalls aufgelistet ist die Quanteneffizienz welche die Reaktion pro absorbierten Photon in Prozent darstellt.

In einem Diagramm lassen sich die TOF_{NP} und die QY dann wie folgt darstellen:

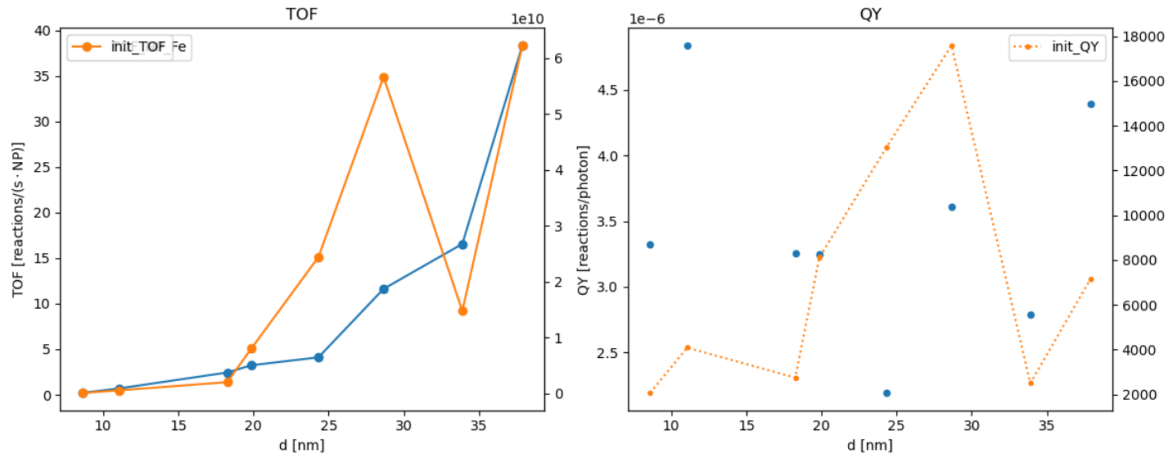


Abbildung 22: Ergebnis bei 1 W Leistung (532 nm), mit Ethanol als Reduktionsmittel. Größe 1 wurde nicht mit aufgeführt.

Linke Grafik: Aufgetragen hier, die Umwandlungen pro NP·t des linearen (blau- NP_{Fe}) und des exponentiellen (orange - init) Bereichs, aus dem Konzentrationsverlauf (Abb.21). Die linke Y-Achse ist für den linearen Anteil zugehörig, während die rechte Y-Achse für den orangenen Anteil zugehörig ist. Wenig verwunderlich ist, dass für den linearen Anteil die Anzahl der Umwandlungen für größere Partikel zu nimmt, da auch mehr Photonen absorbiert werden und damit auch die Wahrscheinlichkeit für eine Umwandlung steigt. **Rechte Grafik:** gezeigt sind die Umwandlungen/absorbierten Photons für den linearen (blau) und den exponentiellen (orange) Anteil der Konzentrationsänderung (Abb.21). Betrachtet man den Verlauf des linearen Anteils, so lässt sich darauf schließen dass die Rate nur von der Anzahl der Photonen abhängig ist.

Betrachtet man noch einmal die Abb. 21 so lässt sich feststellen, dass sich die Daten für die Größe 8 etwas von den anderen Daten unterscheiden. Dies könnte durch den unsauberen Fit des linearen Bereichs der Messung in Abb.21 zustande gekommen sein.

TOF: Gezeigt ist die Anzahl der Umwandlungen pro NP·t des linearen (blau) und des exponentiellen (orange) Anteils der Ferricyanid-Konzentration aus Abb.21. Allgemein ist es plausibel, dass die Anzahl der Umwandlungen für größere NP des linearen Bereichs ansteigt, da ein höherer Absorptionsquerschnitt die Zahl der absorbierten Photonen und somit auch der Ladungsträger erhöht (siehe Abb.15). Allerdings spricht das auch dafür, dass die Rate lediglich von der Anzahl an absorbierten Photonen und nicht von der Größe (NP) an sich abhängig ist. Die schlechte Datenqualität von Größe 8 könnte den Ausreißer der TOF dieses Partikels bei 35 nm erklären. Bei einer Anpassung des Fits sollte der TOF des linearen und des exponentiellen Bereichs nach oben wandern.

Weiterhin erinnert der Verlauf dieser Kurve ebenfalls sehr stark an den Kurvenverlauf der absorbierten Photonen pro NP (1/s) aus Abb.17.

Die Theorie von Kim et al. [7] besagt, dass der Anstieg für die Partikel für 13 nm die Übertragung eines ersten Elektrons von Gold auf das Ferricyanid darstellt. Für größere Partikel findet laut der Theorie ein zweiter Elektronenübertrag statt, welcher hier anhand der zweiten Steigung zu sehen sein soll. Ob diese Theorie stimmt, konnte durch unsere Beobachtung nicht genauer widerlegt bzw. bestätigt werden.

Die TOF des exponentiellen Anteils ist hier 9 Größenordnungen größer als die des linearen Bereichs. Dies kann übereinstimmend mit der Theorie, dass sich die Partikel vor der Lichtanregung aufladen, betrachtet werden. **QY:** Auch hier ist die Quanteneffizienz auf den linearen (blau) bzw. exponentiellen (orange) Anteil der Konzentrationsänderung von Ferricyanid (Abb. 21) bezogen. Für die QY des linearen Bereichs lässt sich kein

eindeutiger Trend erkennen und ist entgegen der Erwartungen. Aufgrund vorheriger Messungen war die bisherige Annahme, dass die QY bis Größe 5 abfällt, bevor diese wieder zunimmt. Dies ließ sich hier aber nicht reproduzieren. Da sich die QY aus der TOF und dem Absorptionskoeffizienten ergibt, scheint es schwierig zu sein, eindeutige Messungen mit Ethanol aufnehmen zu können.

Der exponentielle Bereich der QY ist hier ebenfalls 5 Größenordnungen höher als der lineare Bereich. Hinzu kommt, dass die QY weit über 1 liegt. Für eine QY von 1 würde pro absorbiertem Photon eine Reaktion mit dem Elektron stattfinden. Da hier allerdings vermutlich die Partikel im Voraus im Dunkeln während des Mischens aufgeladen worden sind, ist die QY höher als 1 (und für den linearen Bereich deutlich darunter).

Zusammenfassend: Die Reaktionsrate ist unter Umständen gar nicht größenabhängig, sondern vielmehr von der Anzahl der absorbierten Photonen, welche wiederum größenabhängig ist.

5.2.2 1 Watt Messung mit Wasser

Nach der Messreihe mit Ethanol als Reduktionsmittel, folgt eine Messreihe mit Wasser anstelle von Ethanol. In dieser Messreihe wurden allerdings nur die Größen 1-7 gemessen. Außerdem wurde Größe zwei bei der Auswertung nicht mit berücksichtigt, da versehentlich nur ein einzelnes Spektrum anstelle von 90 aufgenommen wurde. Hinzu kommt, dass diese Größe einen anderen spektralen Verlauf aufgezeigt hat.

Dargestellt wird hier nur die TOF und die QY, alle weiteren Grafiken für die Herleitung der beiden Parameter sind im Anhang zu finden.

Ergebnisse

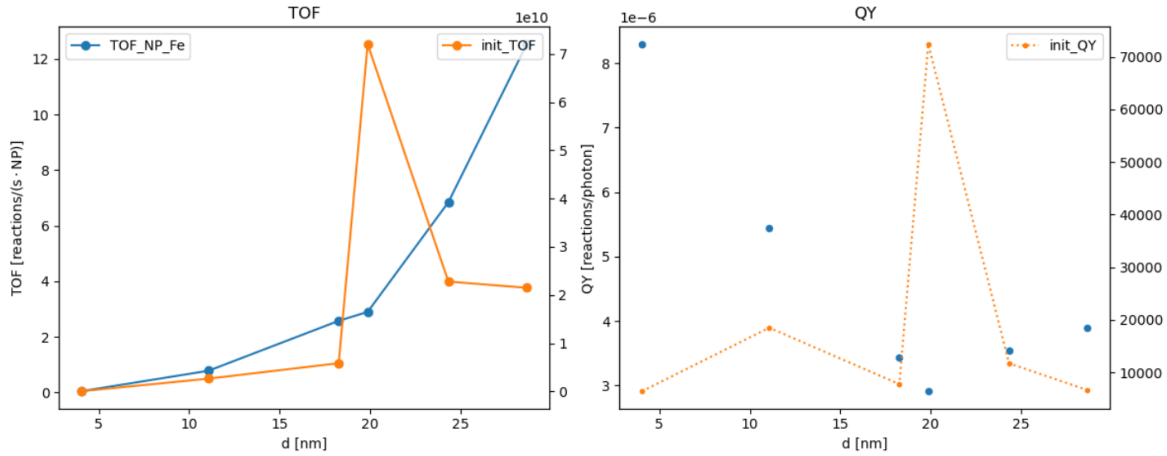


Abbildung 23: TOF und QY unter Verwendung von Wasser als Reduktionsmittel, bei 1 W Leistung (532nm), (Größe 2 hier nicht geplottet).

Linke Grafik: Aufgetragen hier, die Umwandlungen pro NP·t für des linearen (blau- NP_{Fe}) und exponentiellen (orange-init) Konzentrationsbereich. Linke Y-Achse ist für den linearen und die rechte Y-Achse für den exponentiellen Bereich. Wenig verwunderlich ist, dass die Anzahl der Umwandlungen des linearen Bereichs für größere Partikel zu nimmt, da auch mehr Photonen absorbiert werden und damit auch die Wahrscheinlichkeit für eine Umwandlung steigt. Die Reaktionsrate des exponentiellen Anteils ist hier um 9 Größenordnungen größer, was ebenfalls für ein Aufladen der Partikel vor der Lichtanregung spricht.

Rechte Grafik: gezeigt sind die Umwandlungen/absorbierten Photon für den beide Anteile. Der lineare Anteil nimmt für größere Partikel bis 14 nm ab, steigen aber anschließend wieder leicht an. Vermutlich hängt dies mit einer veränderten Anzahl von Interbandübergängen zusammen.

TOF: Der Kurvenverlauf ähnelt dem Verlauf, der auch mit Ethanol als Reduktionsmittel zu sehen war. Hier ist die Größe 5 in Abb. 34 ohne exponentiellen Anteil verlaufen, daher sollte dieser Punkt bei der Betrachtung der Messergebnisse ausgeklammert werden.

Auch hier ist die Zunahme durch die Steigung des Absorptionsquerschnitts durch das erhöhte Partikelvolumen begründet.

QY: Im Gegensatz zur vorherigen QY des linearen Bereichs, nimmt die Umwandlung pro absorbiertem Photon und NP·t bis Größe 5 (19,86 nm) ab, bevor sie wieder zunimmt. Die Abnahme bis zur Größe 5 lässt sich auch hier dadurch erklären, dass zwar mit steigender Partikelzahl mehr Photonen absorbiert werden können, da die Partikel größer sind und damit die Wahrscheinlichkeit steigt, dass ein Photon auf das Goldnanopartikel trifft. Allerdings sinkt auch das Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Wird die Elektronenwolke angeregt, so werden auch Interbandübergänge angeregt. Durch das erhöhte Volumen müssen die freien Ladungsträger nach der Anregung schließlich einen höheren Weg bis zur Oberfläche zurücklegen. Damit schwindet auch die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübertrags, weshalb es mehr Umwandlungen bei kleineren Partikeln geben kann.

Für die Zunahme der QY für Größen >5 , gibt es bisher keine ausreichend geprüfte Theorie.

Vergleich

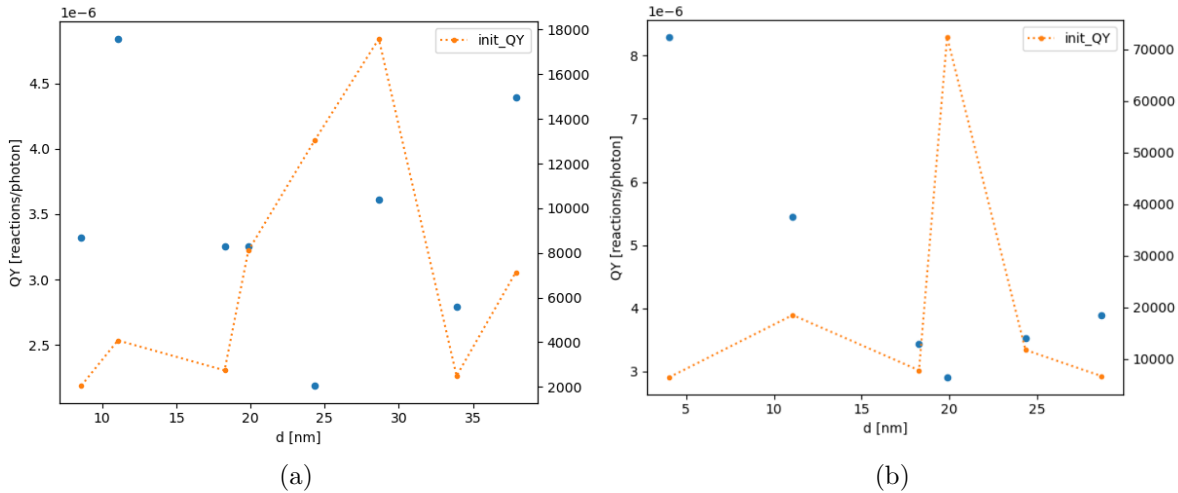


Abbildung 24: Vergleichen der QY zwischen den Reduktionsmitteln Ethanol (a) und Wasser (b) mit 1 W Laserleistung (532nm). In blau sind die linearen Bereiche der Konzentrationsänderung aus Abb. 21 gezeigt und in orange die exponentiellen Anteile.

Betrachtet man zunächst die linearen Bereiche (blau), so lässt sich ein großer Unterschied feststellen. Während bei der Verwendung von Ethanol als Reduktionsmittel bei der QY große Schwankungen zu sehen sind (zu sehen in Abb.(a)), sieht das für Wasser als Reduktionsmittel (b) deutlich strukturierter aus. Dieser Kurvenverlauf für die QY mit Wasser erscheint mehr begründbar zu sein. Denn mit Zunahme des Partikelvolumens sollte sich der Weg, den die Elektronen zurücklegen, vergrößern. Gleichzeitig steigt die Anzahl der absorbierten Photonen für Partikel mit einem größeren Volumen. Damit sollte sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron auf das Ferricyanid überträgt, verringern.

Unter Berücksichtigung, dass in der Abb.(a) Größe 1 und in der Abb.(b) Größe 2 nicht aufgeführt sind, fällt auf, dass die QY für die Lösung mit Wasser als Reduktionsmittel weniger effizient zu sein scheint als mit Ethanol. Das scheint plausibel, da Ethanol aufgrund der Lage seiner Redoxpotenziale leichter Elektronen auf die NP zurückführen können sollte (wie im theoretischen Hintergrund beschrieben). Damit bestätigt sich, dass Ethanol das bessere Reduktionsmittel ist.

Der strukturelle Verlauf der QY im exponentiellen Bereich scheint für die Lösungen mit Ethanol und Wasser ähnlich zu sein. Lediglich die Größen 6 und 7 verringern sich für die Reaktionsmittel mit Wasser. Allgemein scheint der exponentielle Bereich schwer nachvollziehbar und sehr empfindlich zu sein. Einflussfaktoren wie die Sauerstoffkonzentration, die Dauer der Stickstoffzugabe sowie die genaue Ethanolkonzentration könnten hier einen starken Einfluss aufweisen. Dies sollte noch genauer untersucht werden.

Die Messungen mit Ethanol scheinen im Allgemeinen anfälliger für äußere Einflussfaktoren zu sein als die mit Wasser. Es kann aber auch festgehalten werden, dass sich

Ethanol als effektiveres Reduktionsmittel eignet als Wasser.
Die exponentiellen Bereiche sind sehr anfällig und bedürfen weiterer Untersuchungen.

5.3 Variation der Laserleistung

Im folgenden wurde die Intensität für den Laser variiert. Es wurden Messungen bei 250 mW, 1 W und 1,5 W bei gleichbleibender Wellenlänge von 532 nm durchgeführt. Damit soll untersucht werden, ob mit einer höheren Anzahl an Photonen mehr Ferri-cyanid umgewandelt werden kann.

Ergebnisse

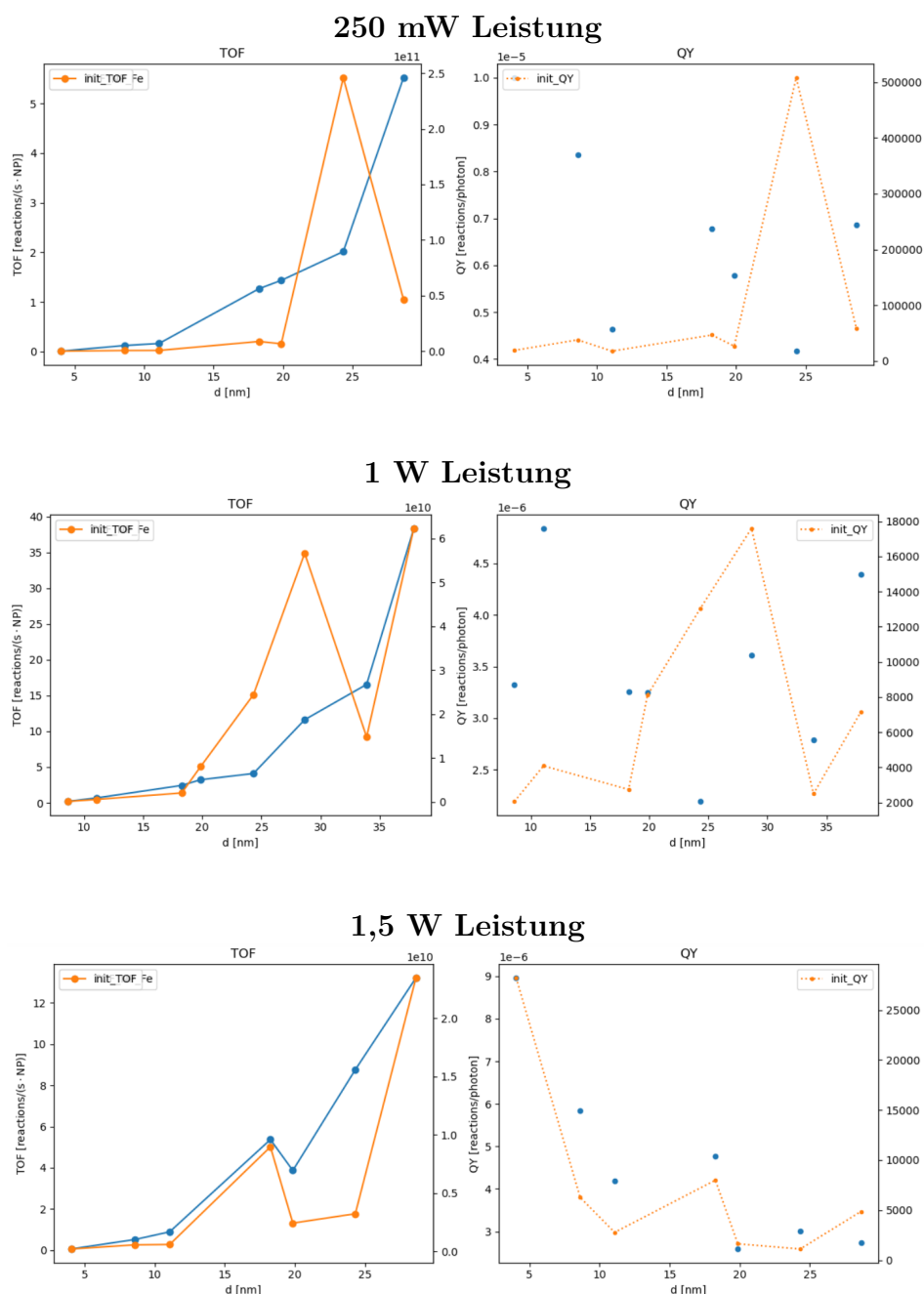


Abbildung 25: TOF und QY für den linearen Bereich (blau- linke Y-Achse) und den exponentiellen Bereich (orange- rechte Y-Achse) bei 250 mW, 1 W und 1,5 W Leistung.

Betrachtet man die TOF des linearen Bereichs, so fällt auf, dass die TOF für die verschiedenen Intensitäten schwankt. Es scheint so, dass die Anzahl der Umwandlungen pro NP und Zeit für die Intensität von 250 mW zu 1 W zunimmt, während sie von 1 W zu 1,5 W wieder abnimmt. Es wäre zu erwarten gewesen, dass diese zunimmt statt abzunehmen, da auch in Abbildung 35 zu sehen ist, dass die Konzentration des Ferricyanids mit zunehmender Intensität stärker abnimmt.

Das die TOF tendenziell für größer werdende Partikel zunimmt, ist weiterhin plausibel,

da der Absorptionskoeffizient mit ansteigt.

Auch hier unterliegt der exponentielle Anteil starken Schwankungen, was den Verlauf nicht einfach nachvollziehbar macht. Es scheint eine Reihe von Einflussfaktoren zu geben, die eine starke Rolle zu spielen scheinen.

Auch die QY unterliegen hier starken Schwankungen, wobei sich die Verläufe der Schwankungen der QY von 250 mW und 1,5 W ähneln. Zusehen ist auch eine eindeutige Zunahme der QY für höher werdende Laserintensitäten. Damit scheint es mehr Umwandlungen pro absorbiertem Photon zu geben. Da sich die Energie der Photonen zwischen den Intensitäten nicht verändert, wäre es plausibel gewesen, wenn die Umwandlungen pro absorbiertem Photon gleichbleibend sind. Daher ist dies eine interessante Beobachtung.

5.4 Dunkelmessungen

Hier wurde kein Laser für die Anregung verwendet. Die Messungen erfolgen also ohne Lichtanregung. Gemessen wurde mit den Reduktionsmitteln Wasser und Ethanol. Bei der Größe 1 für die Dunkelmessung mit Ethanol kam es zu Schwierigkeiten bei der Herstellung. Daher ist diese nicht mit aufgeführt.

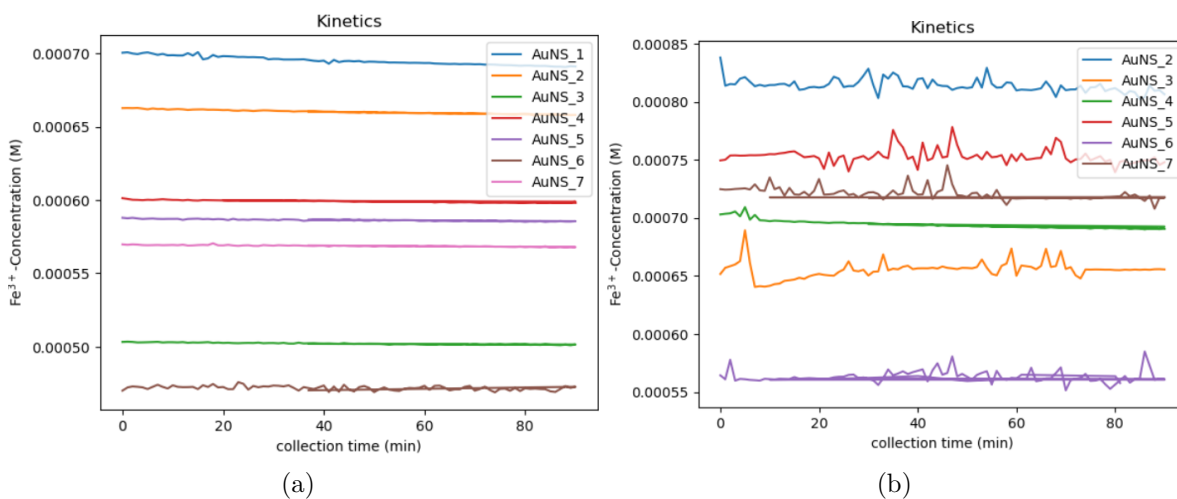


Abbildung 26: Kinetik der Dunkelmessungen mit Ethanol und Wasser als Reduktionsmittel. (a) ist die Messung mit Ethanol und (b) mit Wasser. Es lässt sich kein exponentiellen Abfall der Kinetik beobachten. Daher konnten sich die NP nicht entladen.

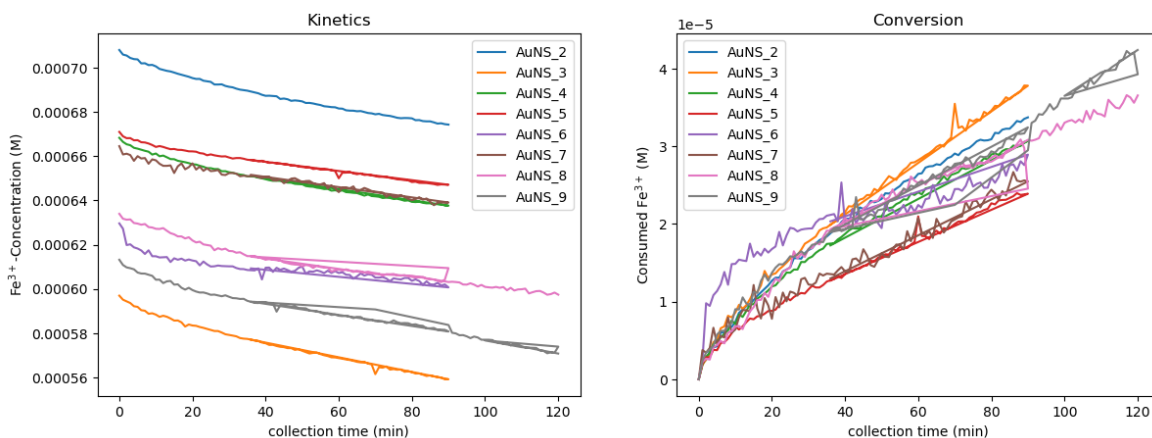


Abbildung 27: Kinetik für die Messung bei 1 W mit Wasser als Reduktionsmittel. Zu sehen ist die Konzentrationsabnahme des Ferricyanids. Hier ist die exponentielle Abnahme der Konzentration zu sehen, bevor diese schließlich linear verläuft. Dies deutet darauf hin, dass sich das NP bereits vor der Messung negativ aufgeladen hat.

Für die Dunkelmessung lässt sich im Gegensatz zu der 1 W Messung mit Ethanol, kein exponentieller Abfall mehr erkennen. Auch anschließend verläuft die Konzentrationsabnahme des Ferricyanids sehr schwach. Daher hat die Lichteinwirkung des Lasers eindeutig eine starke Auswirkung auf die Umwandlungsprozesse. Da auch die UV/VIS-Spektroskopie mit Lichteinwirkung vonstatten geht, ist die Frage, ob ohne dieses Licht tatsächlich überhaupt Umwandlungen stattfinden würden. Die Einstrahlung des Spektrometers scheint nicht ausreichend genug für eine schnelle Entladung zu sein, da kein exponentieller Abfall zu sehen ist.

Der kinetische Verlauf mit Ethanol unterliegt wieder deutlich höheren Schwankungen als der Verlauf mit Wasser als Reduktionsmittel. Das zeigt wieder auf, dass die Messungen mit Ethanol anfälliger sind als mit Wasser.

6 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die photoinduzierte Reduktion von Ferricyanid mithilfe von Goldnanopartikeln verschiedener Größen unter dem Gesichtspunkt unterschiedlicher Reduktionsmittel und Laserintensitäten untersucht. Dazu wurden zunächst Goldnanopartikel unterschiedlicher Größen synthetisiert. Um die durch die Elektronenübertragung auf Ferricyanid in den Partikeln erzeugten Löcher wieder aufzufüllen, wurden den Lösungen verschiedene Reduktionsmittel beigelegt. Anschließend wurde die Reaktionskinetik der lichtgetriebenen Reaktion von Ferricyanid bei unterschiedlichen Laserintensitäten und Dunkelmessungen mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht.

Durch die hier angewendete In situ Messung konnte erstmalig beobachtet werden, dass der kinetische Verlauf zunächst exponentiell verläuft, bevor er linear wird. Daher bedarf es einer erneuten Überprüfung der bisherigen Literatur, z.B. von Kim et al. [7]. Dieser exponentielle Verlauf des Konzentrationsabfalls scheint sehr empfindlich zu sein. Vermutlich haben schon minimale Konzentrationsänderungen von Sauerstoff und Ethanol, sowie die Dauer der Stickstoffzugabe einen hohen Einfluss auf den Verlauf der exponentiellen Kurve.

Außerdem konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und dem Verlauf des exponentiellen Bereichs festgestellt werden, wenn auch Unterschiede zwischen den Partikeln festgestellt wurden. Die Ursachen dafür beruhen aber vermutlich nicht auf der Größe der Partikel.

Allgemein konnte das Verhalten der Reaktionskinetik für unterschiedliche Nanopartikelgrößen, wie bereits auch in der Arbeit von Wübbenhorst gezeigt [29], nochmals bestätigt werden. Während bei Ethanol die Reaktionen für alle Größen ähnlich zu verlaufen scheinen, scheinen die Reaktionen für Wasser bei kleineren Durchmessern der NP effizienter zu verlaufen als bei größeren. Das bedeutet, dass bei gleichbleibender Lichtintensität mehr Ferricyanid pro Goldvolumen umgesetzt wird. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit Hinweise auf einen Aufladungseffekt der Partikel durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln. Diese beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten Minuten, sodass der Verlauf der Reaktionskinetik nicht-linear ist. Es konnte bestätigt werden, dass sich Ethanol aufgrund der Lage seiner Redoxpotenziale deutlich besser als Reduktionsmittel eignet als Wasser. Jedoch zeigen die Messungen mit Ethanol keine Systematik in den Messergebnissen auf, was für Anfälligkeiten für dieses Reduktionsmittel spricht.

Weiterhin konnte eindeutig beobachtet werden, dass die Laserintensität eine Rolle bei der Effektivität der Umwandlungen spielt. Bei höheren Lichtintensitäten wird die Rate der Umwandlungsprozesse verstärkt. Dies beruht auf der erhöhten Anzahl an absorbierten Photonen. Zwar wurden auch in der Dunkelmessung Umwandlungen festgestellt, diese fielen allerdings minimal aus und könnten auch durch das Spektrometerlicht zusätzlich mit beeinflusst worden sein.

Diese Untersuchungen haben zu einer Reihe an Fragen angeregt:

- Wie hoch ist der Einfluss der Temperatur und des Lichts wenn man es aufschlüsseln würde? Das Licht erwärmt ebenfalls die Proben.
- Da die Größe 0 sehr schlecht zu zentrifugieren ist, wurde diese nicht untersucht.

Dies wäre ein Ziel für die Zukunft.

- Durchführen von Messungen mit unterschiedlich langer Stickstoffzufuhr. Verändert sich der exponentielle Bereich durch die Variationsdauer?
- Mithilfe einer Schlenkline könnte die Lösungsmittelbestandteile Ferricyanid, Ethanol und Gold getrennt voneinander mit Stickstoff versetzt werden. Dadurch könnte untersucht werden, ob sich der exponentielle Bereich verändert.
- Gibt es noch weitere, effizientere und kompatible Reduktionsmittel?
- Es wäre interessant, wie sich die Effizienz der Elektronenübertragung unter verschiedenen Wellenlängen verhält.
- Da Wübbenhorst [29] in ihrer Bachelorarbeit feststellen konnte, dass eine Abnahme von Ferricyanid nicht 1:1 zu einer Zunahme von Ferrocyanid führt, sondern kleine Verluste aufgezeigt werden konnten, wäre eine weitere Untersuchung interessant. Wirken sich unterschiedliche Kontrastmittel und Laserintensitäten auf die Höhe der Verluste aus? Gibt es Verlustvariationen zwischen den verschiedenen Größen?

Literatur

- [1] S. Yu und P. K. Jain, „Plasmonic photosynthesis of C1-C3 hydrocarbons from carbon dioxide assisted by an ionic liquid,“ *Nature communications*, Jg. 10, Nr. 1, S. 2022, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-10084-5 (siehe S. 3).
- [2] R. Verma, R. Belgamwar und V. Polshettiwar, „Plasmonic Photocatalysis for CO₂ Conversion to Chemicals and Fuels,“ *ACS Materials Letters*, Jg. 3, Nr. 5, S. 574–598, 2021. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.1c00081 (siehe S. 3).
- [3] M. P. S. Rodrigues u. a., „Gold–Rhodium Nanoflowers for the Plasmon-Enhanced CO₂ Electroreduction Reaction upon Visible Light,“ *ACS Catalysis*, Jg. 13, Nr. 1, S. 267–279, 2023. DOI: 10.1021/acscatal.2c04207 (siehe S. 3).
- [4] G. H. Bauer, *Photovoltaik - physikalische Grundlagen und Konzepte*, Ser. Lehrbuch. Berlin, Germany: Springer Spektrum, 2023. DOI: 10.1007/978-3-662-66291-5 (siehe S. 3, 5, 8).
- [5] Sungju Yu, Andrew J. Wilson, Gayatri Kumari, Xueqiang Zhang und P. Jain, „Opportunities and Challenges of Solar-Energy-Driven Carbon Dioxide to Fuel Conversion with Plasmonic Catalysts,“ *ACS energy letters*, 2017. Adresse: <https://www.semanticscholar.org/paper/Opportunities-and-Challenges-of-Solar-Energy-Driven-Yu-Wilson/c74d8bed10c86df349bb8c7e1e29e2ba2553a483> (siehe S. 3).
- [6] S. Link und M. A. El-Sayed, „Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals,“ *Annual review of physical chemistry*, Jg. 54, S. 331–366, 2003. DOI: 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103759 (siehe S. 3, 6).
- [7] Y. Kim, D. Dumett Torres und P. K. Jain, „Activation Energies of Plasmonic Catalysts,“ *Nano letters*, Jg. 16, Nr. 5, S. 3399–3407, 2016. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01373 (siehe S. 3, 10, 12–14, 21, 30, 41, 49).
- [8] J. Piella, N. G. Bastús und V. Puntès, „Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties,“ *Chemistry of Materials*, Jg. 28, Nr. 4, S. 1066–1075, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04406 (siehe S. 3, 18).
- [9] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 21., völlig neubearbeitete Auflage, Ser. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, Imprint und Springer, 2002 (siehe S. 5, 8).
- [10] F. Stete, „Gold at the nanoscale,“ Diss., Universität Potsdam, 2021. DOI: 10.25932/PUBLISHUP-49605 (siehe S. 5–8, 27, 28).
- [11] Z. Zhang, *Plasmonic photocatalysis: Principles and applications*, 1st ed. 2022, Ser. SpringerBriefs in applied sciences and technology. Singapore: Tsinghua University Press und Springer, 2022. DOI: 10.1007/978-981-19-5188-6 (siehe S. 5, 7, 26–28).
- [12] M. Ahlawat, D. Mittal und V. Govind Rao, „Plasmon-induced hot-hole generation and extraction at nano-heterointerfaces for photocatalysis,“ *Communications Materials*, Jg. 2, Nr. 1, 2021. DOI: 10.1038/s43246-021-00220-4 (siehe S. 6–8).

- [13] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. Cronin und A. Gomes Souza Filho, *Solid State Properties: From Bulk to Nano*, Ser. Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg und Imprint: Springer, 2018 (siehe S. 6, 10).
- [14] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao und G. C. Schatz, „The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,“ *The Journal of Physical Chemistry B*, Jg. 107, Nr. 3, S. 668–677, 2003. DOI: 10.1021/jp026731y (siehe S. 6, 7).
- [15] R. Gross und A. Marx, *Festkörperphysik*, 2., aktualisierte Aufl., Ser. De Gruyter eBook-Paket Mathematik und Physik. Berlin: De Gruyter, 2014. DOI: 10.1524/9783110358704. Adresse: <https://www.degruyter.com/isbn/9783110358704> (siehe S. 7–10, 13, 26).
- [16] G. Kumari, X. Zhang, D. Devasia, J. Heo und P. K. Jain, „Watching Visible Light-Driven CO₂ Reduction on a Plasmonic Nanoparticle Catalyst,“ *ACS nano*, Jg. 12, Nr. 8, S. 8330–8340, 2018. DOI: 10.1021/acsnano.8b03617 (siehe S. 7, 8).
- [17] P. H. Camargo und E. Cortés, Hrsg., *Plasmonic Catalysis: From Fundamentals to Applications*, 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2021. Adresse: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527826971> (siehe S. 8).
- [18] G. Job und R. Rüffler, *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*, 2nd ed. 2021, Ser. Studienbücher Chemie. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden und Springer Spektrum, 2021. DOI: 10.1007/978-3-658-32936-5 (siehe S. 9, 10).
- [19] V. K. Jain, *Solid State Physics*, 3. Aufl. Cham: Springer, 2022. DOI: 10.1007/978-3-030-96017-9 (siehe S. 9).
- [20] P. K. Basu und H. Dhasmana, *Solid State Engineering Physics*, 2. Aufl. Cham: Springer, 2022. DOI: 10.1007/978-3-031-10940-9 (siehe S. 9).
- [21] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 7., korr. und erw., Auflage 2017, Ser. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. Adresse: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflucht-1562960> (siehe S. 9, 11, 14, 16, 26).
- [22] R. R. Puri, *MODERN THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS: A comprehensive foundation*. [S.l.]: SPRINGER INTERNATIONAL PU, 2024. DOI: 10.1007/978-3-031-54310-4 (siehe S. 10).
- [23] M. Binnewies, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 3., vollständig überarbeitete Auflage, Ser. Lehrbuch. Berlin: Springer Spektrum, 2016. Adresse: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflucht-1572053> (siehe S. 10).
- [24] Schwedt, *Allgemeine Chemie - ein Leselehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-54244-6 (siehe S. 10).
- [25] V. P. Zhukov, E. V. Chulkov und P. M. Echenique, „Lifetimes of d holes in Cu and Au: Full-potential LMTO approach,“ *Physical Review B*, Jg. 68, Nr. 4, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.045102 (siehe S. 10).

- [26] P. Schmidt, *Allgemeine Chemie*, 1. Auflage 2019. Berlin: Springer Berlin und Springer Spektrum, 2019. DOI: 10.1007/978-3-662-57846-9 (siehe S. 10, 18).
- [27] Y. Kim, J. G. Smith und P. K. Jain, „Harvesting multiple electron-hole pairs generated through plasmonic excitation of Au nanoparticles,“ *Nature Chemistry*, Jg. 10, Nr. 7, S. 763–769, 2018. DOI: 10.1038/s41557-018-0054-3. Adresse: <https://www.nature.com/articles/s41557-018-0054-3> (siehe S. 10, 11, 21, 23).
- [28] W. M. Haynes, D. R. Lide und T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2016. DOI: 10.1201/9781315380476 (siehe S. 11).
- [29] Mareike Wübbenhorst, „Plasmon-driven chemistry: The role of particle size in the reduction of ferricyanide,“ Bachelorarbeit, Universität Potsdam, Potsdam, 2022 (siehe S. 12, 18, 20, 22, 23, 34, 36–38, 49, 50).
- [30] W. Koopman, R. M. Sarhan, F. Stete, C. N. Z. Schmitt und M. Bargheer, „Decoding the kinetic limitations of plasmon catalysis: the case of 4-nitrothiophenol dimerization,“ *Nanoscale*, Jg. 12, Nr. 48, S. 24 411–24 418, 2020. DOI: 10.1039/d0nr06039a (siehe S. 13).
- [31] P. Keblinski, D. G. Cahill, A. Bodapati, C. R. Sullivan und T. A. Taton, „Limits of localized heating by electromagnetically excited nanoparticles,“ *Journal of Applied Physics*, Jg. 100, Nr. 5, 2006. DOI: 10.1063/1.2335783 (siehe S. 13).
- [32] F. Stete, W. Koopman und M. Bargheer, *In situ Observation of Nanoparticle Photocharging: Gold Nanorods as Photochemical Capacitors*. 2023. DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-v4824-v2 (siehe S. 14–16).
- [33] S. Yu, A. J. Wilson, J. Heo und P. K. Jain, „Plasmonic Control of Multi-Electron Transfer and C-C Coupling in Visible-Light-Driven CO₂ Reduction on Au Nanoparticles,“ *Nano letters*, Jg. 18, Nr. 4, S. 2189–2194, 2018. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b05410 (siehe S. 21, 25).
- [34] H. Tsunoyama, H. Sakurai und T. Tsukuda, „Size effect on the catalysis of gold clusters dispersed in water for aerobic oxidation of alcohol,“ *Chemical Physics Letters*, Jg. 429, Nr. 4-6, S. 528–532, 2006. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.08.066 (siehe S. 21).
- [35] S. Haesuwannakij u. a., „The Impact of the Polymer Chain Length on the Catalytic Activity of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-supported Gold Nanoclusters,“ *Scientific Reports*, Jg. 7, Nr. 1, S. 9579, 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-10165-9. Adresse: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-10165-9> (siehe S. 21).
- [36] Linxi Wang, „Solar Spectra,“ in *sciencedirect*, Bd. 2023. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/solar-spectra> (siehe S. 25).
- [37] 6.4 The Solar Spectrum — *METEO 300: Fundamentals of Atmospheric Science*, 2024. Adresse: <https://www.e-education.psu.edu/meteo300/node/683> (besucht am 27.03.2024) (siehe S. 25).

- [38] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*, 9th ed. 2021, Ser. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg und Springer Spektrum, 2021. Adresse: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflucht-1879049> (siehe S. 26).
- [39] M. Reichenbacher und J. Popp, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen: Ein Übungsbuch*, Ser. Teubner Studienbücher Chemie. Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2007. DOI: 10.1007/978-3-8351-9204-1 (siehe S. 26).
- [40] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, 1998. DOI: 10.1002/9783527618156 (siehe S. 27, 32).
- [41] G. Bae u. a., „Quantification of Active Site Density and Turnover Frequency: From Single-Atom Metal to Nanoparticle Electrocatalysts,“ *JACS Au*, Jg. 1, Nr. 5, S. 586–597, 2021. DOI: 10.1021/jacsau.1c00074 (siehe S. 28).
- [42] J. M. Thomas und W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, 2., completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2014. Adresse: <https://books.google.de/books?id=KZfVBQAAQBAJ> (siehe S. 28).
- [43] Anantharaj, *The Significance of Properly Reporting Turnover Frequency in Electrocatalysis Research - PubMed*, 2021. Adresse: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34523770/> (besucht am 21.08.2024) (siehe S. 28).
- [44] S. Ye, C. Ding und C. Li, „Artificial photosynthesis systems for catalytic water oxidation,“ in *Water oxidation catalysts*, Ser. Advances in Inorganic Chemistry, R. van Eldik und C. D. Hubbard, Hrsg., Bd. 74, Cambridge, MA: Academic Press, an imprint of Elsevier, 2019, S. 3–59. DOI: 10.1016/bs.adioch.2019.03.007 (siehe S. 28).
- [45] F. Schüth, M. D. Ward und J. M. Buriak, „Common Pitfalls of Catalysis Manuscripts Submitted to Chemistry of Materials,“ *Chemistry of Materials*, Jg. 30, Nr. 11, S. 3599–3600, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01831 (siehe S. 28).
- [46] M. Albert Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, SpringerLink, Hrsg., 2005. Adresse: <https://link.springer.com/book/10.1007/b136380> (besucht am 16.09.2024) (siehe S. 28).
- [47] K.-L. Wong, J.-C. G. Bünzli und P. A. Tanner, „Quantum yield and brightness,“ *Journal of Luminescence*, Jg. 224, S. 117256, 2020. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117256. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231320303628> (siehe S. 29).
- [48] H. P. Latscha, U. Kazmaier und H. A. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, 8. Auflage. Berlin, Germany: Springer Spektrum, 2023. DOI: 10.1007/978-3-662-67010-1 (siehe S. 29).
- [49] G. J. Eberhard Breitmaier, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, Thieme Verlag Stuttgart, 2001. Adresse: <https://books.google.de/books?id=Ld-AGnffxXIC&pg=PA554#v=onepage&q&f=false> (besucht am 11.09.2024) (siehe S. 29).

- [50] P. Atkins, *Atkins' physical chemistry*. New York, NY: Oxford University Press, 2017. Adresse: <https://books.google.de/books?id=3QpDDwAAQBAJ> (siehe S. 29).
- [51] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems*. Wiley, 2011. DOI: 10.1002/9783527633135 (siehe S. 31).

7 Anhang

7.1 Zentrifugenzeit

Größe	Umdrehungen/Minute [rpm]	Zeit [min]
1	15 000	60
2	15 000	30
3	15 000	15
4	15 000	15
5	10 500	20
6	10 500	20
7	9 500	20
8	9 200	20
9	8000	15

Tabelle 4: Dauer und Geschwindigkeiten der Zentrifuge, aufgeschlüsselt für die verschiedenen Größen

7.2 Programm Einstellungen

Im Folgenden werden die Einstellungen während der Messungen erläutert. Dabei handelt es sich um die Programmeinstellungen zur Vorgabe der Messmethoden am Spektrometer.

Zunächst sei gesagt, dass diese Einstellungen aufgrund der Vergleichbarkeit für alle Messungen identisch sind. Gemessen wird mit dem Programm *Scanning kinetics Application* von *Varian*.

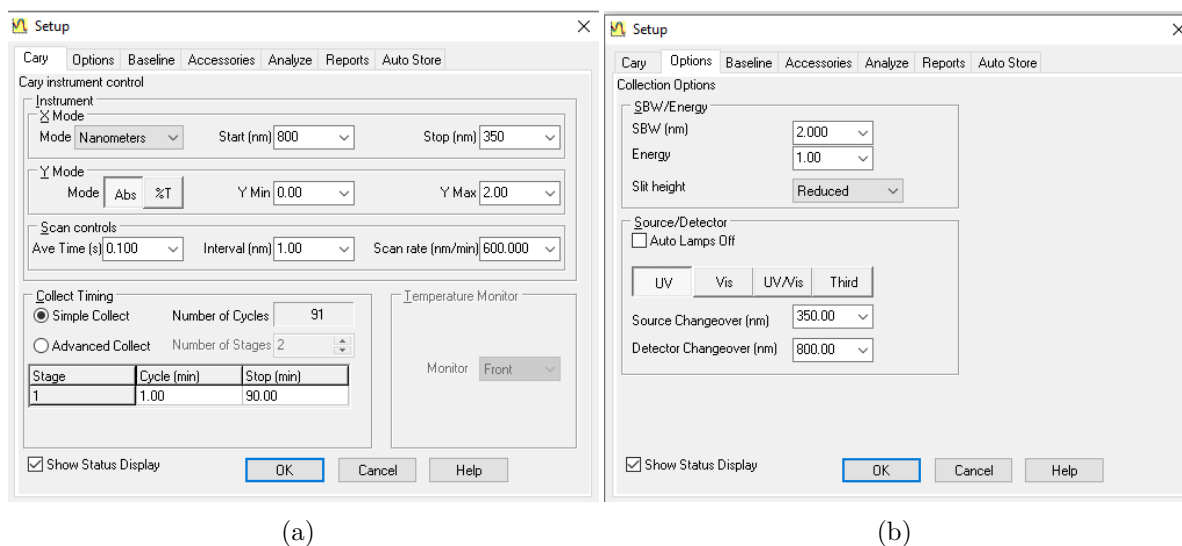


Abbildung 28: Dargestellt die Einstellungsfenster im Programm. Zusehen ist der gemessene Wellenlängenbereich, sowie Dauer und Wiederholungszyklen. Zunächst werden die Daten als BSK-Datei gespeichert, bevor sie als CSV-Datei konvergiert werden.

Das Spektrometer hat ein Absorptionsspektrum in einem Wellenlängenbereich von 350-800 nm aufgenommen. Um die Veränderung der Ferricyanidkonzentration beobachten zu können, wurde 90 Minuten lang jede Minute ein weiteres Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wurde mit Ethanol bzw. Wasser vor der Messung eine Baseline aufgenommen, abhängig von dem verwendeten Reduktionsmittel.

7.3 Laserleistungen

Größe	H ₂ O _{1W}	EtOH _{1W}	EtOH _{250mW}	EtOH _{1,5W}
1			0,254	1,502
2		1,005	0,253	1,501
3		1,005	0,250	1,500
4	1,005	1,005	0,252	1,506
5	1,005	1,005	0,252	1,506
6	1,005	1,005	0,252	1,502
7	1,004		0,252	1,501
8				
9				

Tabelle 5: Einheiten in Watt. Dargestellt die tatsächlich gemessene Leistung mit dem Photometer. Gemessen wurde direkt am Küvettenhalter.

7.4 Absorbancespektrum Spektrum für die Größen 1 bis 7

Wenn die Begründungen für die Datenanalyse dieselbe wie oben im Auswertungsbereich sind, wurden sie hier nicht noch ein weiteres Mal neu aufgeführt. Nur bei Unterschieden wurden Kommentare hinzugefügt.

Das Absorptionsspektrum für die Größen 1 bis 7 sieht wie folgt aus:

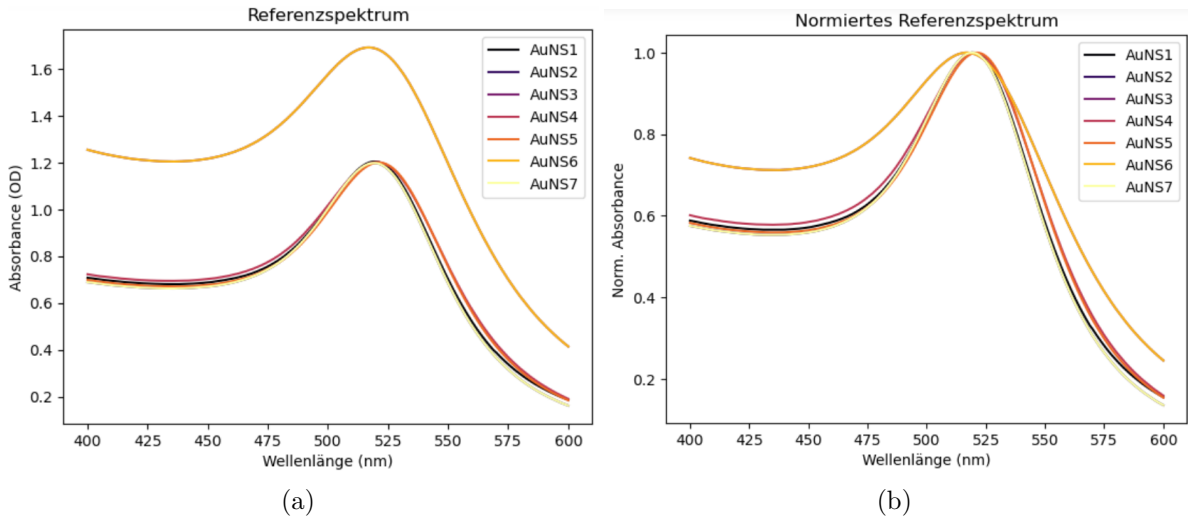


Abbildung 29: Absorptionsspektrum für die Nanopartikel von Größe 1-7, nach der Wellenlänge aufgetragen. Zu sehen ist eine leichte Rotverschiebung. Die rechte Grafik zeigt das gleiche Spektrum, normiert auf 1,0 OD.

7.5 1 Watt Messung mit Wasser als Reduktionsmittel

Das Absorptionsspektrum des Mischspektrums (blau) und des Plasmonenspektrums (orange):

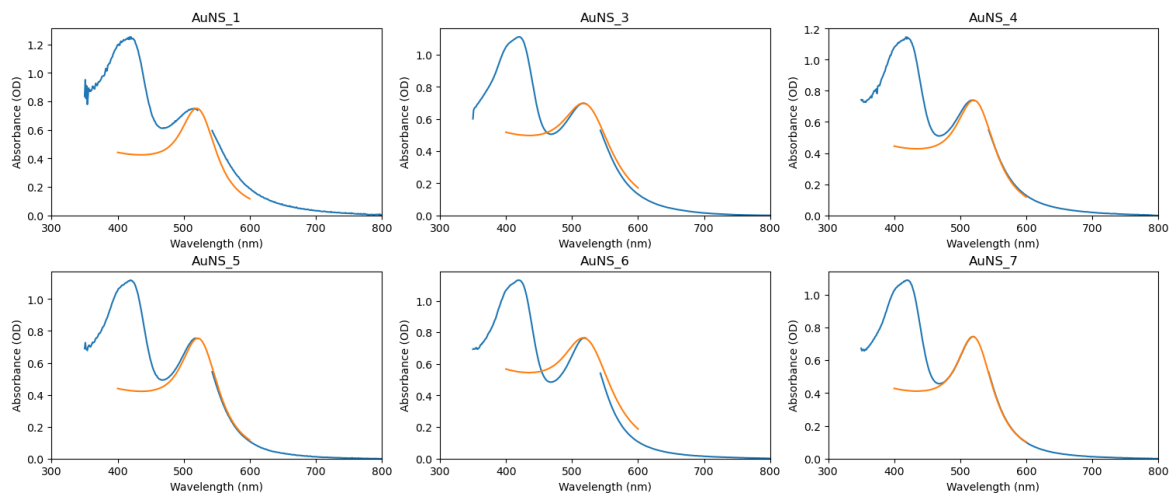


Abbildung 30: Absorbance (1 W Leistung, Wasser als Reduktionsmittel) nach der Wellenlänge aufgetragen. Größe zwei ist hier nicht mit aufgeführt.

Absorbance der gesamten Lösung (blau- Plasmonen+AuNS+Ferricyanid) und des reinen Plasmonenspektrums (orange) nach der Wellenlänge aufgetragen. Das Plasmonenspektrum wurde auf das Maximum der Plasmonenresonanz des Mischspektrums normiert. Aus diesem bereinigten Spektrum lässt sich schließlich die Konzentration der NP berechnen.

Parameter während der Messung:

NP	Durchmesser	OD	NP Konzentration	Absorbierte Photonen
Number	[nm]		[μM]	[1/s]
1	4,04	0,751	0,19378	$4,949 \cdot 10^3$
3	11,07	0,699	0,00641	$1,431 \cdot 10^5$
4	18,26	0,740	0,00130	$7,489 \cdot 10^5$
5	19,86	0,754	0,00100	$9,951 \cdot 10^5$
6	24,32	0,765	0,00051	$1,937 \cdot 10^6$
7	28,65	0,744	0,00003	$3,219 \cdot 10^6$

Tabelle 6: Für die Messung bei 1 W mit Wasser als Reduktionsmittel. Die optische Dichte, die Nanopartikel Konzentration in mikro Molar, und die Anzahl der absorbierten Photonen während/nach der Messung für jede Größe der Nanopartikel.

Anzahl der absorbierten Photonen:

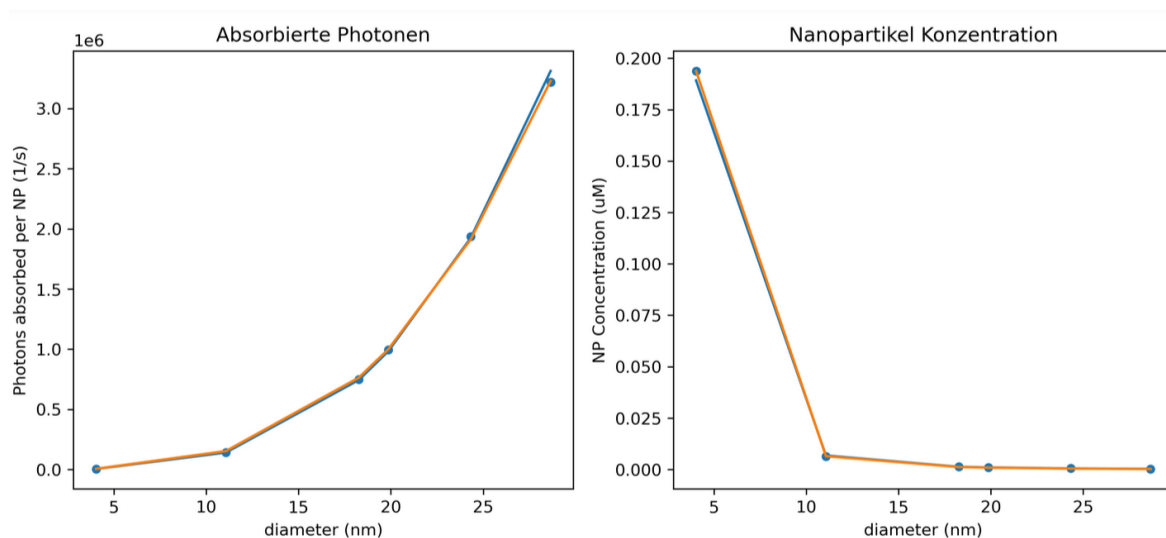


Abbildung 31: Ergebnis bei 1 W Laserintensität, mit Wasser als Reduktionsmittel. Größe 2 wurde nicht mit aufgeführt.

linke Grafik: Zu sehen ist die Anzahl der absorbierten Photonen pro NP und Zeit für die verschiedenen Größen. Diese nimmt mit zunehmendem Durchmesser zu, da die Wahrscheinlichkeit ein Photon zu absorbieren, für Partikel mit einem größeren Raumvolumen zunimmt.

Rechte Grafik: Die Nanopartikelkonzentration (in μM) nimmt für größere Nanopartikel ab, da die Lösungen immer die gleiche Menge an Gold beinhalten, diese sich aber auf größere NP verteilen.

Abnahme der Ferricyanidkonzentration:

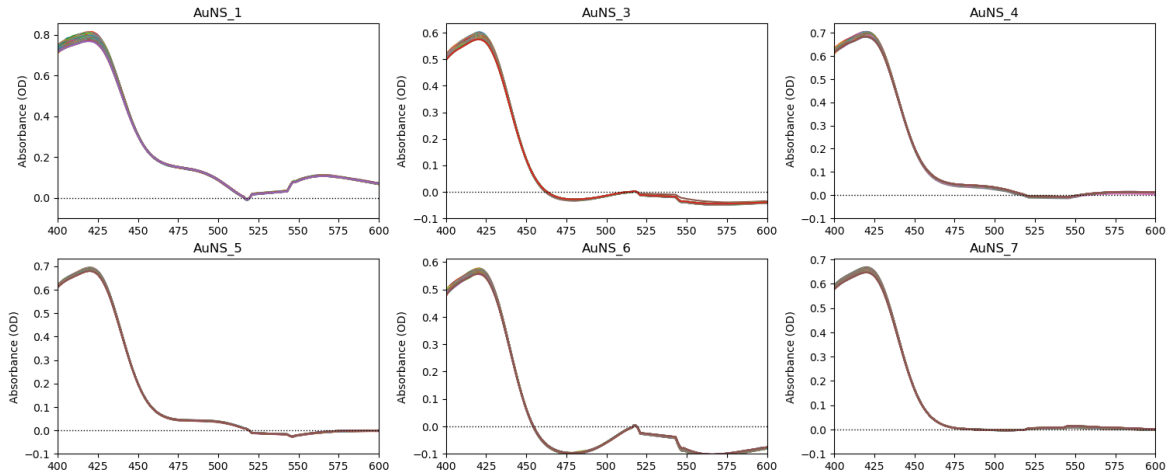


Abbildung 32: Für die Messung bei 1 W mit Wasser als Reduktionsmittel. Hier ist das Absorbancespektrum nach Abzug des Plasmonenpeaks nach der Wellenlänge aufgetragen. Zu sehen ist eine Konzentrationsabnahme von dem Ferricyanid.

Kinetik und Umwandlungen

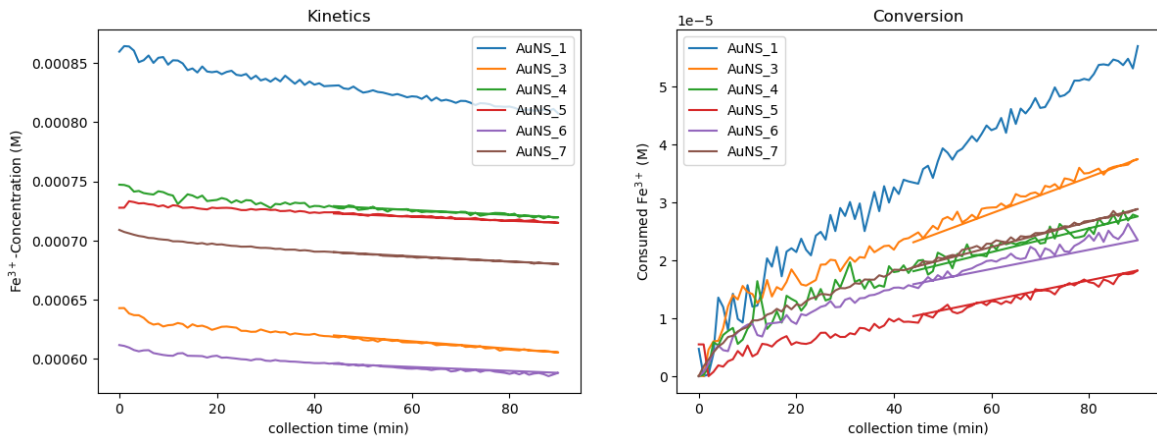


Abbildung 33: Ergebnis bei 1 W Laserintensität, Wasser als Reduktionsmittel. Verlauf der Kinetik und Umwandlung von Ferricyanid zu Ferrocyanid. Zunächst lässt sich bei allen Größen ein exponentieller Abfall der Kinetik beobachten, bevor diese linear verläuft. Der exponentielle Anteil lässt sich durch das Aufladen der NP während des Mischprozesses im Dunkeln erklären. Der lineare Anteil beschreibt die Reduktion durch Licht. Die Umwandlung ist das Gegenstück zur Kinetik und beschreibt, wie die Konzentration des Ferricyanids mit der Zeit abnimmt.

Die stärkste Konzentrationsänderung ist für die Größe 1 zu beobachten. Diese Größe hatte laut Tabelle 6 aber auch mit Abstand die größte NP-Konzentration.

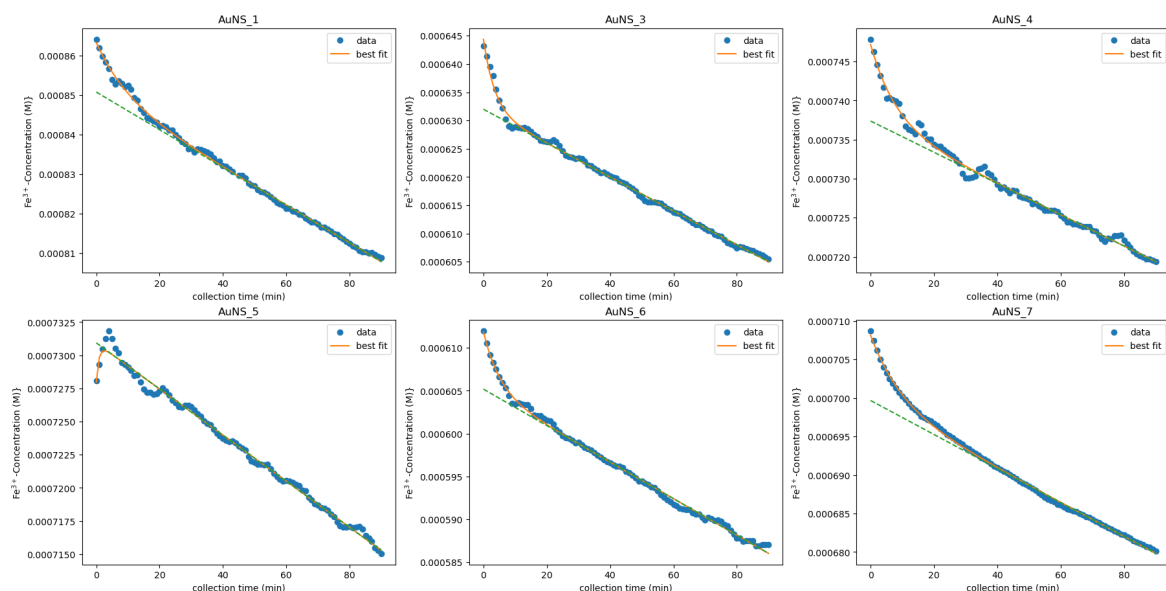


Abbildung 34: Für die Messung bei 1 W mit Wasser als Reduktionsmittel. Zu sehen ist die Konzentrationsabnahme des Ferricyanids. Wie bei Ethanol auch, ist hier eine exponentielle Abnahme der Konzentration zu sehen, bevor diese schließlich linear verläuft. Dies deutet darauf hin, dass sich das NP bereits vor der Messung negativ aufgeladen hat.

Größe 5 zeigt einen merkwürdigen Verlauf auf. Vermutlich ist das NP nicht aufgeladen worden, bevor die Messung begonnen hat.

Möglicherweise war der Prozess der Stickstoffzugabe kürzer oder nicht rein genug (z.B. durch Verwendung eines zu defekten Septums). Auch Verunreinigungen in der Küvette könnten eine Ursache dafür sein.

Es lassen sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Anteilen des exponentiellen Verlaufs von Ethanol und Wasser als Reduktionsmittel feststellen. Bei Wasser als Reduktionsmittel zeigen sich hier Konzentrationsdifferenzen von 0,00001 bis 0,00017 Molar auf. Bei Ethanol liegen die Konzentrationsdifferenzen in einem Bereich von etwa 0,00004 bis 0,00016 Molar.

Auch scheint die Größe der Partikel keinen ersichtlichen Rückschluss über die Stärke des Konzentrationsabfalls des exponentiellen Bereichs zuzulassen.

TOF und QY

Die tabellarischen Werte der TOF und der QY lassen sich hier finden:

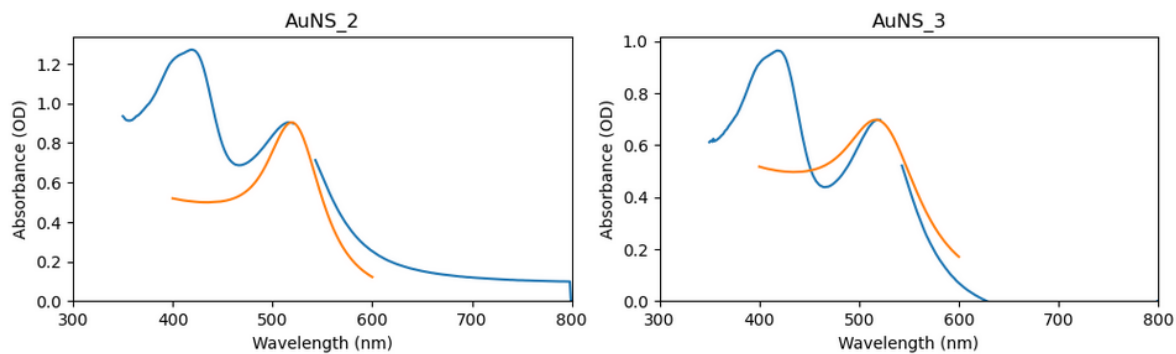
NP Number	TOF_{NP-Fe}	QY_{Fe}	TOF_{init}	QY_{init}
Number	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$	$[\%]$	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$	$[\%]$
1	0,041	0,000008	$3,194 \cdot 10^7$	6454,45
3	0,779	000005	$2,650 \cdot 10^9$	18517,62
4	2,575	000003	$5,841 \cdot 10^9$	7800,34
5	2,896	000003	$7,203 \cdot 10^{10}$	72376,97
6	6,844	0,000004	$2,278 \cdot 10^{10}$	11760,09
7	12,532	0,000004	$2,149 \cdot 10^{10}$	6676,74

Tabelle 7: TOF und QY für die Messung bei 1 W mit Wasser als Reduktionsmittel.

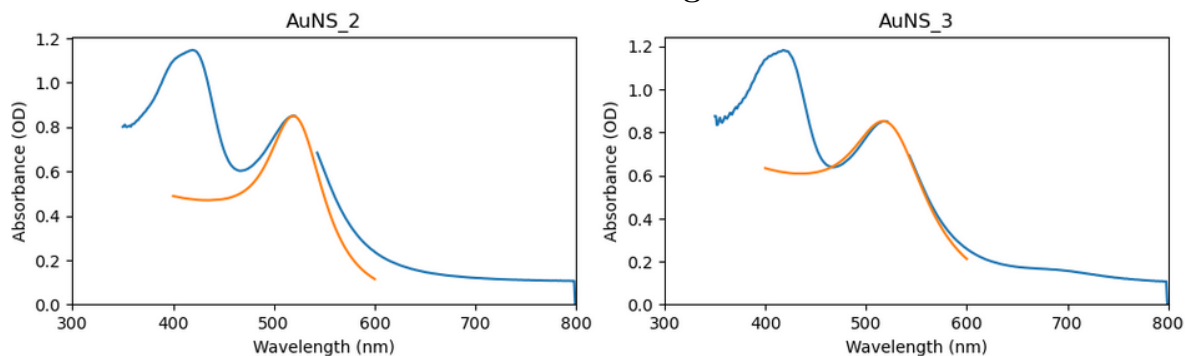
7.6 Variation der Laserintensität

Das Absorbancespektrum des Mischspektrums (blau) und des Plasmonenspektrums (orange):

250mW Leistung



1W Leistung



1,5W Leistung

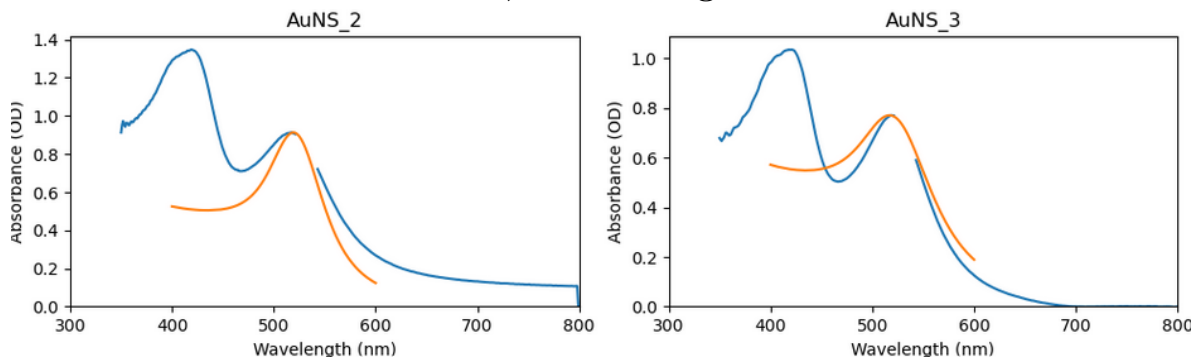


Abbildung 35: Absorbance für verschiedene Laserintensitäten nach der Wellenlänge aufgetragen. Verwendetes Reduktionsmittel: Ethanol. Beispielhaft dargestellt sind hier die Größen 2 und 3. Absorbance der gesamten Lösung (blau- Plasmonen+AuNS+Ferricyanid) und des reinen Plasmonenspektrums (orange) nach der Wellenlänge aufgetragen. Das Plasmonenspektrum wurde auf das Maximum der Plasmonenresonanz des Mischspektrums normiert.

Parameter während der Messung

NP	Durchmesser	OD 250mW	OD 1W	OD 1,5W
Number	[nm]	-	-	-
1	4,04	0,743		0,762
2	8,61	0,903	0,850	0,912
3	11,07	0,698	0,852	0,770
4	18,26	0,803	0,870	0,782
5	19,86	0,815	0,835	0,802
6	24,32	0,816	0,804	0,771
7	28,65	0,810	0,817	0,790

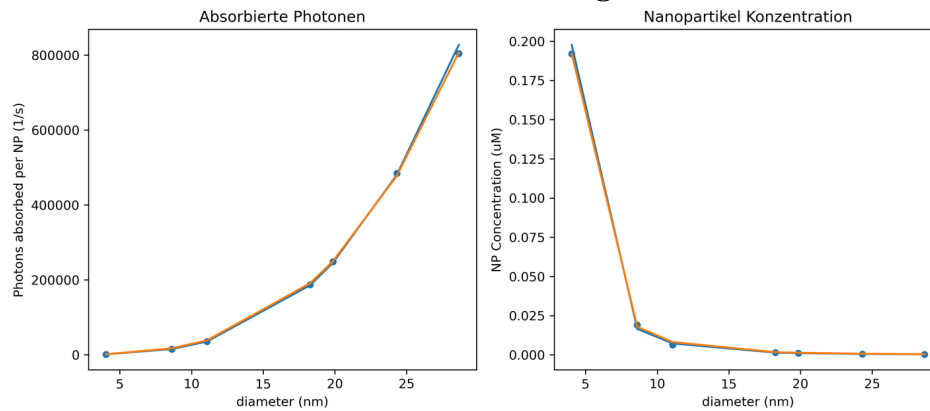
Tabelle 8: OD Für die Messung bei unterschiedlichen Laserintensitäten mit Ethanol als Reduktionsmittel. Für die Messung bei 1W fehlt die Größe 1.

NP	D	NP Konz.	NP Konz.	NP Konz.	Abs. Ph.	Abs. Ph.	Abs. Ph.
Number	[nm]	250mW	1W	1,5W	250mW	1W	1,5W
1	4,04	0,1920		0,1966	1237	$4,949 \cdot 10^3$	$7,423 \cdot 10^3$
2	8,61	0,0191	0,1793	0,0192	15041	$6,017 \cdot 10^4$	$9,025 \cdot 10^4$
3	11,07	0,0064	0,0078	0,0071	35776	$1,431 \cdot 10^5$	$2,147 \cdot 10^5$
4	18,26	0,0014	0,0015	0,0014	187213	$7,489 \cdot 10^5$	$1,123 \cdot 10^6$
5	19,86	0,0011	0,0011	0,0011	248795	$9,951 \cdot 10^5$	$1,493 \cdot 10^6$
6	24,32	0,0006	0,0005	0,0005	484286	$1,873 \cdot 10^6$	$2,906 \cdot 10^6$
7	28,65	0,0003	0,0003	0,0003	804748	$3,219 \cdot 10^6$	$4,828 \cdot 10^6$

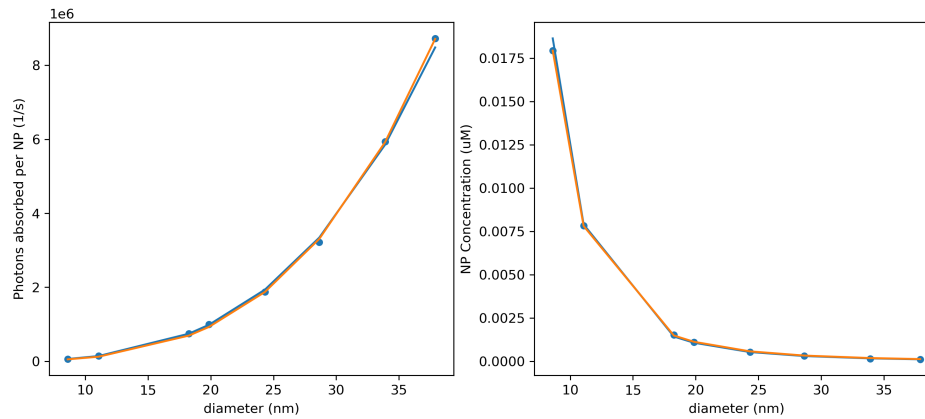
Tabelle 9: Für die Messung bei unterschiedlichen Laserintensitäten mit Ethanol als Reduktionsmittel. Angegeben sind der Durchmesser (D), die NP Konzentration (NP Konz.; [μM]) und die Anzahl der absorbierten Photonen (Abs. Ph.; [$1/\text{s}$]). Für die Messung bei 1W fehlt die Größe 1.

Anzahl der absorbierten Photonen:

250mW Leistung



1W Leistung



1,5W Leistung

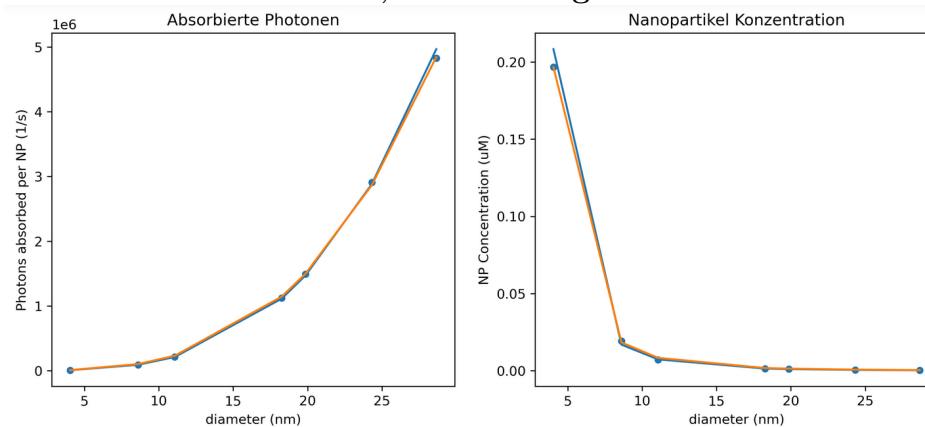


Abbildung 36: Anzahl absorbierten Photonen und NP Konzentrationen für verschiedene Laserintensitäten. Größe 1 wurde bei 1W nicht mit aufgeführt.

Linke Grafik: Zu sehen ist die Anzahl der absorbierten Photonen pro NP und Zeit für die verschiedenen Größen. Diese nimmt mit zunehmendem Durchmesser zu, da die Wahrscheinlichkeit ein Photon zu absorbieren, für Partikel mit größeren Raumvolumen zunimmt.

Rechte Grafik: Die Nanopartikelkonzentration (in μM) nimmt für größere Nanopartikel ab, da die Lösungen immer die gleiche Menge an Gold beinhalten, diese sich aber auf größere NP verteilen.

Berücksichtigt man, dass für die Leistung von 1 W die Größen 2-9 aufgetragen sind und für die Leistung von 250 mW und 1,5 W die Größen 1-7, so lässt sich eine Zunahme der Anzahl an absorbierten Photonen für höhere Laserintensitäten beobachten. Betrachtet man beispielhaft die Größe 5, so wurden für 250 mW etwa $3 \cdot 10^5$ Photonen absorbiert, für 1 W etwa $1 \cdot 10^6$ und für 1,5 W etwa $1,75 \cdot 10^6$.

Da die Energie für eine Wellenlänge gleichbleibend ist, allerdings die Anzahl an ausgesendeten Photonen für höhere Intensitäten ansteigt, macht die Zunahme der Anzahl an absorbierten Photonen Sinn.

Abnahme der Ferricyanidkonzentration:

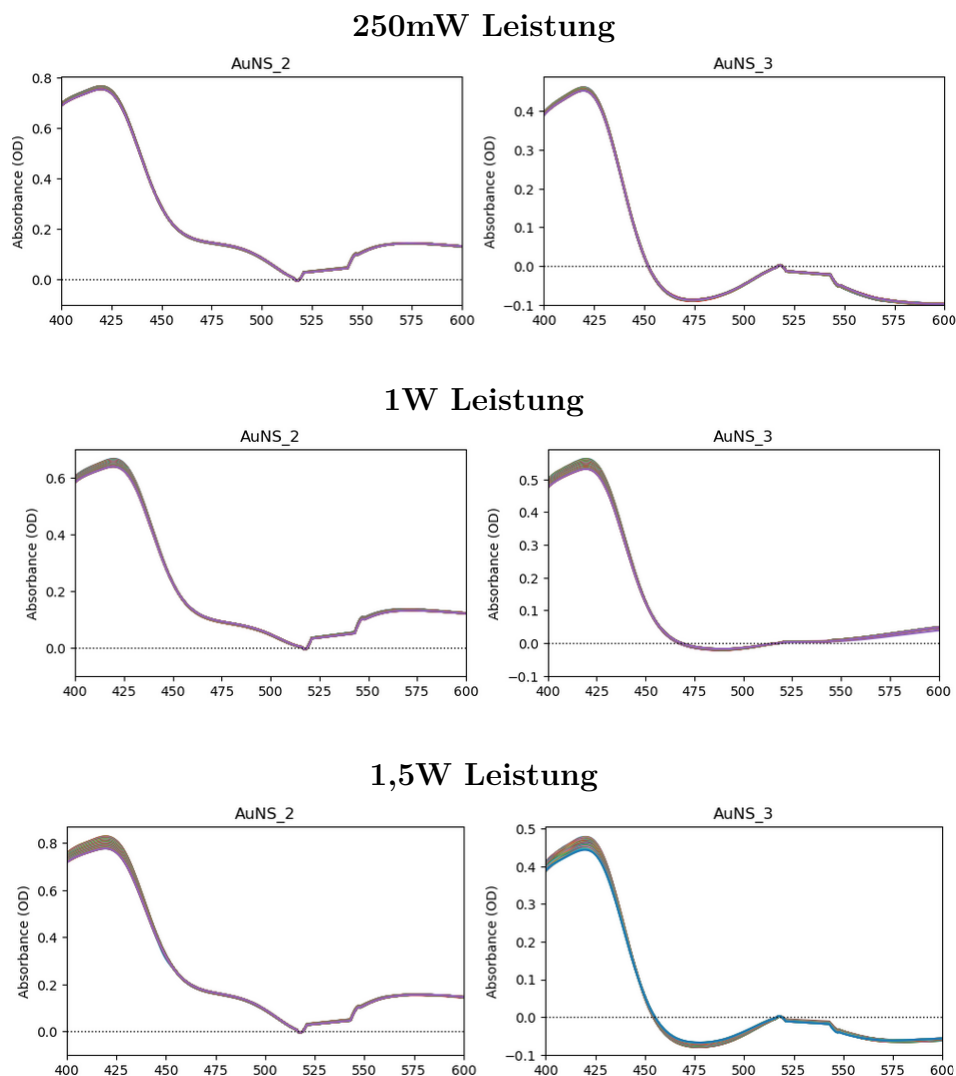


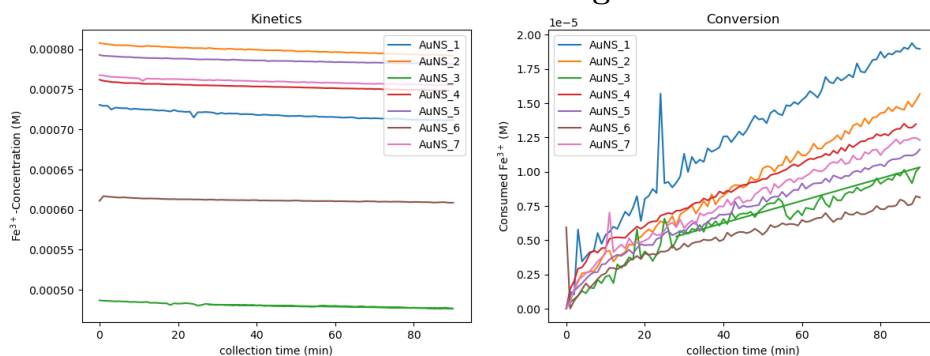
Abbildung 37: Konzentrationsabnahme des Ferricyanids bei unterschiedlichen Laserintensitäten mit Ethanol als Reduktionsmittel. Beispielhaft hier die Größen 2 und 3. Hier ist die Absorbance nach Abzug des Plasmonenpeaks nach der Wellenlänge aufgetragen. Für höhere Laserintensitäten ist eine steigende Konzentrationsabnahme von dem Ferricyanid zu sehen.

Es lässt sich beobachten, dass die Dicke des Spektrumverlaufs für höher werdende Intensitäten zunimmt. Das liegt daran, dass die Ferricyanidkonzentration stärker abnimmt. Demnach finden bei höheren Laserintensitäten mehr Umwandlungsprozesse statt als bei

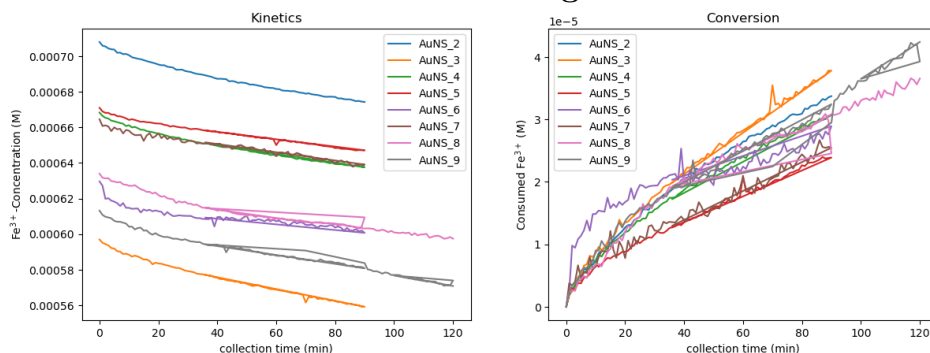
niedrigen.

Kinetik und Umwandlungen

250 mW Leistung



1 W Leistung



1,5 W Leistung

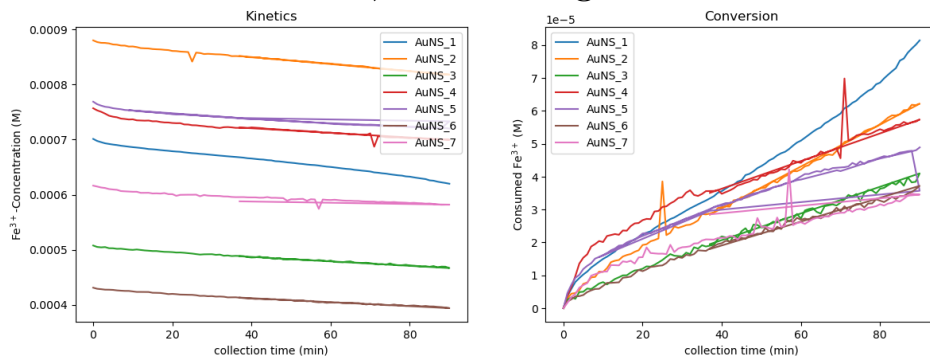


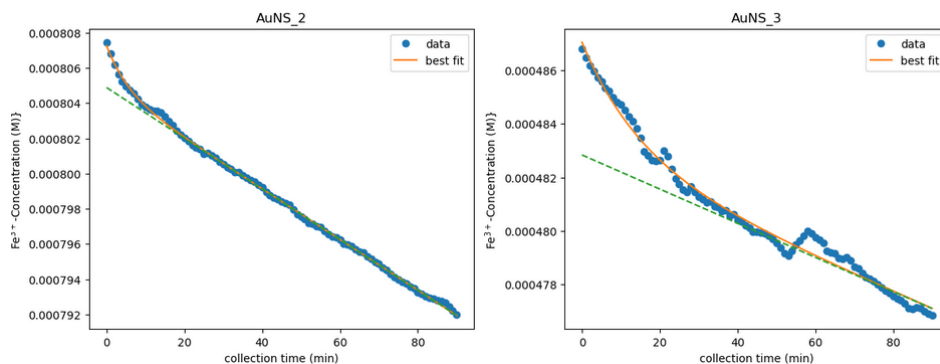
Abbildung 38: Ergebnis bei verschiedenen Laserintensitäten, mit Ethanol als Reduktionsmittel. Verlauf der Kinetik und Umwandlung von Ferricyanid zu Ferrocyanid. Zunächst lässt sich bei allen Größen ein exponentieller Abfall der Kinetik beobachten, bevor diese linear verläuft. Der exponentielle Anteil lässt sich durch das Aufladen der NP während des Mischprozesses im Dunkeln erklären. Der lineare Anteil beschreibt die Reduktion durch Licht. Die Umwandlung ist das Gegenstück zur Kinetik und beschreibt, wie die Konzentration des Ferricyanids mit der Zeit abnimmt.

Die Farben sind aufgrund einer unterschiedlichen Anzahl an Partikelgrößen in Abb.38 irritierend. Alle 3 Variationen der Laserintensitäten haben den höchsten molaren Anteil bei Größe 2, gefolgt von Größe 5. Für die weiter unten liegenden molaren Anteile

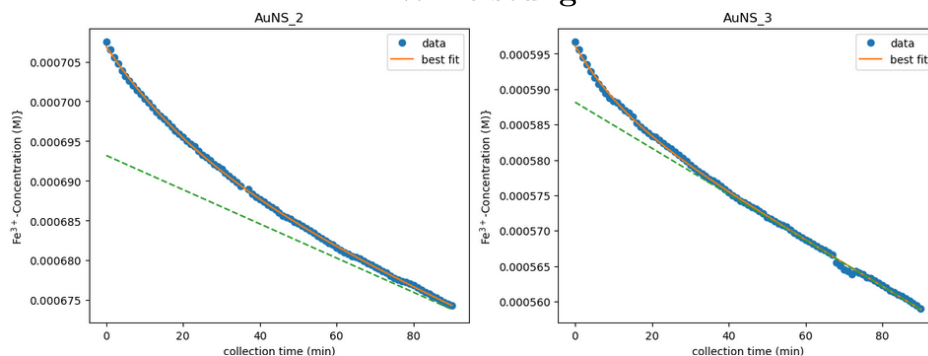
kommt es zu einer kleinen Variation der Partikelgrößen zwischen den 3 Abbildungen. Der Einfluss der Leistung lässt sich in der Conversion einfacher erkennen: für 250 mW Das Maximum der Konzentrationskurve von der Ferricyanid Kurve verläuft von 0 bis $2 \cdot 10^5$, für 1 W von 0 bis $4 \cdot 10^5$ und für 1,5 W von 0 bis $8 \cdot 10^5$. Das ergibt Sinn, da bei höheren Leistungen auch mehr Photonen absorbiert worden sind.

Zoomt man in die Spektren von den Größen 2 und 3 rein, so erhält man die folgenden Darstellungen:

250 mW Leistung



1 W Leistung



1,5 W Leistung

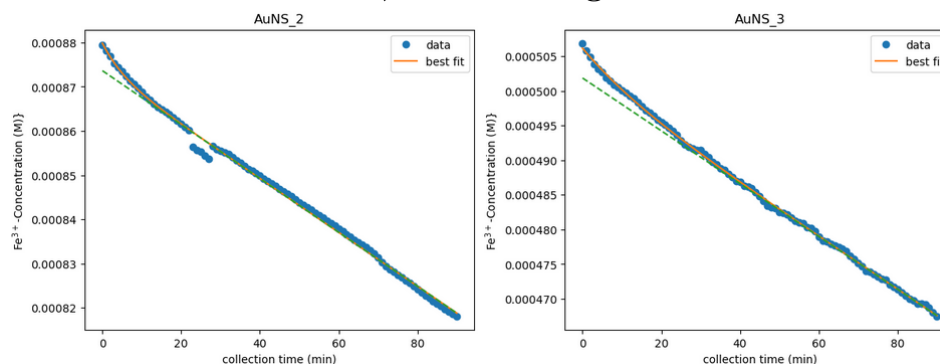


Abbildung 39: Für die Messung bei unterschiedlichen Laserintensitäten mit Ethanol als Reduktionsmittel. Zu sehen ist die Konzentrationsabnahme des Ferricyanids. Auch hier ist eine exponentielle Abnahme der Konzentration zu sehen, bevor diese schließlich linear verläuft. Dies deutet darauf hin, dass sich das NP bereits vor der Messung negativ aufgeladen hat.

Wie bereits in Abb.38 zu sehen war, nimmt die Konzentration von Ferricyanid für höhere Laserintensitäten stärker ab. Während sich bei 250mW Leistung eine molare Konzentrationvariation von $16 \cdot 10^{-5} \text{M}$ beobachten lässt, variieren die Konzentrationen für 1W um $35 \cdot 10^{-5} \text{M}$ und für 1,5W um $60 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

TOF und QY

NP	$\text{TOF}_{NP-Fe-250mW}$	$\text{TOF}_{NP-Fe-1W}$	$\text{TOF}_{NP-Fe-1,5W}$
Number	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$
1	0,012		0,067
2	0,126	0,200	0,528
3	0,166	0,693	0,899
4	1,270	2,439	5,368
5	1,437	3,235	3,869
6	2,018	4,104	8,754
7	5,520	11,618	13,205

Tabelle 10: TOF für den linearen Bereich unterschiedlicher Laserintensitäten. Ethanol als Reduktionsmittel

NP	$\text{QY}_{Fe-250mW}$	QY_{Fe-1W}	$\text{QY}_{Fe-1,5W}$
Number	$[\%]$	$[\%]$	$[\%]$
1	0,000010		0,000009
2	0,000008	0,000003	0,000006
3	0,000005	0,000005	0,000004
4	0,000007	0,000003	0,000005
5	0,000006	0,000003	0,000003
6	0,000004	0,000002	0,000003
7	0,000007	0,000004	0,000003

Tabelle 11: QY für den linearen Bereich und unterschiedlicher Laserintensitäten. Ethanol als Reduktionsmittel

NP	$\text{TOF}_{init-250mW}$	$\text{TOF}_{init-1W}$	$\text{TOF}_{init-1,5W}$
Number	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$	$[(1/\text{sec.})/\text{NP}]$
1	$2,337 \cdot 10^7$		$2,094 \cdot 10^8$
2	$5,699 \cdot 10^8$	$1,239 \cdot 10^8$	$5,650 \cdot 10^8$
3	$6,321 \cdot 10^8$	$5,842 \cdot 10^8$	$5,954 \cdot 10^8$
4	$8,710 \cdot 10^9$	$2,052 \cdot 10^9$	$8,971 \cdot 10^9$
5	$6,621 \cdot 10^9$	$8,064 \cdot 10^9$	$2,430 \cdot 10^9$
6	$2,460 \cdot 10^{11}$	$2,441 \cdot 10^{10}$	$3,232 \cdot 10^9$
7	$4,650 \cdot 10^{10}$	$5,661 \cdot 10^{10}$	$2,347 \cdot 10^{10}$

Tabelle 12: TOF für den exponentiellen Bereich und unterschiedlicher Laserintensitäten. Ethanol als Reduktionsmittel.

NP	$QY_{init-250mW}$	$QY_{init-1W}$	$QY_{init-1,5W}$
Number	[%]	[%]	[%]
1	$1,8887 \cdot 10^4$		$2,8209 \cdot 10^4$
2	$3,7888 \cdot 10^4$	$2,0600 \cdot 10^3$	$6,2602 \cdot 10^3$
3	$1,7888 \cdot 10^4$	$4,0818 \cdot 10^3$	$2,7738 \cdot 10^3$
4	$4,653 \cdot 10^4$	$2,7407 \cdot 10^3$	$7,9865 \cdot 10^3$
5	$2,6612 \cdot 10^4$	$8,1032 \cdot 10^3$	$1,6281 \cdot 10^3$
6	$50,7892 \cdot 10^4$	$1,3030 \cdot 10^4$	$1,1122 \cdot 10^3$
7	$5,7783 \cdot 10^4$	$1,7585 \cdot 10^4$	$4,8605 \cdot 10^3$

Tabelle 13: QY für den linearen Bereich und unterschiedliche Laserintensitäten. Ethanol als Reduktionsmittel.

7.7 Dunkelmessung

Das Absorptionsspektrum des Mischspektrums (blau) und des Plasmonenspektrums (orange):

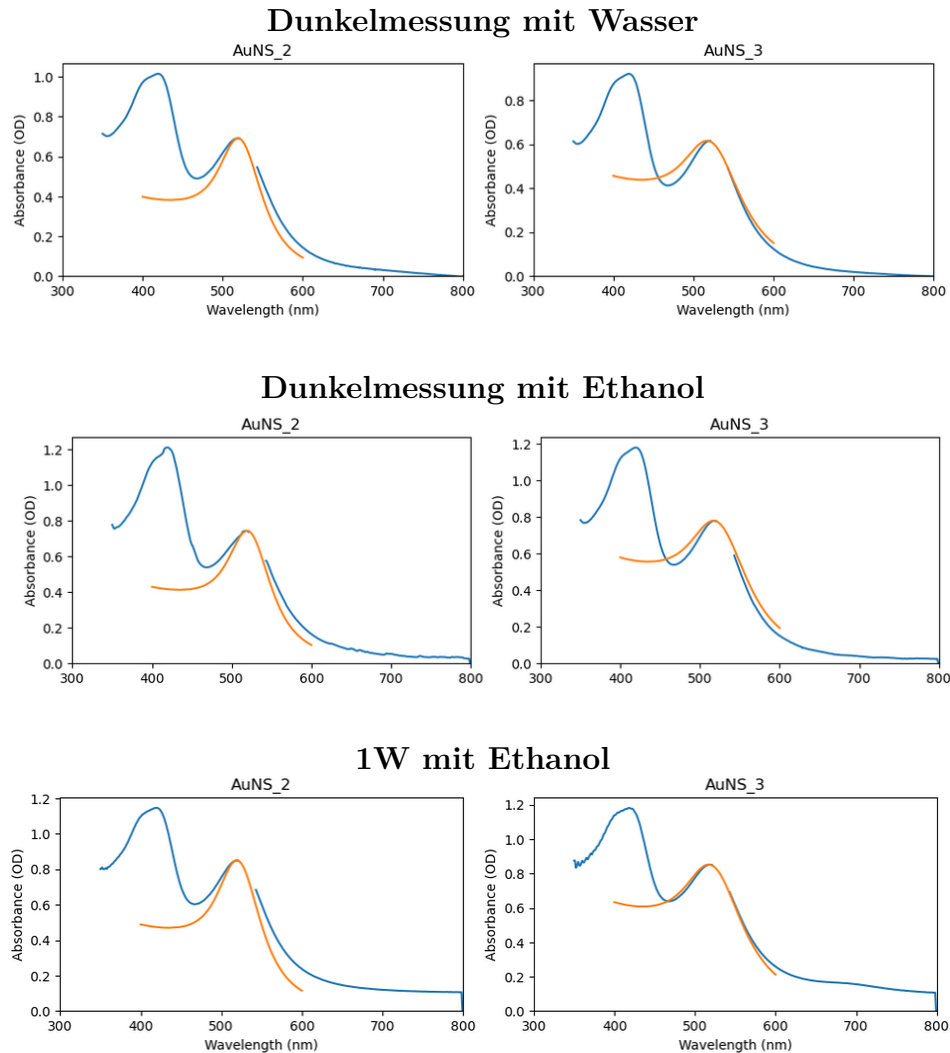


Abbildung 40: Absorbance der Dunkelmessungen mit Wasser und Ethanol. Als Vergleich wurde noch die 1 W Messung mit Ethanol eingebracht. Beispielhaft sind hier die Größen 2 und 3 dargestellt. Absorbance der gesamten Lösung (blau- Plasmonen+AuNS+Ferricyanid) und des reinen Plasmonenspektrums (orange) nach der Wellenlänge aufgetragen. Das Plasmonenspektrum wurde auf das Maximum der Plasmonenresonanz des Mischspektrums normiert.

Vergleicht man die Messungen mit miteinander, so stellt man für das Plasmonenspektrum (orange) fest, dass deren Höhen variieren. Dies liegt an unterschiedlichen optischen Dichten, denn der Plasmonenpeak ist nicht von der Intensität des Lichts abhängig.

Parameter während der Messung:

NP	Durchmesser	OD _{EtOH}	NP Konz. _{EtOH}	OD _{H2O}	NP Konz. _{H2O}
Number	[nm]		[μM]		[μM]
1	4,04			0,704	0,1816
2	8,61	0,742	0,0156	0,692	0,0146
3	11,07	0,778	0,0071	0,616	0,0057
4	18,26	0,745	0,0013	0,658	0,0012
5	19,86	0,760	0,0010	0,509	0,0007
6	24,32	0,741	0,0005	0,550	0,0004
7	28,65	0,769	0,0003	0,465	0,0002

Tabelle 14: Für die Messung im Dunkeln mit Ethanol bzw. Wasser als Reduktionsmittel. Eingetragen sind die optische Dichte und die Nanopartikelkonzentration in μM für jede Größe der Nanopartikel.

In dieser Messung wurden keine Photonen absorbiert, aber die Nanopartikelkonzentration kann weiterhin ermittelt werden:

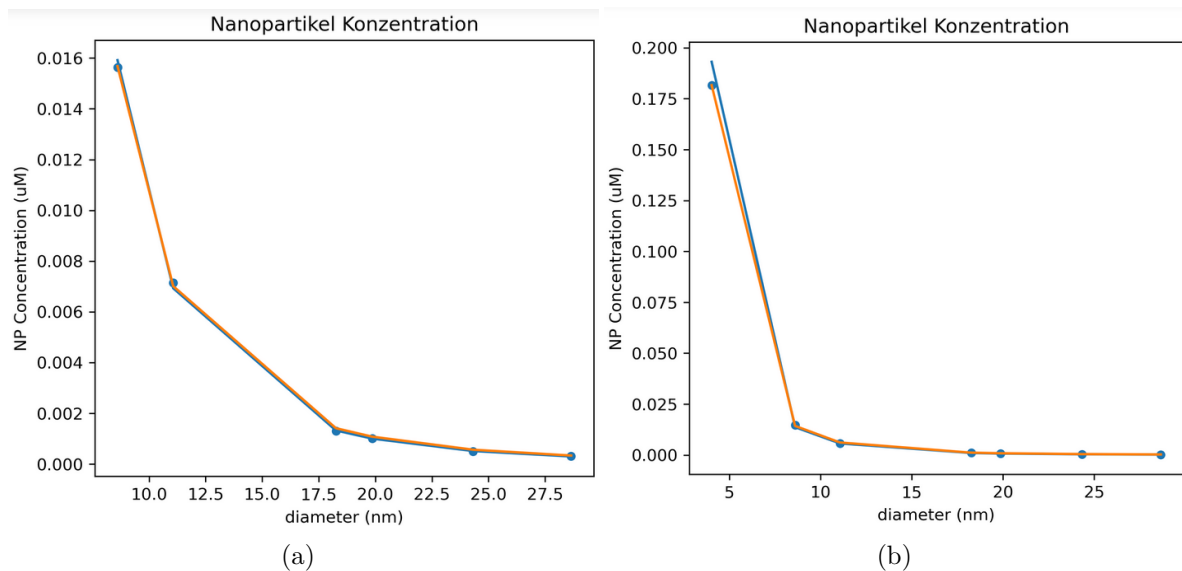
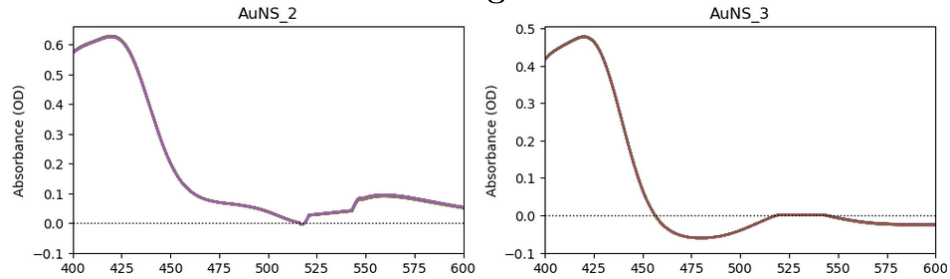


Abbildung 41: Nanopartikelkonzentration von der Lösung (a) mit Ethanol und (b) mit Wasser. Die Nanopartikelkonzentration (in μM) nimmt für größere Nanopartikel ab, da die Lösungen immer die gleiche Menge an Gold beinhalten, diese sich aber auf größere NP verteilen. Es scheinen mehr NP in der Lösung mit Wasser zu sein als in der Lösung mit Ethanol.

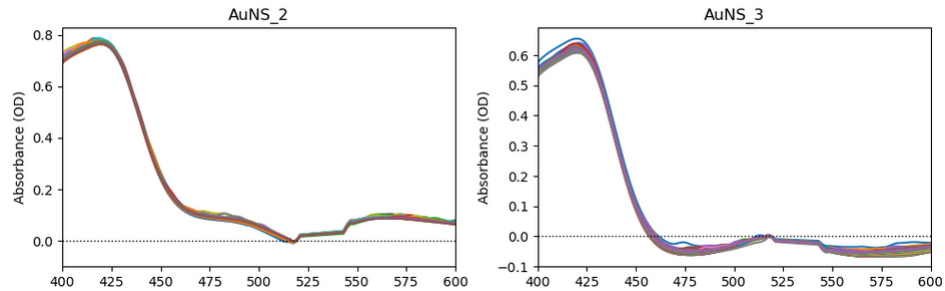
Die Anzahl der NP ergibt sich aus der OD und der simulierten Absorptionskoeffizienten. Da für Ethanol die Größe 1 fehlt ergibt sich aus der Grafik 41 und der Tabelle 14, dass Ethanol eine höhere NP Konzentration aufweist.

Weiterhin kann das bereinigte Spektrum und damit die Abnahme des Ferricyanids betrachtet werden:

Dunkelmessung mit Wasser



Dunkelmessung mit Ethanol



1W Leistung mit Ethanol

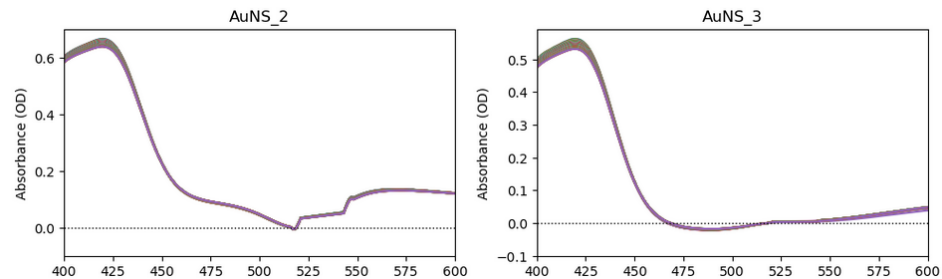


Abbildung 42: Konzentrationsabnahme des Ferricyanids für die Dunkelmessungen mit Wasser und Ethanol sowie bei 1W mit Ethanol. Hier ist die Absorbance nach Abzug des Plasmonenpeaks nach der Wellenlänge aufgetragen.

Vergleicht man die Konzentrationsabnahme der Dunkelmessung mit Wasser mit der mit Ethanol, so fällt auf, dass die Konzentration des Ferricyanids mit Wasser deutlich weniger abfällt, also auch weniger Umwandlungen stattfinden. Wie bereits erwähnt, scheint Wasser ein schlechteres Reduktionsmittel zu sein.

Auch fällt auf, dass die resultierende Endkonzentration von Ferricyanid geringer ausfällt wenn Licht eingestrahlt wurde, als wenn die Messung mit Ethanol ohne Licht vonstattengegangen ist. Allerdings scheint die Anfangskonzentration auch geringer gewesen zu sein als bei der Dunkelmessung mit Ethanol.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Kyra Peikert, geboren am 14.05.1994 in Böblingen, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel genutzt habe.

Potsdam, 12.12.2024