



Bachelorarbeit

Untersuchung ultraschneller Dynamiken an Gold-Palladium-Nanopartikeln

Erweiterung der Analyse transienter Relaxationsprozesse von Nanosphären auf Nanorods

Betreuer: Felix Stete

Erster Gutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Holger Lange

Autorin: Maja Ruprecht

Eine Abschlussarbeit zur Erlangung des „Bachelor of Science“

Ultraschnelle Dynamik in Kondensierter Materie

Institut für Physik und Astronomie

Universität Potsdam

24.06.2025

Kurzdarstellung

Die Untersuchung ultraschneller elektronischer Relaxationsprozesse in metallischen Hybridnanopartikeln liefert zentrale Einblicke in die Energieumverteilung auf der Nanoskala und bildet die Grundlage für zukünftige materialwissenschaftliche Anwendungen. Ziel dieser Bachelorarbeit war die Ausweitung der Untersuchung von Elektron-Phonon-Relaxationsprozessen an Gold-Palladium-Nanosphären auf Gold-Palladium-Nanorods mittels Pump-Probe-Spektroskopie. Aufbauend auf einer Referenzstudie wurden Nanorods mit 400 nm- und 800 nm-Laserpulsen angeregt und ihre transienten Transmissionssignale ausgewertet. Die ermittelten Relaxationszeiten zeigen, dass sich die etablierten Vorstellungen grundsätzlich auf Nanorods übertragen lassen. Der Einfluss des Palladium-Anteils folgte dabei vergleichbaren Mechanismen wie bei sphärischen Partikeln. Form- oder Anregungsabhängigkeiten der transienten Dynamik konnten nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse bilden die Grundlage für weiterführende systematische Studien und den gezielten Einsatz von hybriden Nanopartikeln in Wissenschaft und Technik.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund.....	3
2.1 Die dielektrische Funktion und ihre Zeitabhängigkeit	3
2.2 Plasmonenresonanzen	9
2.3 Änderungen des Extinktionsquerschnitts	11
2.4 Verhalten von hybriden Nanopartikeln.....	14
3 Experimentelle Methoden	17
3.1 Transiente Transmissionsspektroskopie	17
3.2 Messreihenaufnahme.....	19
3.3 Probencharakterisierung	25
4 Auswertung und Diskussion.....	28
4.1 Chirp-Korrektur der Daten	29
4.2 Bestimmung der Abfallzeiten.....	31
4.3 Ergebnisse der Gold-Palladium-Sphären	32
4.4 Ergebnisse der Gold-Palladium-Rods	38
4.4.1 Wahl der Resonanz	39
4.4.2 Wahl der Anregungswellenlänge	42
4.4.3 Einfluss des Palladium-Anteils	44
5 Fazit und Ausblick.....	50
6 Literaturverzeichnis.....	52
7 Anhang	53
8 Selbstständigkeitserklärung.....	64

1 Einleitung

Metallische Nanopartikel faszinieren Wissenschaft und Technik seit Jahrhunderten. Bereits im 17. Jahrhundert wurden Gold-Nanopartikel aufgrund ihrer rubinroten Färbung als Pigmente für Buntglasfenster eingesetzt. Ihre Farbe erhalten die als Massivmetall normalerweise golden glänzenden Partikel durch die Größenbeschränkung. „As a consequence of reducing the size and the dimensionality of a material, its electronic properties change drastically as the density of states and the spatial length scale of the electronic motion are reduced with decreasing size“ (Stephan Link & El-Sayed, 1999, S. 1). Eine unmittelbare Folge dieses Effekts stellt die Ausbildung kohärenter Schwingungen der Leitungsbandelektronen nach Anregung durch ein elektromagnetisches Feld, lokalisierte Oberflächenplasmonen genannt, dar. Diese beeinflussen das Absorptionsverhalten der Partikel maßgeblich. So absorbieren und streuen sphärische Gold-Nanopartikel vor allem zwischen 400 nm und 600 nm, also im Blaugrünen, wodurch die typische Transmissionsfarbe „gold-rubin“ entsteht.

Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften von metallischen Partikeln auf der Nanoskala bringen neben ihren schillernden Farben auch eine Vielzahl weiterer interessanter Phänomene hervor und besitzen für Wissenschaftler auf der Suche nach neuartigen Materialien großes Potenzial. Einsatzmöglichkeiten finden sich zum Beispiel in Bereichen der ultraschnellen Datenkommunikation, der Umwandlung von Solarenergie oder in der Fotochemie. In letzterer gewinnt der Begriff der plasmonischen Antennen-Reaktor-Photokatalyse zunehmend an Bedeutung. Er beschreibt eine Kombination aus optischer Verstärkung durch ein optisch aktives Edelmetall („Antenne“) und chemischer Reaktivität durch ein katalytisch aktives Metall („Reaktor“) zur effizienten Antreibung chemischer Reaktionen. Erste Forschungsergebnisse zeigen, dass hybride Nanopartikelsysteme aus Gold und Palladium in der Lage sind, optische Energie effizient in stark auf dem katalytisch aktiven Palladium lokalisierte thermische Energie umzuwandeln.

Die gezielte Untersuchung der zugrunde liegenden ultraschnellen Relaxationsprozesse in solchen Systemen ist daher nicht nur von grundlagenwissenschaftlichem Interesse, sondern besitzt auch unmittelbare Relevanz für zukünftige technologische Anwendungen, in welchen die gezielte Steuerung elektronischer Relaxationsprozesse eine zentrale Rolle spielt. Vor diesem Hintergrund gewinnt die systematische Erweiterung bestehender Studien auf anisotrope Partikelformen – wie etwa Nanorods - besondere Bedeutung. Sie ist dabei sowohl für das Verständnis der strukturellen Abhängigkeit von Relaxationsprozessen als auch die Erweiterung theoretischer Modelle wesentlich.

Der Schwerpunkt dieser Bachelorarbeit ist es, die Untersuchung von Gold-Palladium-Sphären, wie sie in der Studie von Stete et al. (2025) durchgeführt wurde, auf Gold-Palladium-Nanorods auszuweiten und dabei die Übertragbarkeit bekannter Theorien und Modelle auf diese neuen Partikel im Rahmen der Pump-Probe-Spektroskopie zu überprüfen. Dies geschieht auf Basis des Zwei- bzw. Drei-Temperaturen-Modells, welches die Energieumverteilung innerhalb eines Nanopartikels nach Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls anhand der Abfallzeit des transienten Transmissionssignals beschreibt. Zur Validierung werden Messdaten für dieselben Nanosphären wie in der Referenzstudie aufgenommen und mit neuen Daten zu Nanorods verglichen.

Um dieses Ziel zu erreichen, soll zunächst das aktuelle theoretische Verständnis der relevanten physikalischen Prozesse festgehalten werden. Ausgehend von der dielektrischen Funktion als mathematische Beschreibung der Reaktion metallischer Nanopartikel auf Lichteinwirkung wird ein physikalisches Modell vorgestellt, das die optischen Eigenschaften von Gold-Nanostrukturen im Kontext dieser Experimente analysiert. Die Plasmonenresonanzen stehen dabei als zentrales Werkzeug zur Untersuchung ultraschneller Dynamiken im Fokus. Insbesondere wird auf die Unterschiede der optischen Antwort in Abhängigkeit von der Partikelform und -zusammensetzung hingewiesen, also konkret die Differenzierung zwischen Nanosphären und Nanorods sowie hybridisierten und nicht-hybridisierten Partikeln vorgenommen. Diese ist essenziell für das weitere Verständnis der experimentellen Beobachtungen. Im Anschluss werden im Kontext der angewandten experimentellen Methoden die transiente Transmissionsspektroskopie allgemein, die Datenerfassung und wichtige Eigenschaften der verwendeten Proben dargestellt. Die Auswertung erfolgt strukturiert nach Teilaspekten. Nach der Vorstellung des Auswerteverfahrens werden Ergebnisse der Nanosphären präsentiert. Anschließend erfolgt eine detaillierte Analyse der Nanorod-Daten, wobei die Abhängigkeit des Abfallverhaltens von der Anregungsart und dem Palladium-Anteil untersucht und mit den Sphärendaten abgeglichen wird. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse und diskutiert Perspektiven für weiterführende Untersuchungen im Bereich der plasmonischen Katalyse mit hybriden Nanostrukturen.

2 Theoretischer Hintergrund

Die ultraschnelle Anregung von Nanopartikeln in Pump-Probe-Experimenten führt zu einer mit der zeitaufgelösten Transmissionsspektroskopie beobachtbaren Veränderung des Extinktionsquerschnitts. Das Verständnis der Verbindung zwischen der optischen Antwort eines Partikels und seiner zugrundeliegenden Materialeigenschaften ist essenziell für die Interpretation der Messdaten und die spätere technische Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse.

In diesem Kapitel wird die dielektrische Funktion als grundlegende Beschreibung der inneren, mit einer Lichtanregung verbundenen Prozesse in metallischen Nanopartikeln vorgestellt. Es wird speziell auf ihren Zusammenhang mit den optischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln eingegangen, bevor die Theorie auf hybride Nanopartikel ausgeweitet wird.

2.1 Die dielektrische Funktion und ihre Zeitabhängigkeit

Die optische Antwort von Metall-Nanopartikeln auf eine Wechselwirkung mit Licht kann auf Basis eines Modells über die wellenlängen- und zeitabhängige dielektrische Funktion eines Materials erklärt werden.

Die Permittivität bzw. dielektrische Funktion eines Materials beschreibt dessen Reaktion auf ein äußeres elektrisches Feld. Dies passiert über eine Verschiebung der vorhandenen Ladungsträger, also eine Polarisierung P des Materials durch ein äußeres Feld E . Es gilt die allgemeine Beziehung für die dielektrische Verschiebung D :

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (1)$$

Hierbei ist ε_0 die Vakuumpermittivität und ε die relative Permittivität des Materials. Also ist die auftretende Polarisierung nur über die dielektrische Funktion mit dem einfallenden Feld verbunden. χ stellt die elektrische Suszeptibilität dar.

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E = \varepsilon_0 \chi E \quad (2)$$

Eine größere Permittivität bedeutet eine größere Polarisierung des Materials bei gleichem außen angelegten Feld. In unserem Fall betrachten wir eine Anregung durch Licht, also ein

oszillierendes elektromagnetisches Feld, was zu einer ebenfalls oszillierenden Polarisierung führt. Die dielektrische Funktion lässt sich als komplexe Funktion schreiben:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i * \varepsilon_2(\omega) \quad (3)$$

Das Auftreten eines Imaginärteils spiegelt eine Absorption von Energie, also die Dämpfung des elektrischen Felds im Material wider (Felix Stete, 2021).

In Edelmetallen wie Gold setzt sich die dielektrische Funktion aus einem Anteil freier Elektronen im Leitungsband (Drude-Term) und einem Anteil von zunächst in inneren Energiebändern gebundenen Elektronen (Interband-Term) zusammen. Betrachte hierzu kurz die Elektronenverteilung im Festkörper.

Die Verteilung der Elektronen auf die Energiezustände folgt der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E, \theta) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B \theta}} + 1} \quad (4)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B und der Fermi-Energie E_F .

Die verfügbaren Energiezustände sind durch die Bandstruktur des jeweiligen Materials vorgegeben. Die Bandstruktur für Gold ist in Abbildung 1 dargestellt. In diesem Diagramm erkennt man mit den blauen Linien Bänder, welche den Wellenvektoren der Elektronen ganz bestimmte Energiewerte zuweisen. Alle dunkelblauen Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F sind besetzt, die hellblauen Zustände oberhalb zunächst noch unbesetzt. Dies entspricht der Fermi-Verteilung im nicht angeregten Zustand (streng genommen bei der Elektronentemperatur $\theta_e = 0\text{ K}$).

Die Elektronen im obersten, nur teilweise besetzten Band, die sogenannten Leitungsbandelektronen, werden als freibeweglich mit einer effektiven Masse

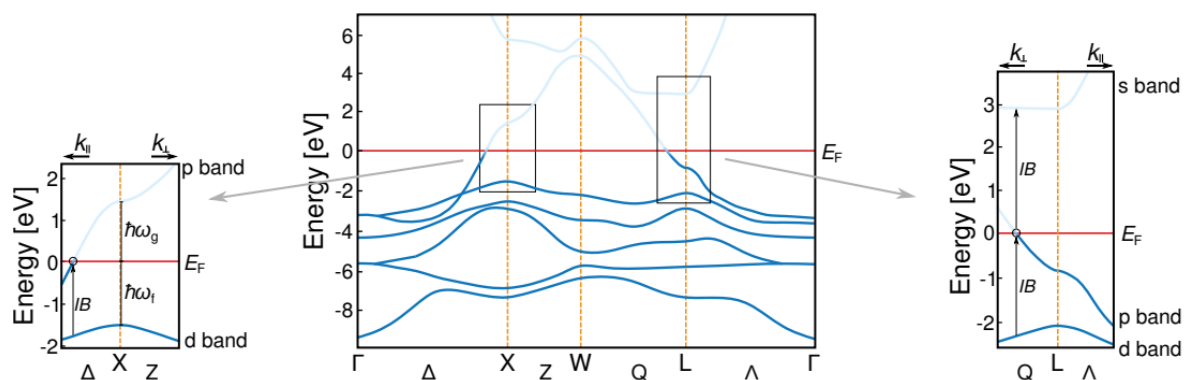


Abbildung 1: Bandstruktur von Gold, aus Felix Stete (2021, S. 50).

$m_{e,con}$ beschrieben und können durch Licht zu Positionsveränderungen, sprich Polarisationsänderungen, angeregt werden. Dies resultiert in den sogenannten Drude-Termen der dielektrischen Funktion:

$$\varepsilon_{1,Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \xi^2} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{2,Drude}(\omega) = \frac{\xi\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \xi^2)} \quad (6)$$

Hierbei ist ω die Frequenz des einfallenden Lichts und

$$\omega_p = \sqrt{\left(\frac{ne^2}{m_{e,con} * \varepsilon_0} \right)} \quad (7)$$

die Plasma-Frequenz mit der Elektronendichte n und der Elektronenladung e . ξ ist eine temperaturabhängige Dämpfungskonstante der freien Elektronenbewegung im Material, abhängig von den Raten der Elektron-Phonon-, Elektron-Elektron- und Elektron-Oberflächen-Streuung (Stoll et al., 2014). Vergleicht man dieses Drude-Modell mit experimentellen Daten für die dielektrische Funktion von Gold, erkennt man bei der Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge kleiner als 800 nm eine deutliche Diskrepanz im imaginären Part der Drude-Permittivität. Erklärt wird diese über das Auftreten der bereits erwähnten Interband-Übergänge (Felix Stete, 2021).

Bei Übergängen zwischen den Energiebändern muss ein Photon absorbiert werden, welches der Energiedifferenz zwischen einem besetzten Zustand eines niedrigeren Bands und einem unbesetzten Zustand eines höheren Bands mit demselben Wellenvektor entspricht. Im Fall von Gold finden Interband-Übergänge im sichtbaren Spektralbereich um 650 nm an den Punkten L (Übergänge vom d- ins p-Band und vom p- ins s-Band) und X (Übergang vom d- ins p-Band) der Brillouin-Zone statt (siehe Abbildung 1).

Für die Berechnung der Permittivität von Interband-Übergängen im Rosei-Modell wird die sog. joint density of states (kurz: JDOS), welche die Anzahl der erlaubten elektronischen Zustände für einen bestimmten Übergang bei gegebener Photonenenergie und Temperatur des Systems angibt, genutzt. Das Endergebnis dieser Berechnungen ist direkt proportional zum imaginären Teil der Permittivität, der sich ergibt zu:

$$\varepsilon_{2,IB}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\varepsilon_0 m_e^2 \omega^2} [|P_{d,p}^X|^2 J_{d,p}^X(\omega) + |P_{d,p}^L|^2 J_{d,p}^L(\omega) + |P_{p,s}^L|^2 J_{p,s}^L(\omega)] \quad (8)$$

Hier werden die Beiträge aller möglichen Interband-Übergänge in der Gold-Bandstruktur addiert. Sie sind jeweils zusammengesetzt aus der JDOS J , multipliziert mit der Übergangswahrscheinlichkeit P des Übergangs, auch Oszillatorstärke genannt. Über die Kramers-Kronig-Beziehung kann daraus der reelle Teil der dielektrischen Funktion berechnet werden. Tatsächlich zeigt das Rosei-Modell (kombiniert mit dem Drude-Term der freien Elektronen) nun eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und experimentell festgestellten Permittivität von Gold (Felix Stete, 2021).

Die Fermi-Verteilung ist zeitlich nicht konstant. Ihre Änderung kann (nach größenabhängigen Korrekturen der Wechselwirkungsraten für kleine Nanopartikel) über die Boltzmann-Gleichung beschrieben werden als Änderung durch Puls-Anregung, interne Thermalisierung durch Elektron-Elektron-Übergänge, die Abgabe von Wärme an das Gitter über Elektron-Phonon-Kopplung oder die Abgabe von Wärme an die Umgebung:

$$\frac{df(E,t)}{dt} = \frac{\partial f(E,t)}{\partial t} \Big|_{exc} + \frac{\partial f(E,t)}{\partial t} \Big|_{e-e} + \frac{\partial f(E,t)}{\partial t} \Big|_{e-ph} + \frac{\partial f(E,t)}{\partial t} \Big|_{surface} \quad (9)$$

Die Zeitabhängigkeit ist eng mit der Temperaturverteilung innerhalb der Nanopartikel verknüpft. Anhand eines Anregungsprozesses durch einen Laserlicht-Impuls, beschrieben nach Stoll et al. (2014), lässt sich dies gut nachvollziehen.

Nach der Anregung über Elektronenabsorption entstehen Elektron-Loch-Paare im Leitungsband und die Elektronenverteilung wird athermisch, beschrieben durch eine Anregungstemperatur $\theta_{exc} = \theta_0 + \Delta\theta_{exc}$, welche der thermischen Verteilung eines Elektronengases derselben Gesamtenergie entspricht. Nun kann das Elektronengas über Elektron-Elektron-Wechselwirkungen innerhalb einiger hundert Femtosekunden thermalisieren. Bildlich gesprochen werden einzelne Elektronen durch die Anregung von Zuständen leicht unterhalb der Fermi-Energie in Zustände oberhalb versetzt. Durch interne Thermalisierung weicht die Fermi-Kante schließlich auf. Abbildung 2 zeigt die zeitliche Veränderung der Interband-Terme nach 100, 500 und 3000 Pikosekunden nach Anregung. Insbesondere wird mit dem Anstieg von $\Delta\varepsilon_2^{ib}$ bei bestimmten Wellenlängen in 2 b) klar, dass mit breiterer Fermi-Kante mehr Zustände vorhanden sind, welche Interband-Übergänge möglich machen.

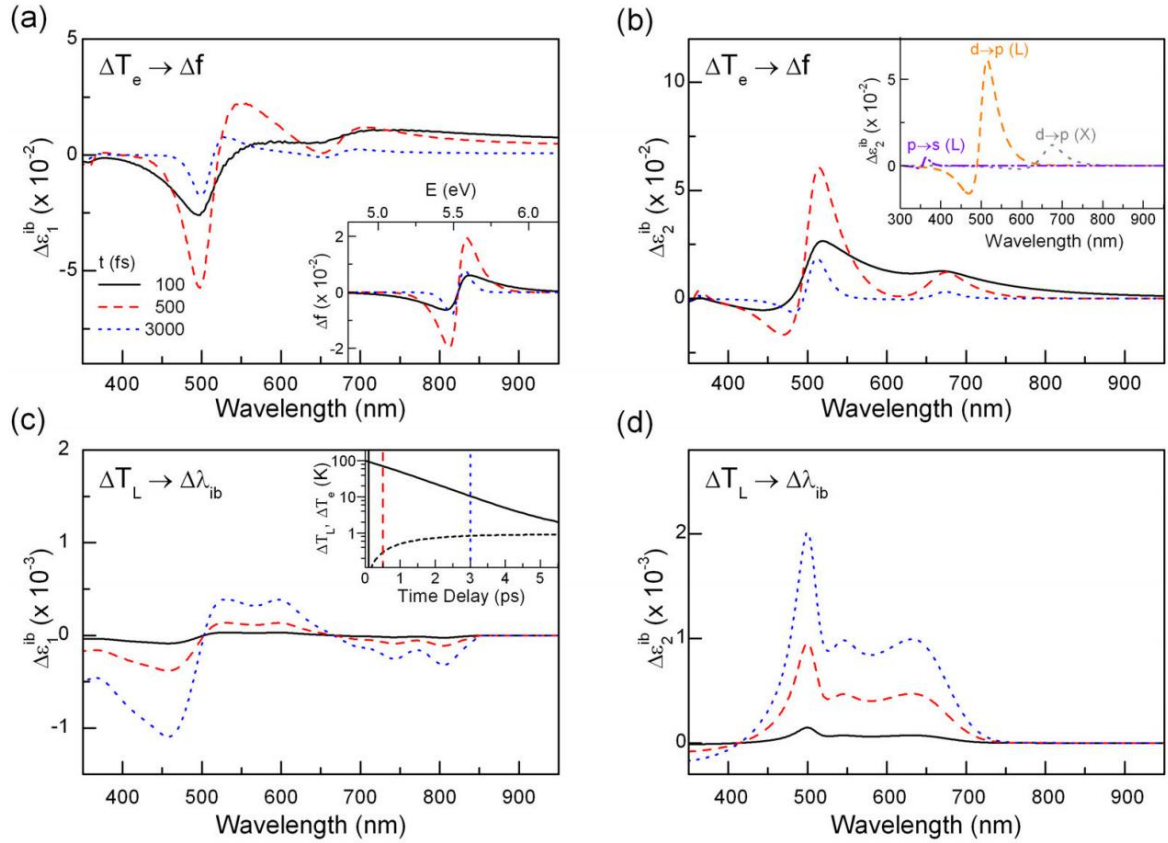


Abbildung 2: Berechnete Interband-Beiträge zur Änderung der dielektrischen Funktion zwischen den Bändern in Gold nach Anregung durch einen 50 fs ultraschnellen Pumpimpuls, der einer Elektronentemperaturerhöhung $\Delta\theta_{exc} = 100$ K und $\lambda_{pump} = 850$ nm entspricht. Die Änderungen in a) und b) resultieren aus Änderungen der Elektronentemperatur, solche in c) und d) resultieren aus Veränderungen der Gittertemperatur. Aus Stoll et al. (2014, S. 8).

Die Thermalisierung zwischen Elektronen und Gitter erfolgt auf Pikosekunden-Zeitskalen und baut die vorherigen Ausschläge der Interband-Terme langsam wieder ab. Man kann den Temperatúraustausch zwischen Elektronen und Phononen im Gold-Nanopartikel mithilfe eines Zwei-Temperaturen-Modells beschreiben:

$$C_e \frac{\partial \theta_e}{\partial t} = -G(\theta_e - \theta_L), \quad C_L \frac{\partial \theta_L}{\partial t} = G(\theta_e - \theta_L) \quad (10)$$

Diese gekoppelten Differentialgleichungen beschreiben die zeitliche Änderung der thermischen Energie der Elektronen als Energieaustausch zwischen Elektronen- (θ_e) und Phononentemperatur (θ_L) mit dem Elektron-Phonon-Kopplungsterm G als Proportionalitätskonstante. Dabei ist $C_e = \gamma_{Au} \theta_e = 65 \frac{J}{m^3 K^2} \theta_e$ die spezifische Wärmekapazität von Gold. γ_{Au} ist die Sommerfeld-Konstante und proportional zur Elektronenzustandsdichte auf dem Fermi-Level. Dasselbe gilt analog für die Änderung der thermischen Energie des

Gitters. Die Elektronen- und Phononen-Temperatur θ_e und θ_L gleichen sich schließlich bis auf eine Gleichgewichtstemperatur θ_{eq} an:

$$\theta_{eq} = \theta_0 + \frac{\theta_{exc}^2 - \theta_0^2}{\frac{2C_L}{a}} \quad (11)$$

Hierbei ist θ_0 die Anfangstemperatur des Systems, θ_{exc} die Temperatur nach Pulsanregung, C_L die spezifische Wärmekapazität des Gitters und a eine Materialkonstante. Für schwache Elektronenheizung $\theta_0 \gg \Delta\theta_{exc}$ (im Low-Perturbation-Limit) erfolgt der Angleich der Temperaturen auf θ_{eq} exponentiell:

$$\begin{aligned} \theta_e(t) &\approx \theta_{eq} + (\theta_{exc} - \theta_{eq}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{e-L}}\right) \\ \theta_L(t) &\approx \theta_{eq} - (\theta_{eq} - \theta_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{e-L}}\right) \end{aligned} \quad (12)$$

Die Zerfallsrate $\tau_{e-L} = \tau$ (vgl. Stete et al., 2025) ergibt sich durch Lösen des Zwei-Temperaturen-Modells, ist durch das Verhältnis der Sommerfeld-Konstante γ und des Kopplungsterms G gegeben und proportional zur Elektronentemperatur:

$$\tau_{Au} = \frac{\gamma_{Au}}{G_{Au}} (\theta_0 + \Delta\theta_{exc}) \quad (13)$$

Für eine ausreichend kleine Menge an durch die Anregung eingelagerter Energie ΔQ lässt sich die Abfallzeit auch schreiben als:

$$\tau_{Au} = \tau_0 + \frac{\Delta Q}{G_{Au} V_{Au} \theta_0} = \frac{\gamma_{Au} \theta_0}{G_{Au}} + \frac{\Delta Q}{G_{Au} V_{Au} \theta_0} \quad (14)$$

In der neuen (temporären) Gleichgewichtstemperatur werden die Beiträge der heißen Elektronendynamiken zur optischen Antwort des Nanopartikels vernachlässigbar. Allerdings haben die dielektrischen Funktionen noch nicht die Werte vor der Anregung erreicht, denn das System mit $\theta_{eq} > \theta_0$ hat durch die vergrößerten inneratomaren Abstände eine leicht veränderte Bandstruktur. Die Zustände und deren Besetzungen sind anders verteilt, was zu verschobenen Übergangsenergien der Interband-Übergänge führen kann (vgl. Abbildungen 2 c) und 2 d). Dies hat auch einen Effekt auf die Drude-Terme, weil sich mit der Gittertemperatur auch die

Elektron-Phonon-Streurate und die Elektronendichte ändern.

Auf Zeitskalen von einigen 10 Pikosekunden wird schließlich Wärme über die Oberfläche des Teilchens an die Umgebung abgegeben, begrenzt durch den teilchengrößenabhängigen Wärmewiderstand an der Oberfläche und die Wärmediffusion innerhalb der Umgebung. Die dielektrische Funktion sowie resultierend die optische Antwort des Partikels kehren zu ihrem Zustand vor der Anregung zurück (Stoll et al., 2014).

Nach diesem groben Überblick über die interne Energieumverteilung nach Lichtanregung fehlt für das Verständnis der optischen Antwort von Gold-Nanopartikeln in Pump-Probe-Experimenten schließlich noch der Effekt der Plasmonenresonanzen, auf welchen im folgenden Kapitel eingegangen wird.

2.2 Plasmonenresonanzen

In the case of metal nanoparticles, the most striking effect of spatial confinement is the appearance of the localized surface plasmon resonance (SPR), deeply affecting their color [...]. This resonance, associated to a collective electron motion, results in a strong enhancement and spatial localization of the electromagnetic fields inside and around metal nanoparticles (Stoll et al., 2014, S. 1).

Trifft ein externes elektromagnetisches Feld auf einen Nanopartikel, kann es die Wolke des freien Elektronengases aus dem Gitter auslenken. Dies führt zu einer Ansammlung positiver Ladungen auf einer Seite und negativer Ladungen auf der anderen Seite des Partikels, was wiederum eine Rückstellkraft auf die Ladungsträger, also eine Oszillation der Ladungsträgerdichte zur Folge hat. Diese sogenannten lokalisierten Oberflächenplasmonen treten auf, wenn die Frequenz des einfallenden Lichts mit der Frequenz der Elektronenschwingung übereinstimmt und sind durch die Permittivität des Materials und seiner Umgebung bestimmt.

Im Fall eines Nanopartikels, dessen Dimensionen kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts sind, kann dessen elektromagnetische Antwort approximiert werden durch die eines Dipols mit Dipolmoment p und der Polarisierbarkeit α im Zentrum des Partikels auf ein einfallendes oszillierendes elektrisches Feld $E(r, t) = E_0(r)e^{i\omega t}$, abhängig vom Ort des Nanopartikels und der Frequenz des einfallenden Lichts:

$$p = \epsilon_{med}\alpha E_0 e^{i\omega t} \quad (15)$$

ε_{med} ist die Permittivität des den Partikel umgebenden Mediums. Für einen sphärischen Gold-Nanopartikel ergibt sich durch Lösen der Laplace-Gleichung mithilfe der entsprechenden Randbedingungen eine Polarisierbarkeit von:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon_{sph}(\omega) - \varepsilon_{med}(\omega)}{\varepsilon_{sph}(\omega) + 2\varepsilon_{med}(\omega)} \quad (16)$$

Hierbei stellen a den Radius des Teilchens und ε_{sph} die Permittivität des Gold-Partikels dar. Mit der frequenzabhängigen Permittivität wird auch die Polarisierbarkeit frequenzabhängig. Da die Absorption direkt proportional zum Imaginärteil der Polarisierbarkeit ist, folgt für den Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_{abs} \propto \text{Im}\left(\frac{\varepsilon_{sph} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{sph} + 2\varepsilon_{med}}\right) \quad (17)$$

Sie erreicht ihr Maximum, wenn gilt:

$$\varepsilon_{1,sph}(\omega) = -2\varepsilon_{med}(\omega) \quad (18)$$

Diese Resonanzbedingung bestimmt also, welche Wellenlänge von Licht der Schwingungsfrequenz der freien Elektronen entspricht, und heißt Fröhlich-Bedingung. Sie gilt, wenn der Imaginärteil $\varepsilon_{2,sph}$ der dielektrischen Funktion vernachlässigt werden kann. Achtung: Da dies bei Gold nicht der Fall ist, scheint die wahre Resonanzfrequenz gegenüber der Fröhlich-Bedingung etwas verschoben; Formel (18) stellt dennoch eine gute Approximation der Plasmonenresonanzfrequenz dar (Felix Stete, 2021).

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wird nicht nur mit sphärischen, sondern auch stäbchenförmigen Gold-Partikeln, Nanorods genannt, gearbeitet. Ihre optischen Eigenschaften können durch Ellipsoide approximiert werden, wenn die Ausmaße der Teilchen noch immer klein gegenüber der einfallenden Wellenlänge sind.

Wieder muss für diesen Ansatz die Laplace-Gleichung gelöst werden, nun für ein ellipsoidisches Objekt mit den Halbachsen a, b, c und der Permittivität ε_{sph} , eingebettet in ein Medium mit ε_{med} . Das Dipolmoment dieses Partikels, welcher wieder als Punktdipol im Partikelzentrum betrachtet wird, ergibt sich mit einer Polarisierbarkeit entlang der Achse i mit $i \in \{a, b, c\}$ zu:

$$\alpha_i = 4\pi\epsilon_0 abc \frac{\epsilon_{sph} - \epsilon_{med}}{3\epsilon_{med} + 3L_i(\epsilon_{sph} - \epsilon_{med})} \quad (19)$$

mit dem geometrischen Faktor L_i . Letzterer muss explizit für die Form des Ellipsoids berechnet werden. Für $a > b = c$ ergibt sich:

$$L_a = \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right) \text{ und } L_b = L_c = \frac{1-L_a}{2} \quad (20)$$

Die auf Nanorods generalisierte Fröhlich-Bedingung lautet nun:

$$\epsilon_{1,rod} = \epsilon_{med} \left(1 - \frac{1}{L_i} \right) \quad (21)$$

Es treten zwei Plasmonenresonanzen auf: die longitudinale Resonanz für Polarisationen entlang der langen Achse a und die transversale Resonanz für Polarisationen entlang b oder c , wobei Erstere gegenüber Letzterer rotverschoben ist (Felix Stete, 2021).

Mit diesen Erkenntnissen kann nun das gesammelte Wissen kombiniert werden, um die optische Antwort von Nanopartikeln auf Lichtanregung zu interpretieren.

2.3 Änderungen des Extinktionsquerschnitts

The optical response of a small-sized object is characterized by its absorption and scattering crosssections, σ_{abs} and σ_{sca} , defined as the ratio between absorbed/scattered powers and the intensity of the light beam incident on the particle, extinction cross-section σ_{ext} being the sum of σ_{abs} and σ_{sca} (Stoll et al., 2014, S. 2).

Die Messung in diesem Pump-Probe-Experiment erfolgt mit einem Transmissionsspektrometer, welches die Transmission des Lichts nach Extinktion, also Streuung und Absorption, misst. Es gilt für die Änderung der Transmission:

$$\frac{\Delta T}{T_0}(\lambda, t) = - \frac{\Delta \sigma_{ext}(\lambda, t)}{S} \quad (22)$$

Dabei ist S die Oberfläche des fokussierten Probe-Laserspots. Die Änderungen des Extinktionsquerschnitts sind wiederum direkt mit den Änderungen der dielektrischen Funktion verknüpft. Wenn man den Einfluss der Umgebungswärme vernachlässigt und von nur

schwachen induzierten Veränderungen im Nanopartikel ausgeht, ergibt sich für Licht der Wellenlänge λ zur Zeit t nach der Anregung eines Nanopartikels:

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_{ext}(\lambda, t) &= \frac{2\sigma_{ext}}{2\varepsilon_1}(\lambda) \Delta\varepsilon_1(\lambda, t) + \frac{2\sigma_{ext}}{2\varepsilon_2}(\lambda) \Delta\varepsilon_2(\lambda, t) \\ &= a_1(\lambda) \Delta\varepsilon_1(\lambda, t) + a_2(\lambda) \Delta\varepsilon_2(\lambda, t)\end{aligned}\quad (23)$$

Die Änderung des Extinktionsquerschnitts kann also als lineare Kombination der pump-induzierten, wellenlängen- und zeitabhängigen Änderungen des Realteils ε_1 und Imaginärteils ε_2 der dielektrischen Funktion beschrieben werden. Dabei stellen die Vorfaktoren a_1 und a_2 die spektrale Sensitivität dar (Stoll et al., 2014).

Für die einfachere Interpretation wird die dielektrische Funktion selbst noch unterteilt in Änderungen durch Elektronenprozesse ($\Delta\varepsilon_e$) und solche durch Gitterprozesse ($\Delta\varepsilon_L$), jeweils mit den entsprechenden Beiträgen der Drude- und der Interband-Terme:

$$\Delta\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon_e(t) + \Delta\varepsilon_L(t) = \Delta\varepsilon_e^{ib}(t) + \Delta\varepsilon_e^D(t) + \Delta\varepsilon_L^{ib}(t) + \Delta\varepsilon_L^D(t) \quad (24)$$

Wieder soll beispielhaft die Lichtanregung der Nanopartikel betrachtet werden, wobei nun der Fokus auf die damit verbundene, messbare Veränderung der Extinktionsspektren gelegt wird.

Für kleine Teilchen wie die hier betrachteten Partikel wird die Extinktion komplett von der Absorption dominiert, was die Auswertung der Daten erleichtert. Die optische Antwort von Gold-Nanopartikeln im nicht-angeregten Zustand ist Abbildung 3 dargestellt. Der Absorptionsquerschnitt ist direkt proportional zum Imaginärteil der Polarisierbarkeit und wird

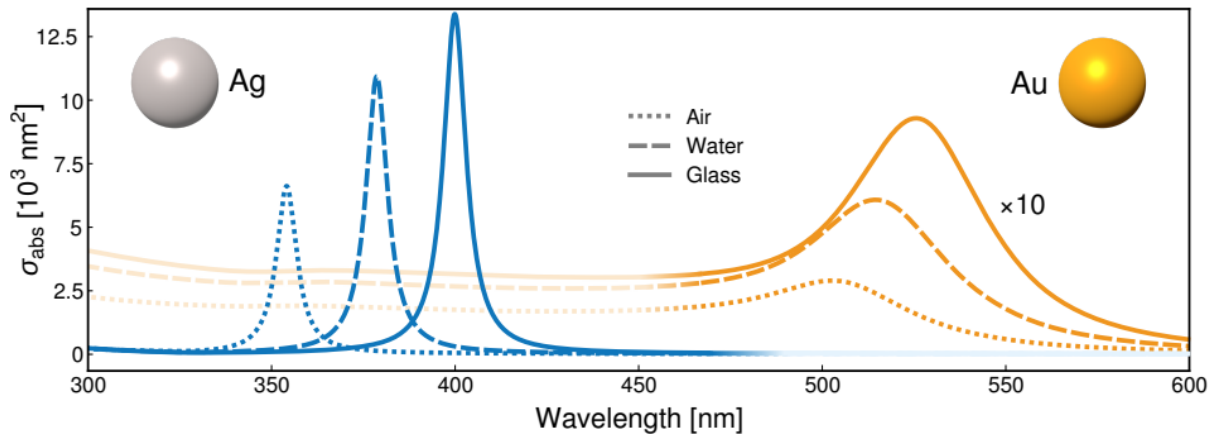


Abbildung 3: Absorptionsquerschnitte von sphärischen Silber- und Gold-Nanopartikeln, eingebettet in verschiedene Medien (Luft, Wasser, Glas), aus Felix Stete (2021, S. 22).

somit zusammen mit den Plasmonen resonant (Felix Stete, 2021).

Die Plasmonenresonanz von Gold liegt zwischen 500 nm und 550 nm, also in dem Bereich, in dem auch Interband-Übergänge stattfinden. Dies führt zu interessanten Phänomenen, etwa der Verbreiterung und Dämpfung der Resonanzen von Gold im Vergleich zum Silber, wo Interband-Übergänge erst bei höheren Frequenzen auftreten. Die Breite γ des Resonanzpeaks ist die Summe der Interband-Terme γ_{ib} mit:

$$\gamma_{ib} = \frac{v_R^3}{\omega_p^2} \varepsilon_2^{ib}(\nu_R) \quad (25)$$

Hierbei stellt ν_R die Resonanzfrequenz dar und ε_2^{ib} die zugehörige imaginäre dielektrische Funktion (Del Fatti et al., 2000).

Wird nun durch Lichtanregung Energie zugeführt, sorgt (wie zuvor bereits beschrieben) die zunächst athermische Elektronenverteilung für eine Änderung der Elektronenverteilung durch die Aufweichung der Fermi-Kante, was in einem Anstieg des Imaginärteils $\varepsilon_{e,2}^{ib}$ resultiert. Mehr Interband-Übergänge entziehen den Plasmonen mehr Energie, was zu einer geringeren Polarisierbarkeit und Lebenszeit der Anregungen führt. Dies ist mit einer größeren Linienbreite im Absorptionsspektrum verbunden und kann bei der transienten Transmissionsspektroskopie als Band höherer Transmissionen um das Zentrum des Plasmonenmaximums sowie höherer Absorptionen rechts und links im Spektrum beobachtet werden (Felix Stete, 2021). Mithilfe der Kramers-Kronig-Relation lässt sich berechnen, dass aus einer Energieinjektion ebenfalls ein Anstieg des Realteils $\varepsilon_{e,1}^{ib}$ folgt. Zusätzlich zur Resonanzverbreiterung ist entsprechend Gleichung (18) also auch eine Resonanzverschiebung hin zu niedrigeren Frequenzen zu beobachten (Del Fatti et al., 2000).

Diese Prozesse beeinflussen durch die quadratische Temperaturabhängigkeit der Elektron-Elektron-Streureate von der Elektronentemperatur auch den imaginären Drude-Term der dielektrischen Funktion; für schwache Anregungen ist $\Delta\varepsilon_{e,2}^D$ aber klein im Vergleich zu $\Delta\varepsilon_{e,2}^{ib}$. Die anschließende Wärmeabgabe an die Phononen des Systems hat zusätzlich einen Einfluss auf die dielektrische Funktion des Gitters; sowohl auf den Interband-Term $\Delta\varepsilon_L^{ib}$ wegen der Gitteraufweitung und resultierenden kleinen Änderungen der Bandstruktur als auch auf den Drude-Term $\Delta\varepsilon_L^D$ wegen Variationen der Plasmafrequenz ω_p und der Streureate der Leitungsband-Elektronen ξ . Bei kleinen Temperaturänderungen des Gitters $\Delta\theta_L$ wird von einer linearen Abhängigkeit der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_L$ von $\Delta\theta_L$ ausgegangen (Rouxel et al., 2021).

Das Zusammenspiel der Variationen aller Komponenten der dielektrischen Funktion $\Delta\epsilon$ und die damit verbundenen Effekte auf Form und Lage einer Plasmonenresonanz führen gemäß der Gleichungen (22) und (23) zu einer beobachtbaren Veränderung der relativen Transmission $\frac{\Delta T}{T_0}$ im Frequenzbereich der Plasmonenresonanz nach Anregung durch einen Laser-Pump-Puls. Die Analyse des Transmissionssignals basiert auf dem vorgestellten Zwei-Temperaturen-Modell, in welchem das Elektronen-System mit der Temperatur θ_e über Elektron-Phonon-Kopplung mit dem Gittersystem und θ_L verbunden ist. Da jedoch auf kurzen Zeitskalen, also innerhalb der betrachteten ersten Pikosekunden, die Beiträge des Gitters zur Änderung der dielektrischen Funktion vernachlässigbar sind (Ferrera et al., 2020), wird im Rahmen dieser Arbeit angenommen, dass die Änderung der Transmission ausschließlich durch die zeitliche Entwicklung der Elektronentemperatur beschrieben werden kann.

Im Fall von Nanorods ist die Auswertung etwas komplexer, da sich die resultierenden Extinktionsspektren nun zu unterschiedlichen Teilen aus der longitudinalen und transversalen Resonanz zusammensetzen. Der kleinere geometrische Faktor L_a sowie die kleinere imaginäre Permittivität an der Position der longitudinalen Resonanz sorgen dafür, dass die Absorption dort stärker ist als an der Position transversalen Resonanz (Felix Stete, 2021). Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von Gold-Nanorods im nicht-angeregten Zustand von Größe, Achsenverhältnis und umgebendem Medium.

Die optische Antwort von Nanorods auf Lichtanregung soll im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden. Die Unterscheidung zwischen Gold-Nanopartikeln sphärischer und ellipsoidischer Natur stellt jedoch nur einen Teilaspekt der Untersuchungen dar. Um den Einfluss von Palladium-Satelliten auf den Goldkernen interpretieren zu können, ist eine Erweiterung der vorgestellten Theorie auf hybride Nanopartikel notwendig, welcher sich das folgende Kapitel widmet.

2.4 Verhalten von hybriden Nanopartikeln

Bisher wurde nur die Wechselwirkung von Licht mit Gold-Nanopartikeln betrachtet. Im Fall der Sphären zeigte sich eine starke Oberflächenplasmonenresonanz im sichtbaren Spektralbereich, die sich mit der Absorption durch Interband-Übergänge von Elektronen überschneidet, weil auch Letztere im sichtbaren Spektralbereich für Wellenlängen unter 650 nm auftreten. Da Palladium-Nanopartikel im sichtbaren Spektralbereich und nahen Infrarot keine

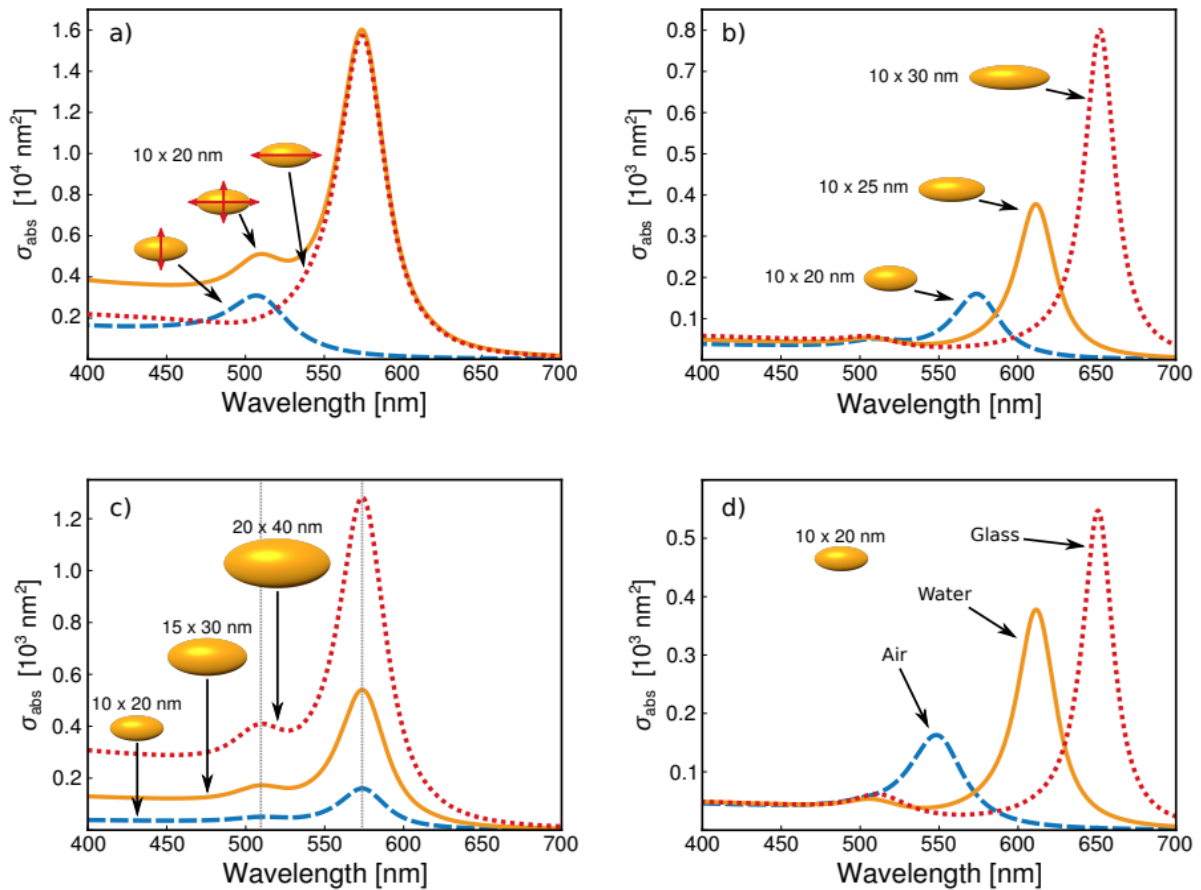


Abbildung 4: Absorptionsquerschnitte für Gold-Nanorods. Es wird die Abhängigkeit von Lage und Amplitude der auftretenden longitudinalen und transversalen Plasmonenresonanzen (Abbildung a) vom Achsenverhältnis (b), dem Partikelvolumen (c) und dem Umgebungsmedium der Partikel (d) illustriert. Aus Felix Stete (2021, S. 30).

bedeutende Absorption aufweisen (vgl. Stete et al., 2025, Supplementary Note 4), wird die Absorption von Pump- und Probe-Puls durch die Gold-Palladium-Nanopartikel im Rahmen der Pump-Probe-Spektroskopie von den Goldkernen dominiert. Deswegen sollen zunächst die Prinzipien der optischen Absorption von Gold-Nanopartikeln auch für bimetallische Nanopartikel angewandt werden.

Die Anregung durch den Probe-Puls, direkt als Absorption in Elektron-Loch-Paare oder indirekt über die Dämpfung angeregter Plasmonen, erzeugt eine nichtthermische Elektronenverteilung im Gold. Da sich die Palladium-Satelliten in direktem Kontakt mit den Goldkernen befinden, wird von einem gemeinsamen System von Elektronen ausgegangen und die nichtthermischen Elektronen thermalisieren mit dem bimetallischen Elektronengas. Dieses wiederum kann mit den Phononensystemen der Metalle 1 und 2 wechselwirken, wobei die spezifische Elektron-Phonon-Kopplungsrate die Stärke dieses Energieaustauschs bestimmt. Diese Dynamik lässt sich mithilfe eines Drei-Temperaturen-Modells analog zum Zwei-Temperaturen-Modell (Gleichungssystem (10)) beschreiben:

$$\begin{aligned}
(\gamma_1 V_1 + \gamma_2 V_2) \theta_e \frac{\partial \theta_e}{\partial t} &= -G_1 V_1 (\theta_e - \theta_{L,1}) - G_2 V_2 (\theta_e - \theta_{L,2}) \\
C_1 V_1 \frac{\partial \theta_{L,1}}{\partial t} &= G_1 V_1 (\theta_e - \theta_{L,1}) \\
C_2 V_2 \frac{\partial \theta_{L,2}}{\partial t} &= G_2 V_2 (\theta_e - \theta_{L,2})
\end{aligned} \tag{26}$$

Wieder wird die Änderung der thermischen Energie des jeweiligen Systems beschrieben als Wechselwirkung zwischen der Elektronentemperatur und der jeweiligen Phononentemperatur. Dem Einfluss des Volumenverhältnisses zwischen Gold- und Palladiumanteil wird man durch die Beachtung der konkreten Volumina gerecht. Sowohl die Sommerfeld-Konstanten γ_1 und γ_2 als auch die Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten G_1 und G_2 sind abhängig von der Zustandsdichte des jeweiligen Metalls an der Fermi-Kante.

Der mit der Wärmeabgabe an die Metallgitter einhergehende Temperaturabfall der Elektronen und die Temperaturanstiege der jeweiligen Phononensysteme werden mithilfe der Elektron-Phonon-Zerfallsraten $\tau_{e-L,1}^{-1}$ und $\tau_{e-L,2}^{-1}$ gemäß Gleichungen (12) simuliert. Im Pikosekunden-Zeitbereich stellt sich ein neues Temperaturgleichgewicht ein, anschließend erfolgt die Abgabe der Wärme an die Umgebung (Stete et al., 2025).

3 Experimentelle Methoden

Die Forschung dieser Bachelorarbeit basiert auf der Messung dynamischer Prozesse von Nanopartikeln im Pikosekundenbereich nach Anregung mit einem Laserpuls. Die optische Antwort der Partikel wird als Änderung der relativen Transmission aufgezeichnet und anschließend interpretiert.

In diesem Abschnitt sollen die genutzten Messtechniken dargestellt werden. Nach einer allgemeinen Beschreibung der transienten Transmissionsspektroskopie und deren Auswertung wird die Aufnahme der Messdaten beschrieben und kommentiert. Anschließend folgt eine kurze Charakterisierung der genutzten Proben.

3.1 Transiente Transmissionsspektroskopie

Die Untersuchung ultrakurzer dynamischer Prozesse in Nanopartikeln erfolgt mithilfe der transienten Absorptionsspektroskopie nach der Pump-Probe-Technik. Ein intensiver Pump-Puls versetzt das Material in einen angeregten Zustand, wodurch eine Veränderung der elektronischen oder strukturellen Eigenschaften induziert wird. Nach einer variablen Verzögerungszeit folgt ein schwächerer Probe-Puls, der die spektrale Absorption abfragt. Die zeitabhängige Änderung der Absorption gibt Einblicke in die Relaxationsmechanismen im Innern der betrachteten Partikel.

Im Rahmen der Forschung, welche die Grundlage für diese Bachelorarbeit darstellt, wird die o. g. Technik genutzt, um die Veränderung der Temperatur des freien Elektronengases von Hybridnanopartikeln nach Bestrahlung mit Laserlicht zu untersuchen.

Bilder des genutzten Versuchsaufbaus befinden sich in Kapitel 3.2. Hier soll es genügen, den prinzipiellen Versuchsaufbau in Abbildung 5 zu betrachten. Ein Femtosekunden-Laser generiert Licht der Wellenlänge 800 nm. Ein Strahlteiler teilt dieses in einen stärkeren Pump-Puls und

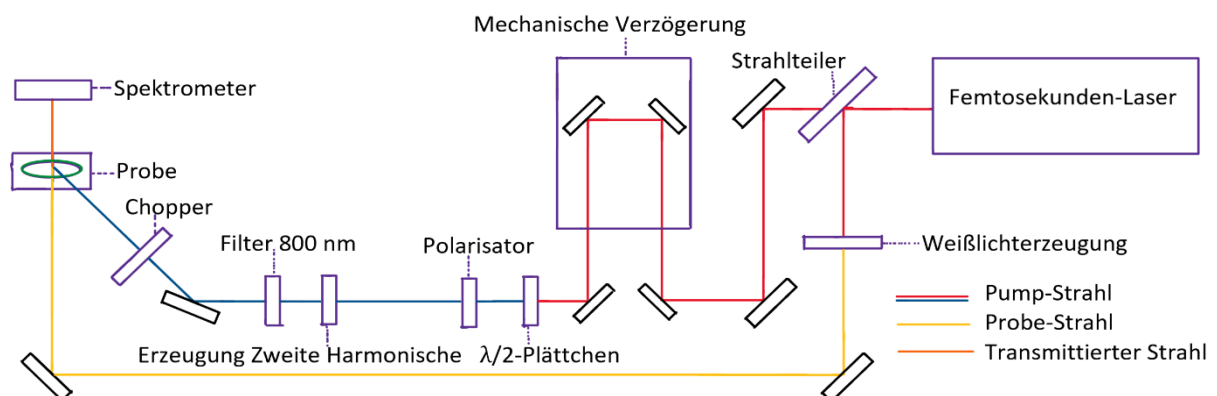


Abbildung 5: Prinzipieller Versuchsaufbau für Pump-Probe-Experimente

einen schwächeren Probe-Puls. Die Laufzeit des Pump-Pulses kann über eine mechanische Verzögerungsbühne verändert werden. Außerdem wird ein Chopper in den Strahlengang eingesetzt, der den Strahl zeitlich periodisch blockiert und so die gepulste Anregung erzeugt. Der Probe-Puls trifft als weißes Licht nach dem Pump-Puls auf die Nanopartikel. Sein durch die Probe transmittierter Anteil, der von der Auftreffzeit nach der Anregung durch den Pump-Puls abhängt, wird in einem Spektrometer aufgefangen und in seine spektralen Komponenten aufgespalten.

Durch den Einbau eines herausnehmbaren frequenzverdoppelnden Kristalls und eines danach geschalteten Filters, welcher nicht umgewandeltes 800 nm-Licht reflektiert, kann die Wellenlänge des einfallenden Pump-Pulses von 800 nm auf 400 nm halbiert werden. Auch die Fluenz, also die Energie, die pro Pump-Puls auf die Probenfläche trifft, lässt sich regulieren. Dies geschieht über ein Halbwellenlängenplättchen, welches je nach seiner Ausrichtung die Polarisation des einfallenden Lichtstrahls drehen kann, sodass mithilfe eines dahinter geschalteten Polarisators nur ein selbstbestimmter Bruchteil des Pumpstrahls die Probe erreicht.

Das Ergebnis der durchgeführten Messungen am Beispiel der Vermessung einer Gold-Sphäre mit 19 % Palladium sieht man in Abbildung 6. In 6 a) ist die Änderung der Transmission T farblich in Abhängigkeit von der betrachteten Wellenlänge und Zeit nach Anregung dargestellt.

Es ist $\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0}$ das Verhältnis aus der Transmissionsänderung durch die Anregung und der Transmission vor der Anregung. Ein kräftiges Rot deutet auf eine hohe Transmission bzw. schwache Absorption durch die Probe hin, ein dunkles Blau hingegen zeigt Bereiche starker Absorption. Nach der Anregung des Systems sind ein Transmissionsmaximum und zwei Absorptionsflügel zu sehen. Die Signalamplituden nehmen mit der Zeit ab, auch die Wellenlängen der Maxima verschieben sich leicht.

Plottet man den wellenlängenabhängigen Verlauf der Absorption zu festen Zeitpunkten (gemäß 6 b), so lassen sich die Verläufe der Transmissionsdaten als Überlagerung von Verschiebung und Verbreiterung der Plasmonenresonanzen deuten. Abbildung 6 c) illustriert den Zusammenhang zwischen der Plasmonen-Absorption und dem messbaren Transmissionssignal.

Diese zeitlichen Veränderungen der Plasmonenresonanzen der Nanopartikel sind ein direktes Maß für die Elektronentemperatur des Systems (vgl. Kapitel 2 Theoretischer Hintergrund). Da sowohl die Verschiebung als auch die Verbreiterung der Resonanz temperaturabhängig sind, können Überlagerungseffekte beider Mechanismen als störend auftreten und die isolierte

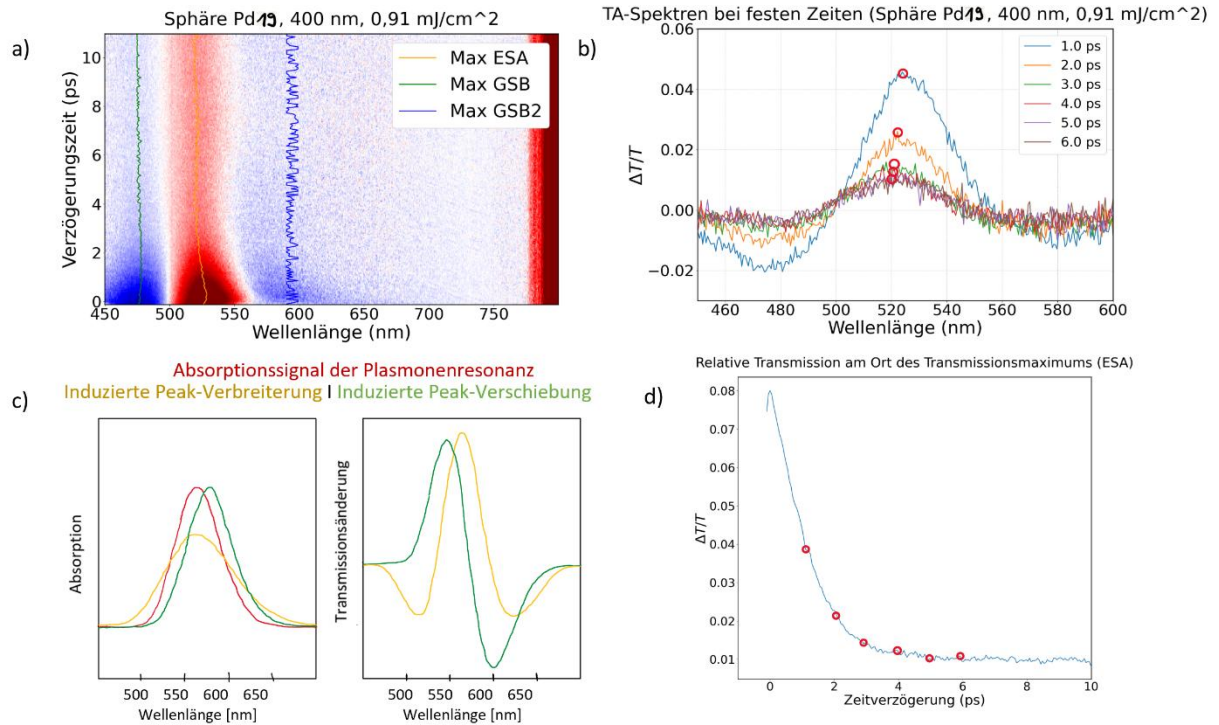


Abbildung 6: Illustration der Auswertung eines Transmissionsspektrums am Beispiel der 400 nm-Anregung von Pd19Sp. a) zeigt eine Heatmap der aufgenommenen relativen Transmissionsdaten in Abhängigkeit von Wellenlänge und Zeitverzögerung. Der Zeitnullpunkt wurde zur Anschauung auf das Maximum der Transmission nach der Anregung gelegt. Hervorgehoben sind die Verläufe des Maximums (Max ESA) oder der Minima (Max GSB/Max GSB2) der transienten Resonanz zu jedem Messzeitpunkt. b) zeigt den wellenlängenabhängigen Verlauf der relativen Transmission zu festen Zeitpunkten. c) illustriert den Zusammenhang zwischen einer Resonanzverschiebung und -verbreiterung und dem jeweils zugehörigen Transmissionssignal. d) zeigt den zeitlichen Verlauf der Transmissionsdaten am Transmissionsmaximum. Die in b) hervorgehobenen rot markierten Stellen entsprechen den in d) markierten Transmissionswerten.

Betrachtung der Elektronentemperatur schwierig machen. Folgt man allerdings der spektralen Verschiebung dynamisch, indem man die Transmission stets an der Wellenlänge auswertet, an der sich das Maximum der transienten Resonanz befindet (rot markierte Stellen in Abbildung 6 b), eliminiert man deren Einfluss auf das Signal. Übrig bleibt die zeitliche Änderung der Resonanzbreite, welche direkt mit der Elektronentemperatur korreliert. Die so gewonnenen Transmissionswerte werden, wie in 6 d) gezeigt, als Funktion der Verzögerungszeit geplottet und zur weiteren Analyse der Temperaturdynamik genutzt.

3.2 Messreihenaufnahme

Die Aufnahme der Messdaten erfolgte von März bis Mai 2025. Für jede der neun genutzten Proben wurden bei der Anregung mit 400 nm- oder 800 nm-Pumplicht Messungen bei verschiedenen Fluenzen durchgeführt. Es wurde mit Gold-Nanosphären sowie Gold-Nanorods mit und ohne Palladium gearbeitet.

Für eine übersichtliche inhaltliche Strukturierung dieses Abschnitts wird darauf verzichtet, chronologisch bei der Beschreibung vorzugehen. Stattdessen wird auf den allgemeinen Ablauf während eines Messvorgangs und Auffälligkeiten sowie Probleme eingegangen.

Der Versuchsaufbau, wie er in den Abbildungen 7 und 8 zu erkennen ist, wurde ursprünglich von Felix Stete im Rahmen der in Stete et al. (2025) veröffentlichten Arbeiten realisiert und diente dieser Bachelorarbeit als Grundlage für die anschließenden Messungen.

Nach der Platzierung der Probe im Probenhalter und dem Einschalten des Lasers wurden zunächst der korrekte Strahlengang des Pump- und des Probe-Strahls sowie die Signalstärke kontrolliert. Der Pump-Strahl sollte als schwaches rotes Licht (800 nm) oder leuchtend violettes Licht (400 nm) mittig auf die Probe treffen. Dort musste ein Überlapp entstehen mit dem auftreffenden, weiß erscheinenden Probe-Strahl. Mithilfe eines Programms, das die wellenlängenabhängige Signalstärke des durch die Probe ins Spektrometer transmittierten Lichts direkt wiedergab, wurde überprüft, ob der Probe-Strahl wirklich nur 400 nm- oder 800 nm-Licht enthielt und ob das Weißlicht die gesamte Breite des sichtbaren Lichts, was für die Transmissionsabfrage von großer Bedeutung ist, umfasste. Die Stärke des Signals konnte durch variierende Graufilter vor dem Spektrometer eingestellt werden. So konnte die anfängliche Übersättigung des Signals durch einen stärkeren Graufilter kontrolliert werden. Sollte mit 800 nm-Licht gemessen werden, so wurden der frequenzverdoppelnde Kristall und der danach geschaltete 800 nm-Filter aus dem Strahlengang genommen, andernfalls bei 400 nm-Anregung wurden sie wieder eingesetzt.

Im nächsten Schritt mussten, jeweils einzeln für die 400 nm- und 800 nm-Anregung, Power und Fluenz des Pump-Strahls gemessen werden. Unter der Annahme, dass die Fluenz proportional zur Anregungspower steigt, wurden zu Beginn einmal beide Werte aufgenommen. Bei den weiteren Messungen wurde nur noch die Power gemessen und die Fluenz berechnet. Betrug die Fluenz beispielsweise zu Beginn bei einer Power von 50 mW $0,76 \text{ mJ/cm}^2$, dann wurde bei dieser Messreihe einer Power von 100 mW die Fluenz $1,52 \text{ mJ/cm}^2$ zugeordnet. Die Messung der Power erfolgte mithilfe einer Fotodiode und eines Powermeters direkt nach dem 800 nm-Filter, für die Fluenzmessung nutzte ich eine Laserstrahl-Profilmesskamera. Über eine Klappvorrichtung konnte ein weiterer Strahlteiler in den Strahlengang des Pump-Strahls kurz vor die Probe gesetzt werden, sodass der Strahl genau auf die Kamera traf. Mit dem entsprechenden Programm wurde dann der Strahl im Computer dargestellt und die Fläche des Beams bestimmt. Nach der Eingabe des Auftreffwinkels des Strahls und der zuvor gemessenen

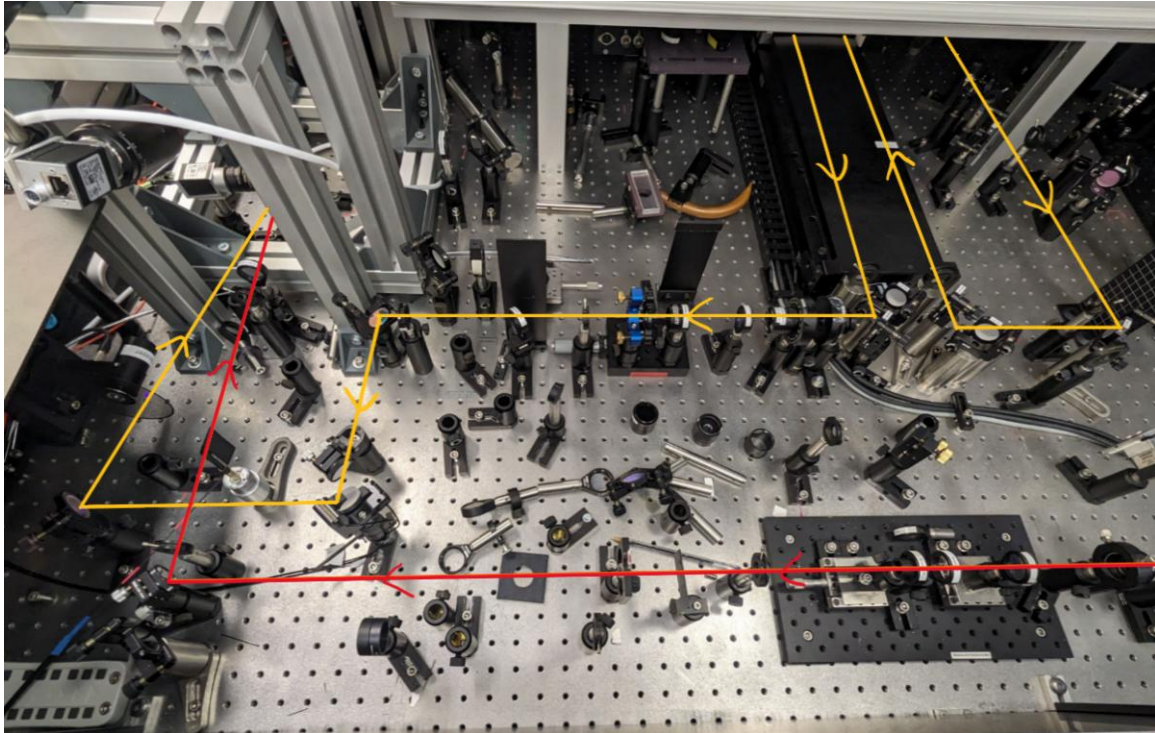


Abbildung 7: Ausschnitt des Versuchsaufbaus, von oben fotografiert. Eingezeichnet sind die groben Verläufe des Pump-Strahls (gelb) und Probe-Strahls (rot) bis vor dem Auftreffen auf die Probe. Der Pump-Strahl durchläuft dabei die mechanische Verzögerungsbühne, den frequenzverdoppelnden Kristall und den Chopper, bevor er mit dem Probe-Strahl zusammen auf die Probe trifft (was in Abbildung 8 dargestellt ist).

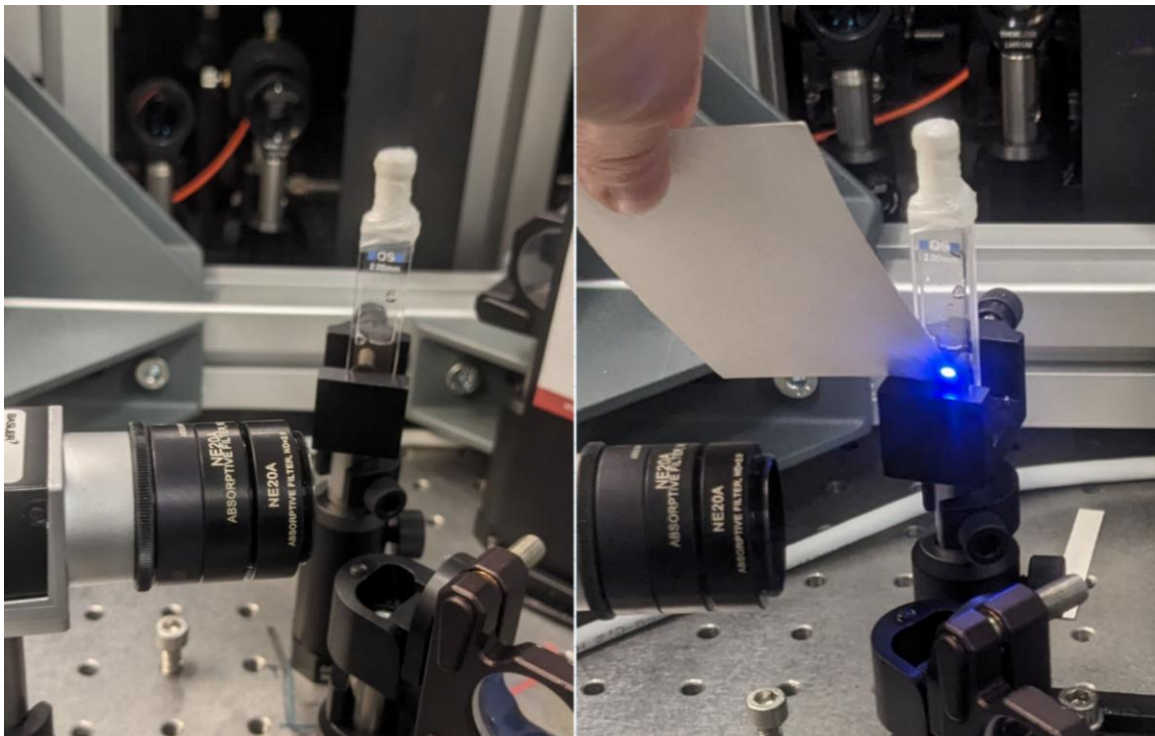


Abbildung 8: Weiterer Ausschnitt des Versuchsaufbaus. Zu sehen sind die Beam-Profil-Kamera, der Probenhalter mit einer Probe darin und der Anschluss an das Spektrometer im Hintergrund der Fotografie. Links sieht man keinen Laserstrahl; rechts sieht man, wie der Pump-Strahl mit 400 nm mittig auf die flüssige Probe trifft.

Power wurde die Fluenz ausgegeben. Dabei musste darauf geachtet werden, dass der Strahl auch mittig auf die Kamera traf, also komplett im Bild zu sehen war und dass die Einstellung „with chopper“ aktiviert war. Idealerweise sollte der Strahl ein rundes oder allenfalls leicht ovales Signal aufweisen. War dies nicht der Fall, wurde die optische Anordnung systematisch auf Reflexionen oder andere mögliche Fehlerquellen überprüft und entsprechend justiert, bis erneut ein symmetrisches, elliptisches Strahlsignal sichtbar war. Ein Beispiel eines guten Strahlprofils zeigt Abbildung 9 a) bei einer Fluenzmessung vom 30.04.2025.

Nach der Fluenzmessung wurde das Pump-Probe-Programm gestartet. Hier mussten Einstellungen getätigt werden wie das Festlegen der Messzeit, der Abstand der Messschritte und die Anzahl der Loops, außerdem die Beschriftung der Messung. Die Standardeinstellungen sind in Abbildung 9 b) zusammengefasst. Bei der Messung mit 800 nm erfolgte die Anregung

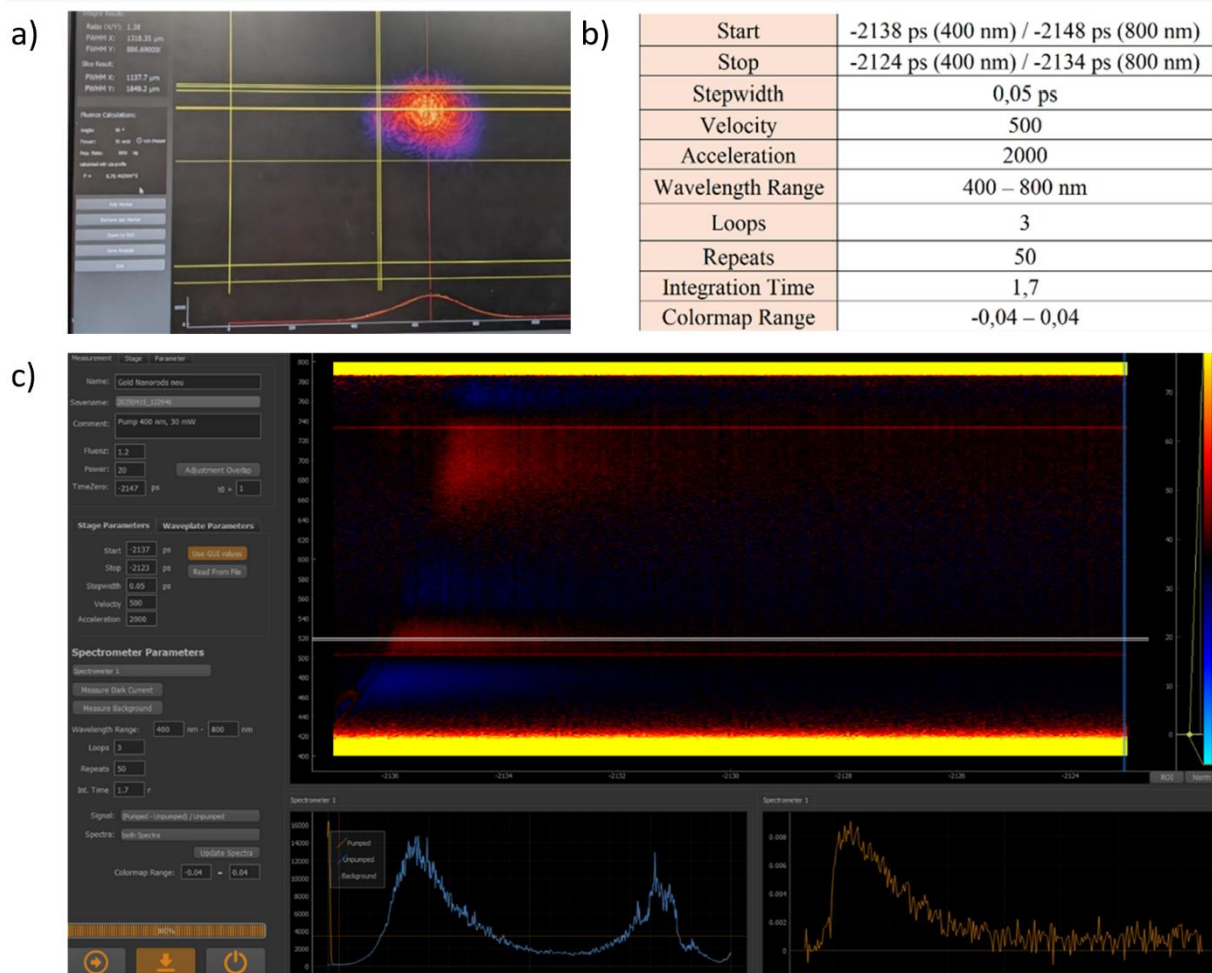


Abbildung 9: Übersicht über Messprogramme und -einstellungen. a) Screenshot des Strahlprofil-Messprogramms bei der Aufnahme der Fluenz eines 800 nm-Pumpstrahls am 30.04. Bei einer Pumppower von 50 mW wird eine Fluenz von $0,76 \text{ mJ/cm}^2$ angezeigt. b) Zusammenfassung der Standardeinstellungen während einer Pump-Probe-Messung. c) Screenshot der Vermessung von Goldrods (*noPdRd*) mit einer Anregungswellenlänge von 400 nm und der Pumppower 30 mW vom 15.04.2025. Neben dem Transmissionsspektrum im oberen Teil des Bildes erkennt man unten links die Wellenlängen des einfallenden Pumpstrahls bei 400 nm und das Weißlichtspektrum des Probe-Strahls, rechts unten ist ein Schnitt durch den zeitlichen Transmissionsverlauf bei 520 nm zu sehen.

zum Zeitpunkt -2148, bei der 400 nm-Messung zu einem anderen Zeitpunkt -2138. Deswegen mussten hier die gemessenen Zeiten anders gewählt werden. Alle Messungen umfassen einen Zeitraum von 8 bis 10 Pikosekunden nach der Anregung.

Schließlich konnte die Messung gestartet werden. Dazu wurde der Versuchsaufbau abgedeckt, um jegliche störende Lichtsignale auszublenden. Eine Messung dauerte zwischen 10 und 15 Minuten.

Eine beispielhafte Messung ist in Abbildung 9 c) zu sehen. Man erkennt das Auftreten zweier Maxima der relativen Transmission - hier als „(pumped-unpumped)/unpumped“ beschrieben - bei 500 nm und 700 nm sowie drei schwächere Minima bei 400 nm, 600 nm und 760 nm. Das Einsetzen des Signals verschiebt sich mit steigender Wellenlänge leicht nach hinten. Dies wird später durch die sogenannte „Chirp-Korrektur“ berücksichtigt, auf welche in der Auswertung eingegangen wird. Man erkennt außerdem in der linken unteren Anzeige die Wellenlängen des einfallenden Lichts, mit einem breiten weißen Spektrum des Probe-Strahls zwischen 400 nm und 800 nm, sowie den starken Ausschlag bei 400 nm des Pump-Strahls. Die rechte Anzeige stellt einen Schnitt durch das 1. Maximum bei 520 nm dar. Dieser veranschaulicht sehr gut den Anstieg der Transmission zum Zeitpunkt der Anregung mit einem anschließenden Abfall.

Nach dem Abschließen einer Messung wurden die Transmissionsdaten automatisch in einem Ordner im Laufwerk der UDKM-Gruppe gespeichert. Auf diesen konnte ich später zugreifen und die Daten für die Auswertung verwenden.

Jede Messreihe, welche alle Messungen an einer Probe bei einer Anregungswellenlänge beschreibt, umfasst Messungen von 3 bis 7 verschiedenen Fluenzen. Nach einer Messung wurde die Beschriftung im Messprogramm angepasst und mithilfe des Halbwellenlängenplättchens und des Powermeters eine andere Power eingestellt. Die Größe der gewählten Power hing stark von der Probe und dem gezeigten Signal ab. Bei Proben mit starkem Signal wurden Messungen zwischen 5 mW und 50 mW durchgeführt, bei schwachem Signal (was insbesondere bei der Messung mit 800 nm-Licht der Fall war) reichte die Power teilweise bis 150 mW. Anschließend konnte ein neuer Messvorgang gestartet werden.

Oftmals traten Probleme bei den Messungen auf, die in vielen Fällen behebbar waren, in anderen Fällen aber hingenommen werden mussten. Trotz gewissenhafter Überprüfung des Versuchsaufbaus zeigte die Fluenz tagesbedingt teils starke Schwankungen in ihrer Stärke, war verzerrt oder flackerte. Dies trat auf, obwohl der Laser dieselbe Power angezeigt hatte. Lediglich am 07.05.2025 fiel auf, dass die Laserpower nur 0,73 W statt die üblichen 0,82 W betrug. Dies zeigte sich nicht im beam profile, lediglich in einem etwas niedrigeren Fluenzwert,

und betraf auch nur diesen einen Messtag. Ab dem 22.04.2025 trat ein Fluoreszenzring auf, nachdem der Pump-Strahl den frequenzverdoppelnden Kristall durchlaufen hatte. Dieser konnte leider nicht behoben werden, sollte die Messungen bis auf ein stärker ausgewaschenes beam profile aber nicht beeinflussen.

Das wohl häufigste Problem war das Fehlen eines Signals bei der Pump-Probe-Messung. Dann war zu überprüfen, ob die Flüssigkeitshöhe der Probe für die Laserstrahlen ausreichte und diese auch mittig getroffen wurde. Bei einem Durchstrahlen am Rand konnten unerwünschte Reflektionen und Messsignale auftauchen. Es wurde der Überlapp des Pump- und Probe-Strahls überprüft und gegebenenfalls über einen verstellbaren Spiegel angepasst.

Auch der eingestellte Zeitstep wurde kontrolliert, da dieser für 400 nm- und 800 nm-Anregung unterschiedlich eingestellt werden musste. Bei anfänglichen 800 nm-Messungen stellte ich leider erst im Nachhinein fest, dass wegen eines sehr frühen Anregungszeitpunkts (zu spätem Zeitstep) wohl der Beginn des ersten Minimums abgeschnitten wurde, dies sollte aber nicht den Abfall des Signals nach Anregung betreffen. Schließlich mussten der Chopper eingeschaltet und alle den Strahl blockierenden Gegenstände entfernt sein.

Eine weitere Fehlerquelle war der leicht verstellbare 800 nm- reflektierende Filter. Wenn dieser verstellt war, wurden nicht alles 800 nm-Licht herausgefiltert und das 400 nm-Licht abgeschwächt, sodass der Pumpstrahl nicht mehr nur eine Wellenlänge umfasste, was das Messignal verzerren konnte.

Nach Beheben dieser Fehlerquellen und trotz hoher Pumppower zeigten sich bei einigen Proben nur nichtlineare Effekte zum Anregungszeitpunkt, sonst aber kein Messignal. Die Möglichkeit, dass dies an der Probe liegen musste, konnte getestet werden, indem ohne Veränderung des Versuchsaufbaus eine andere, funktionierende Probe eingesetzt wurde. Wenn diese ein Signal zeigte, musste die vorherige Probe durch eine Probe höherer Konzentration ersetzt werden oder fiel für die Messungen weg. Dies war der Fall für zwei Proben aus Nanorods.

Nicht alle aufgenommenen Messreihen werden zur Auswertung genutzt. Dies liegt einerseits daran, dass die gemessenen Signalstärken der Transmissionswerte teilweise stark schwanken und besonders Proben mit wenig Absorption ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen, was zu falschen Schlüssen führen kann. Andererseits würde ein umfassender Vergleich aller Messreihen den Rahmen dieser Bachelorarbeit überschreiten, sodass gezielt nur bestimmte Daten für die Auswertung ausgewählt wurden.

3.3 Probencharakterisierung

Im Folgenden sollen die vermessenen Nanopartikel näher charakterisiert werden.

Abbildung 10 zeigt eine Übersicht über die für die Auswertung genutzten Proben und ihre Bezeichnung. Sie wurden zur besseren Übersicht Messreihen zugeordnet.

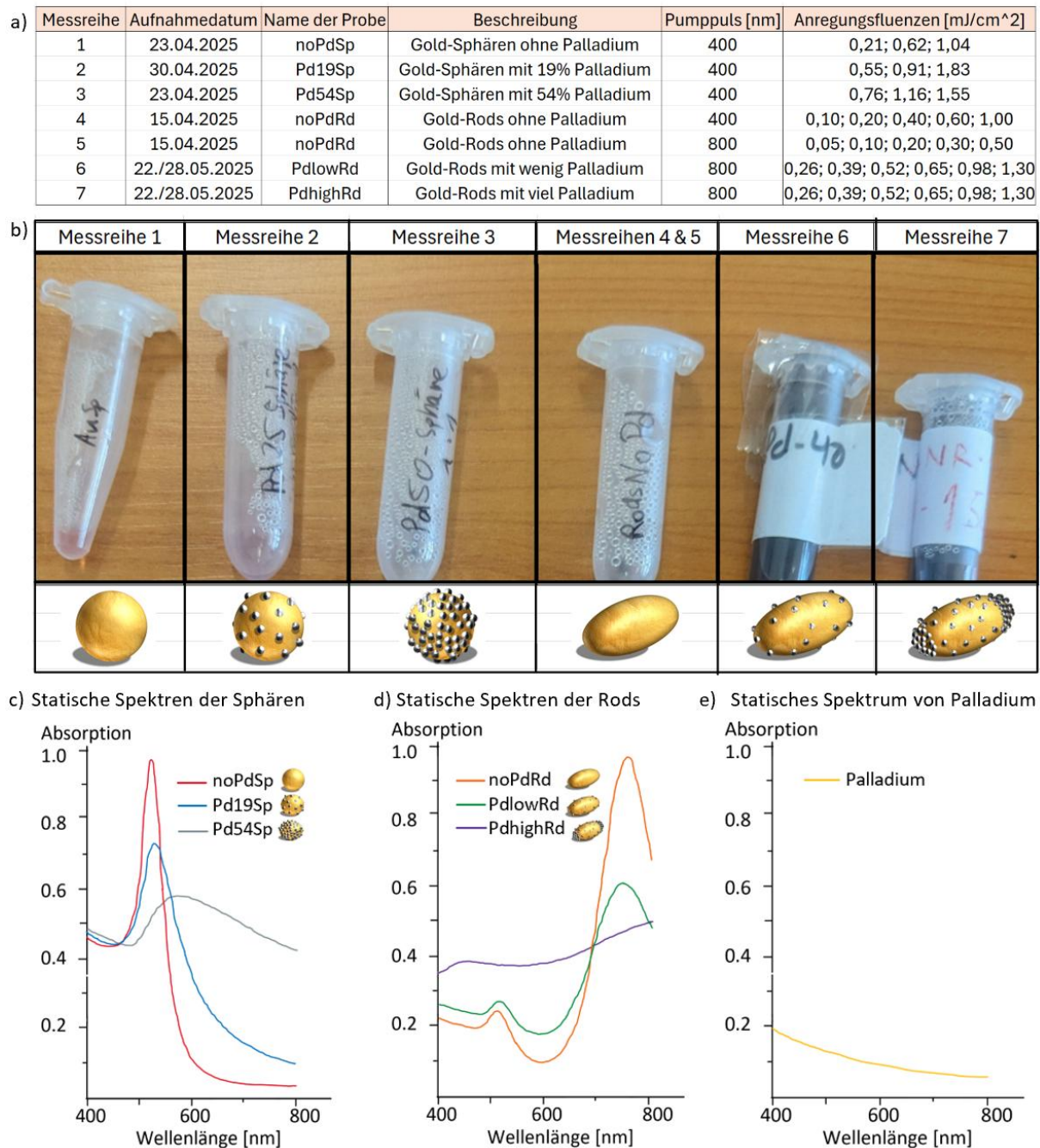


Abbildung 10: Übersicht über die vermessenen Proben. a) stellt eine Auflistung aller sechs Proben und ihre Einteilung in Messreihen dar sowie ihre wichtigsten Messeigenschaften. b) zeigt eine Fotografie der vermessenen Flüssigkeiten und ihre grafische Veranschaulichung im weiteren Verlauf dieser Arbeit. c), d) und e) zeigen statische Absorptionsspektren für die genutzten Proben. c) umfasst die Proben der Messreihen 1 bis 3, b) umfasst die Proben der Messreihen 4 bis 7, c) zeigt das Spektrum von isolierten Palladium-Partikeln. Die Spektren wurden von Felix Stete und Shivani Kesarwani zur Verfügung gestellt, die Festlegung der Absorptionsskala erfolgte willkürlich und dient nur der groben Veranschaulichung.

Die Probe *noPdRd* taucht in zwei Messreihen auf, weil sie für die Beantwortung gezielter Fragestellungen bei zwei verschiedenen Pumpwellenlängen untersucht wurde.

Bei den sphärischen Partikeln *noPdSp*, *Pd19Sp* und *Pd54Sp* handelt es sich um die gleichnamigen Partikel aus der Studie Stete et al. (2025), in welcher weitere Informationen zu ihren Volumenverhältnissen und ihrer Herstellung aufgeführt sowie HR-TEM-Aufnahmen der Nanopartikel zu sehen sind. Es handelt sich um Goldkugeln mit einem Durchmesser von etwa 21 nm mit einem variierenden Anteil an sphärischen Palladium-Satelliten von 2,5 nm Größe. In Abbildung 10 c) sind ihre Absorptionseigenschaften dargestellt. Man erkennt bei den reinen Gold-Sphären ein starkes Absorptionsmaximum, die Plasmonenresonanz, bei 521 nm. Diese wird durch den steigenden Palladium-Anteil abgeschwächt und verschiebt sich zu größeren Wellenlängen.

Bei den ellipsoidalen Nanopartikeln handelt es sich um Gold-Nanorods mit einer Breite von etwa 15 nm und einer Länge zwischen 40 nm und 85 nm. Darauf aufgesetzt sind Palladium-Satelliten eines Durchmessers von etwa 5 nm in verschiedenen Volumenverhältnissen. Hinweise zu ihrer Herstellung finden sich in Anmerkung 1 im Anhang. Abbildung 11 zeigt HR-TEM-Aufnahmen der Partikel. Die Nanorods ohne Palladium-Anteil (*noPdRd*) in 11 a) sind zufällig in alle Richtungen orientiert, und teilweise noch von Nanosphären durchsetzt. Die Partikel *PdlowRd* in 11 b) sollen einen geringen Palladium-Anteil aufweisen. Die genauen Volumenverhältnisse sind unklar. Da man kaum Palladium-Partikel erkennen kann, ist abzuwarten, ob sich überhaupt ein sichtbarer Effekt eines Palladium-Einflusses bei der Untersuchung der Probe zeigen wird. Bei der Probe *PdhighRd* in 11 c) hingegen sind die Palladium-Partikel trotz der geringen Auflösung deutlich zu erkennen. Sie sind nicht gleichmäßig über die Gold-Oberfläche verteilt, sondern konzentrieren sich an den Enden der länglichen Partikeln, was man als Verdickungen an diesen Stellen wahrnehmen kann.

Die statischen Spektren in Abbildung 10 d) zeigen ein starkes Absorptionsmaximum bei etwa 750 nm, die sogenannte longitudinale Plasmonenresonanz, und ein deutlich schwächeres Maximum bei 520 nm, die transversale Plasmonenresonanz. Auch hier ist wieder eine deutliche Abschwächung der Resonanzen mit steigendem Palladium-Anteil zu erkennen. Bei den Partikeln *PdhighRd* sind diese nur noch sehr schwach ausgeprägt und leicht spektral verschoben. Neben dem Auftreten einer zweiten Plasmonenresonanz ist ein deutlicher Unterschied zu den Sphären, dass die Rods bei einer Anregung mit 800 nm-Pumplicht stärker absorbieren als bei 400 nm. Dies wird bei der Wahl der Anregungswellenlänge von Bedeutung sein.

Für die spätere Interpretation der Daten ist noch anzumerken, dass pures Palladium im

sichtbaren Spektralbereich nur sehr schwach absorbiert (siehe Abbildung 10 e) und kaum einen Einfluss auf die transienten Abfalldynamiken bei Lichtanregung hat. Die Annahme, dass primär die Gold-Partikel für die Absorption verantwortlich sind (siehe Kapitel 2 Theoretischer Hintergrund), ist dadurch gerechtfertigt. Da die Absorption bei höheren Wellenlängen sinkt, sollte die Antwort der Palladium-Partikel bei 800 nm-Anregung sogar noch geringer werden als in Stete et al. (2025, Supplementary Note 4) diskutiert wurde.

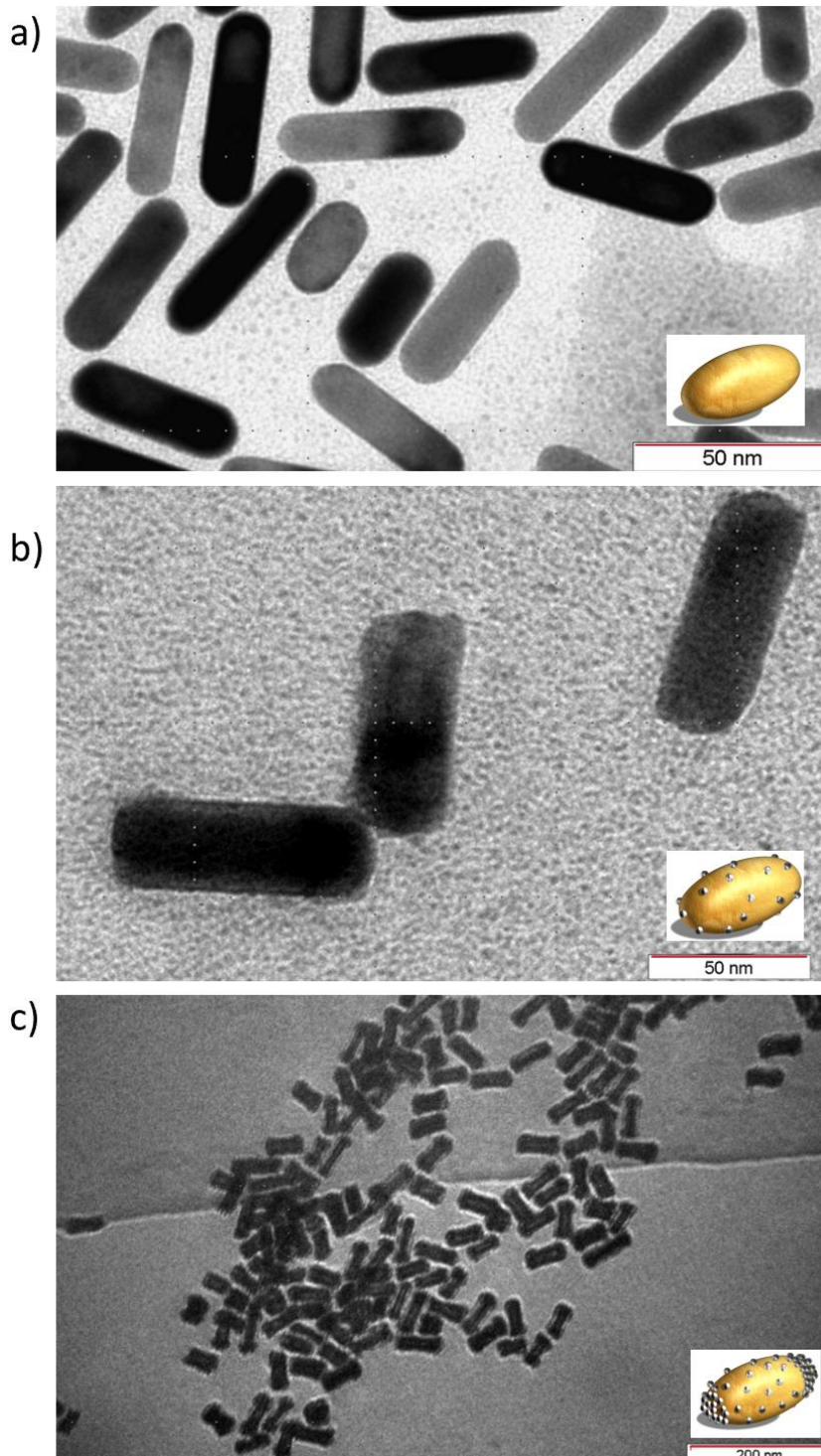


Abbildung 11:
HR-TEM-Aufnahmen der verwendeten Gold-Nanorods. a) zeigt die länglichen, zufällig orientierten Gold-Nanopartikel der Probe *noPdRd*. b) zeigt die Probe *PdlowRd*, welche ebenfalls aus Gold-Nanorods besteht, mit einem unbestimmten Anteil an aufgesetzten Palladium-Partikeln. Die Verteilung der Palladium-Satelliten auf der Oberfläche der Goldpartikel ist auf der Aufnahme nicht auszumachen, sodass von einem kleinen Palladium-Anteil ausgegangen werden muss. c) zeigt eine unscharfe Aufnahme der Probe *PdhighRd*. Die Enden der sichtbaren Gold-Nanorods sind verdickt, was auf eine Ansammlung von Palladium-Satelliten an den Enden der Partikel schließen lässt.

4 Auswertung und Diskussion

Bereits in der Arbeit von Stete et al. (2025) wurden Nano-Systeme aus einem sphärischen Goldkern mit einem Durchmesser von 21 nm und einem variierenden Anteil von aufgesetzten sphärischen Palladium-Satelliten der Größe 2,5 nm untersucht.

Die bimetallischen Partikel wurden durch ultrakurze Laserpulse der Wellenlänge 400 nm angeregt und die relative Transmissionsänderung über die folgenden Pikosekunden aufgezeichnet, jeweils für mehrere Anregungsfluenzen. Nach einem starken Anstieg der Transmission am jeweiligen Transmissionsmaximum durch die Pulsanregung erkennt man bei allen mit Palladium versetzten Proben einen annähernd exponentiellen Abfall bis auf einen neuen Gleichgewichtszustand leicht oberhalb des Ausgangszustandes, welcher sich nur langsam abbaut (vgl. Abbildung 12 a). Der Abfall erfolgt schneller, je größer der Palladium-Anteil an den Partikeln ist. Im Vergleich dazu zeigen die Gold-Nanopartikel ohne Palladium einen viel langsameren, fast schon linearen Abfall der Transmission.

Interpretiert wird der Anstieg der Transmission als Verschiebung und Verbreiterung der Plasmonenresonanz im Goldkern aufgrund einer höheren Elektronentemperatur nach der Lichtanregung. Die Energie des Elektronensystems wird folgend innerhalb der Partikel an die Gitterstrukturen abgegeben. Für die Beschreibung dieses Prozesses wird das Drei-Temperaturen-Modell genutzt. Abbildung 12 b) zeigt einen simulierten Verlauf der Elektron- und Phonontemperaturen von $Pd_{19\%}$. Es lässt sich ein starker Temperaturgradient zwischen den Phononen des absorbierenden, aber kühl bleibenden Gold-Kerns und den Phononen der sich aufheizenden Palladium-Satelliten erkennen, welcher für einige 10 Pikosekunden bestehen

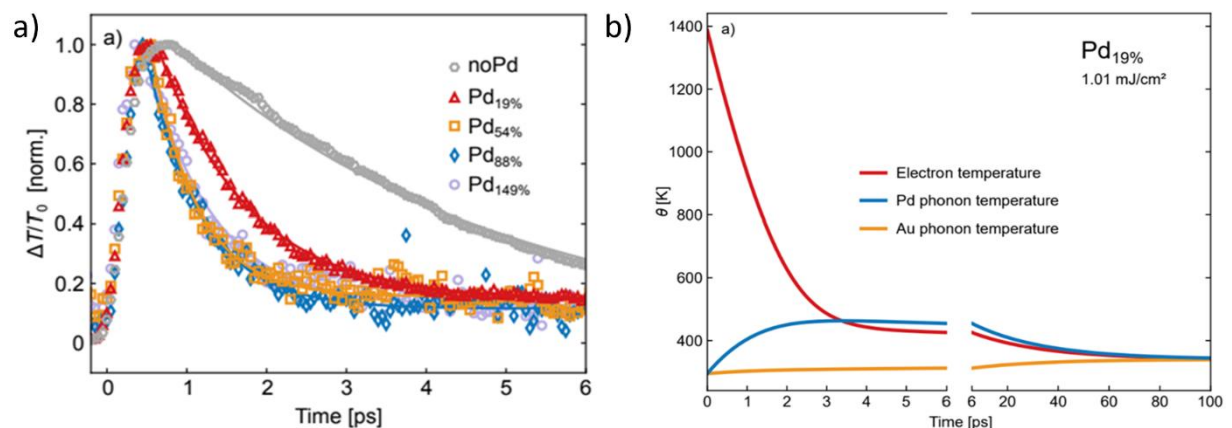


Abbildung 12: Ergebnisse aus dem Artikel von Stete et al. (2025). a) zeigt transiente Transmissionsverläufe für Gold-Nanosphären mit verschiedenen Palladium-Anteilen, angeregt mit 400 nm und der Fluenz 1,9 mJ/cm². Man erkennt deutlich das Sinken der Abfallzeit der Kurven mit steigendem Palladium-Anteil. In b) sieht man mit dem Drei-Temperaturen-Modell simulierte Temperaturverläufe der Elektronen- sowie Phonontemperaturen in einem Gold-Palladium-Partikel nach Anregung mit einer Fluenz von 1,01 mJ/cm².

bleibt. Während das Gold effektiv Licht absorbiert, wird die aufgenommene Photoenergie für einige Pikosekunden fast vollständig im Palladium als Wärme gelagert (Stete et al., 2025).

Diese Bachelorarbeit zielt ebenfalls auf die Untersuchung des Abfallverhaltens von Transmissionskurven am transienten Maximum ab, welche ein Maß für die Energieumverteilung von den Elektronen auf die Phononen innerhalb der Partikel sind. Dazu werden den gemessenen Transmissionsdaten charakteristische Abfallzeiten zugeordnet und diese auf Basis der beschriebenen Zwei- oder Drei-Temperatur-Modelle interpretiert.

Im Rahmen dieser Auswertung werden zunächst die Chirp-Korrektur und die Bestimmung der Abfallzeiten an einem Beispiel vorgestellt. Dann werden zur Einführung in den Themenbereich die Ergebnisse der Studie Stete et al. (2025) anhand eigener Messungen nachvollzogen, bevor der eigentliche Kern dieser Arbeit, die Ausweitung der Untersuchungen auf Nanorods, Platz findet. Hier werden nacheinander drei Fragestellungen untersucht: 1. Welche Rolle spielt die Wahl des Transmissionsmaximums? 2. Welche Auswirkungen hat die Wahl der Anregungswellenlänge? 3. Wie zeigt sich der Einfluss von aufgesetzten Palladium-Partikeln bei den Goldrods?

4.1 Chirp-Korrektur der Daten

Um die Rohdaten korrekt auswerten zu können, müssen sie sich im ersten Schritt einer Chirp-Korrektur unterziehen. Dies liegt daran, dass der Weißlicht-Puls, welcher vor seinem Auftreffen auf die Probe verschiedene optische Elemente durchläuft, Dispersion erfährt. Dadurch treffen die unterschiedlichen Wellenlängen zu effektiv unterschiedlichen Zeiten auf die Probe, der Puls ist „chirped“. Um dieses Problem zu beheben, wird das Signal wellenlängenabhängig auf eine gemeinsame Zeitachse interpoliert, sodass nun alle Wellenlängen denselben Zeitnullpunkt erhalten.

Durchgeführt wird die Chirp-Korrektur mithilfe eines Python-Programms. Abbildung 13 stellt die einzelnen Schritte der Chirp-Korrektur an einem Beispiel dar. Die aufgenommenen Rohdaten zeigen mithilfe einer Farbskala die relative Transmission $\Delta T/T_0$, also das Verhältnis aus der Änderung der Transmission nach der Anregung und der Transmission vor der Anregung. Dargestellt wird dies abhängig von der Zeit und der Wellenlänge, bei welcher absorbiert wird. Die Ziffern an der Zeitachse wurden willkürlich durch das Messaufnahmeprogramm festgelegt, stellen aber den Pikosekundenzeitverlauf korrekt dar. Bei etwa -2135 erkennt man mehrere Minima, in welche 2 Maxima, bei etwa 520 nm und 700 nm, eingebettet sind. Das Einsetzen der Extrema verschiebt sich mit steigender Wellenlänge leicht nach hinten; dies ist das

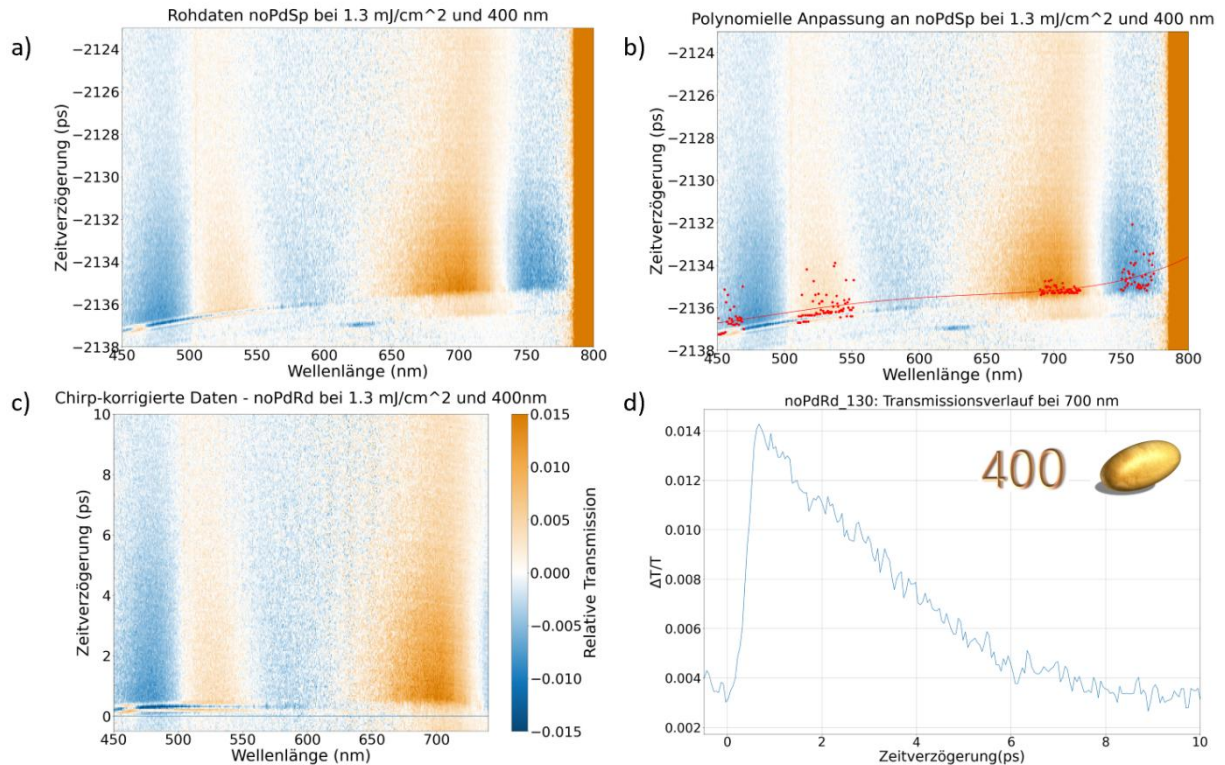


Abbildung 13: Chirp-Korrektur am Beispiel der Anregung von *noPdRd* mit einem Pump-Strahl der Fluenz $1,30 \text{ mJ/cm}^2$ und der Wellenlänge 400 nm . a) zeigt die unkorrigierten Rohdaten mit verzerter Zeitachse, b) die polynomielle Anpassung durch Extrahieren des Zeitpunkts maximaler Anregung und c) die damit um die Zeitachse korrigierten Werte. Hier wurde der Zeitnullpunkt auf den Anregungszeitpunkt gelegt, wie man in d), welches den chirp-korrigierten, zeitlichen Transmissionsverlauf bei der Wellenlänge 700 nm zeigt, erkennen kann. Die Symbole weisen auf die verwendete Probe und die Anregungswellenlänge hin.

beschriebene Problem der „chirped“ Zeitachse.

Aufgrund des durch die Arbeit von Stete et al. (2025) grob bekannten Verlaufs der Transmission nach einer Pulsanregung (starker Anstieg bis auf ein Maximum, dann exponentieller Abfall), kann ein neuer Zeitnullpunkt auf den maximalen Wert der relativen Transmission an der entsprechenden Position der Maxima festgelegt werden. Diese Wahl erleichtert auch die spätere Auswertung der exponentiellen Abfallzeit des Signals. Dazu werden die Daten einer ausgewählten Messung aus einer Messreihe geglättet und anschließend in den Wellenlängenbereichen der Extrema, welche manuell festgelegt werden können, die Maximums- bzw. Minimumswerte der relativen Transmission gesucht und polynomial gefittet. Der entstehende Fit besitzt nun eine Chirp-korrigierte Zeitachse, welche noch so verschoben wird, dass der Zeitnullpunkt schließlich auf dem Anregungszeitpunkt liegt.

Diese Korrektur wird für je eine Messung einer Messreihe durchgeführt, danach wird die neu berechnete Zeitachse auf die anderen Messungen dieser Messreihe übertragen. Die korrigierten Werte, welche in einer separaten Textdatei gespeichert werden, stehen nun für die weitere

Auswertung zur Verfügung. Im Anhang befinden sich Übersichten über alle Chirp-korrigierten Messdaten.

4.2 Bestimmung der Abfallzeiten

Um die zeitliche Veränderung der Resonanzverbreiterung wie im Kapitel 3.1 beschrieben untersuchen zu können, muss zunächst der zeitliche Verlauf am transienten Maximum aus den Chirp-korrigierten Rohdaten extrahiert werden. Dies geschieht mithilfe eines Python-Programms, welches innerhalb eines manuell eingestellten Wellenlängenbereichs für jede Zeitverzögerung den maximalen Transmissionswert erkennt und in einem DataFrame abspeichert.

Der Plot von Transmissionsverläufen bei verschiedenen Fluenzen einer beispielhaften Messreihe in Abbildung 14 zeigt wie erwartet einen Anstieg der relativen Transmission kurz nach der Anregung zum Zeitpunkt $t = 0$. Der Abfall vom maximalen Transmissionswert erfolgt exponentiell, bis er sich schließlich bei einem vorübergehenden neuen Gleichgewichtswert einpendelt. Er kann mithilfe Gleichung (12) beschrieben werden:

$$\theta_e(t) \approx \theta_{eq} + (\theta_{exc} - \theta_{eq}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{e-L}}\right) \quad (12)$$

Die neue Gleichgewichtstemperatur ist umso höher, je größer die Anregungsfluenz ist, was Gleichung (11) zeigt und sich durch Abbildung 14 a) grafisch bestätigen lässt. Auch die Abfallzeit τ_{e-L} deutet eine lineare Abhängigkeit von der Anregungsfluenz an (vgl. Abbildung 14 b). Sie sagt etwas darüber aus, wie schnell die Energie innerhalb des Systems von den Elektronen auf die Phononen übertragen wird.

Fittet man Abfallkurven exponentiell und lässt sich die entsprechende Abfallzeit ausgeben, so

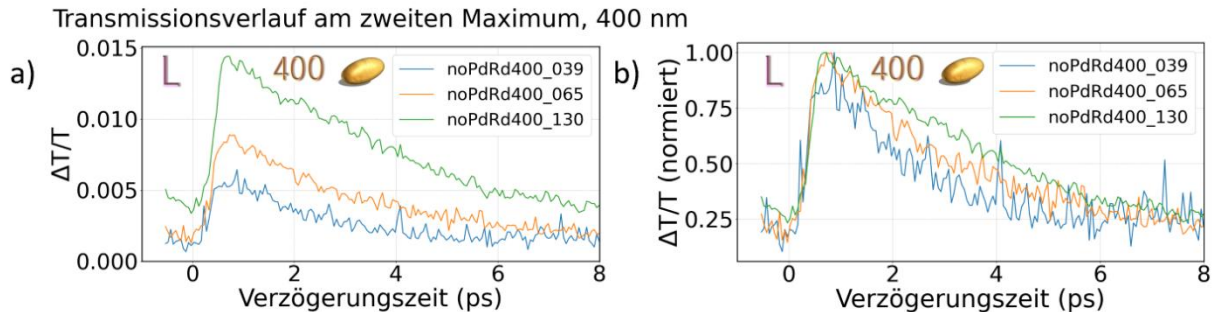


Abbildung 14: Transmissionsverläufe am 2. Maximum der Probe *noPdRd* bei der Anregung mit 400 nm in Abhängigkeit von der Fluenz. a) zeigt die absoluten, b) die auf den jeweiligen Maximalwert normierten Daten. Die Bezeichnung der Messreihen in der Legende liest sich wie folgt: noPdRd400_039 entspricht der Anregung von Probe *noPdRd* mit 400 nm-Licht der Fluenz 0,39 mJ/cm². Die Symbole weisen auf die verwendete Probe, die Anregungswellenlänge und das betrachtete Maximum (L-longitudinal steht für das 2. Maximum) hin.

können die τ in Abhängigkeit von der Fluenz geplottet werden. Idealerweise können dann alle Datenpunkte einer Messreihe durch einen linearen Fit der Form

$$y = a * x + b \quad (27)$$

miteinander verbunden werden. Der Schnittpunkt mit der y-Achse b ergibt die „Nicht-angeregte Elektron-Phonon-Kopplungszeit“ τ_0 (im Folgenden „effektive Abfallzeit“ genannt), wodurch man direkt das Verhältnis zwischen γ und G erhält (Stete et al., 2025).

Der exponentielle Fit wird mithilfe der minimize-Funktion in Python für alle Daten ab dem Zeitpunkt des Erreichens des Maximalwerts durchgeführt. Dazu werden die Parameter c_0 , τ und *offset* automatisch so gewählt, dass die Differenz aus den normierten Datenpunkten und der Funktion „ $c_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + \text{offset}$ “ möglichst klein ist. Für jede Transmissionskurve werden die entsprechenden Fit-Parameter in einer Datei zur späteren Untersuchung gespeichert. Abbildung 15 zeigt den Fit am Beispiel einer 400 nm-Anregung von *noPdRd*. Die bestimmten Abfallzeiten aller Messdaten sind im Anhang zusammengestellt.

4.3 Ergebnisse der Gold-Palladium-Sphären

Für den ersten Teil der Untersuchungen werden die Transmissionen für drei verschiedene Partikel aus dem Artikel von Stete et al. (2025), nämlich Sphären ohne sowie solche mit 19 % und 54 % Palladium, aufgenommen (entsprechend Messreihen 1 bis 3). Dies geschieht jeweils bei drei verschiedenen Fluenzen und der Anregungswellenlänge 400 nm, da die Absorption der Partikel bei 800 nm sehr schwach ist, wie man Abbildung 10 c) entnehmen kann. Da die Messreihen an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden und die Fluenz tagesbedingt stark fluktuierte, handelt es sich nicht um dieselben Fluenzen für jede Messreihe. Dies macht einen exakten Vergleich zwischen den Proben schwierig, reicht aber aus, um den groben Trend mit ansteigender Fluenz innerhalb einer Messreihe zu betrachten und die Ergebnisse der effektiven

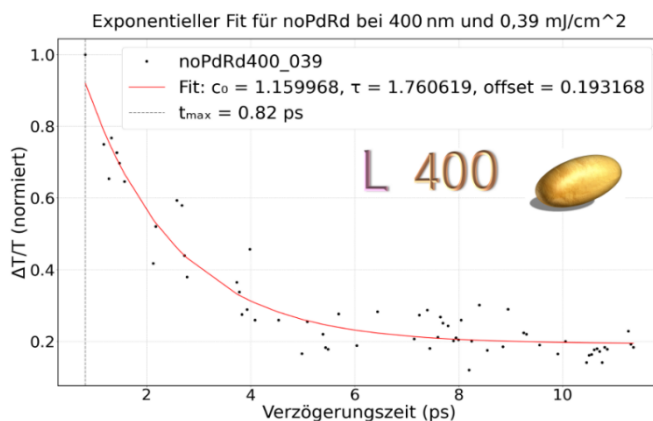


Abbildung 15: Exponentieller Fit für *noPdRd* bei der Anregung mit 400 nm-Licht der Fluenz 0,39 mJ/cm². Der Startzeitpunkt für den exponentiellen Fit wird durch die Verzögerungszeit beim Erreichen des maximalen Transmissionswerts festgelegt. Die Symbole weisen auf die verwendete Probe, die Anregungswellenlänge und das betrachtete Maximum (L-longitudinal steht für das 2. Maximum) hin.

Abfallzeiten für Null-Power-Anregung mit denen der oben erwähnten Studie abgleichen zu können.

In Abbildung 16 sieht man beispielhafte Daten von sphärischen Gold-Palladium-Nanopartikeln, einmal ohne und einmal mit 19 % Palladium. Beide Aufnahmen zeigen einen Anstieg der relativen Transmission bei einer Wellenlänge zwischen 500 nm und 550 nm, an den Seitenflügeln dieses Maximums hat die Transmission relativ abgenommen. Dies ist die Position der erwarteten Plasmonenresonanz bei sphärischen Nanopartikeln, welche nach Lichtanregung durch eine veränderte, innere Elektronenverteilung eine Verschiebung und Verbreiterung erfährt. Mit steigendem Volumenanteil der Palladium-Satelliten fallen zwei Aspekte auf: Die transiente Resonanz scheint breiter zu werden und der Ausschlag scheint schneller wieder abzufallen. Ersteres lässt sich bei einem Blick auf Abbildung 10 c) durch eine prinzipielle Veränderung des Absorptionsspektrums aufgrund der Palladium-Satelliten erklären, Letzteres wird im Folgenden genauer untersucht.

Hierfür wird die relative Transmission an der Position der maximalen transienten Resonanz gegen die Verzögerungszeit geplottet. Dies geschieht einzeln für alle Messreihen mit sphärischen Nanopartikeln. Abbildung 17 zeigt die Transmissionskurven beispielhaft für die Gold-Sphären ohne Palladium bei einer Anregung von 400 nm, links in 17 a) mit ihren absoluten Werten und rechts auf den jeweiligen Maximalwert normiert, sodass konkret die Abfallzeiten der Kurven verglichen werden können. Eine Übersicht über die transienten Transmissionsverläufe aller Messreihen findet sich in Abbildung B im Anhang.

Die Anwendung des zuvor beschriebenen exponentiellen Fits an die Transmissionskurven und anschließende Analyse der Abfallzeiten ergibt die Daten in 17 c), welche in 17 d) grafisch gegen

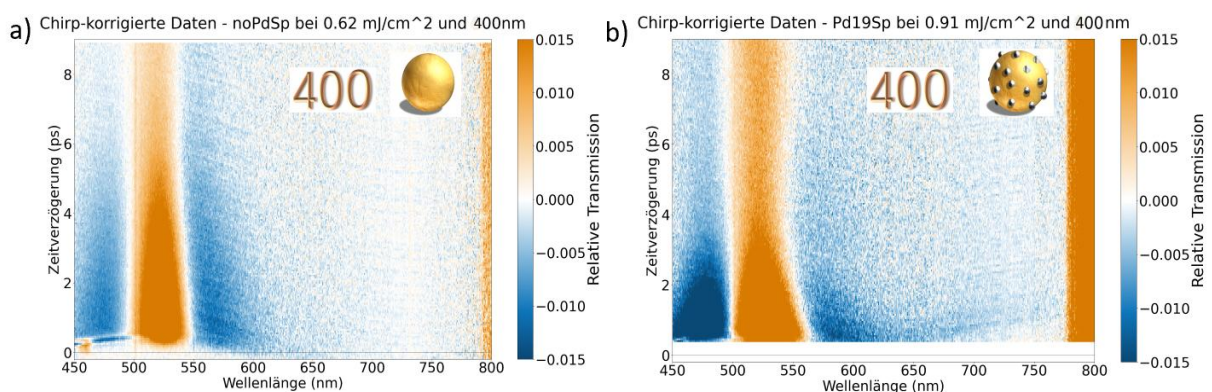


Abbildung 16: Chirp-korrigierte Transmissionswerte in Abhängigkeit von Zeitverzögerung und Wellenlänge bei Anregung mit einem 400 nm-Pumpstrahl. a) gehört zu reinen Goldsphären ohne Palladium (*noPdSp*), b) zu Goldsphären mit 19% Palladium (*Pd19Sp*). Die Symbole weisen auf die verwendete Probe und die Anregungswellenlänge hin.

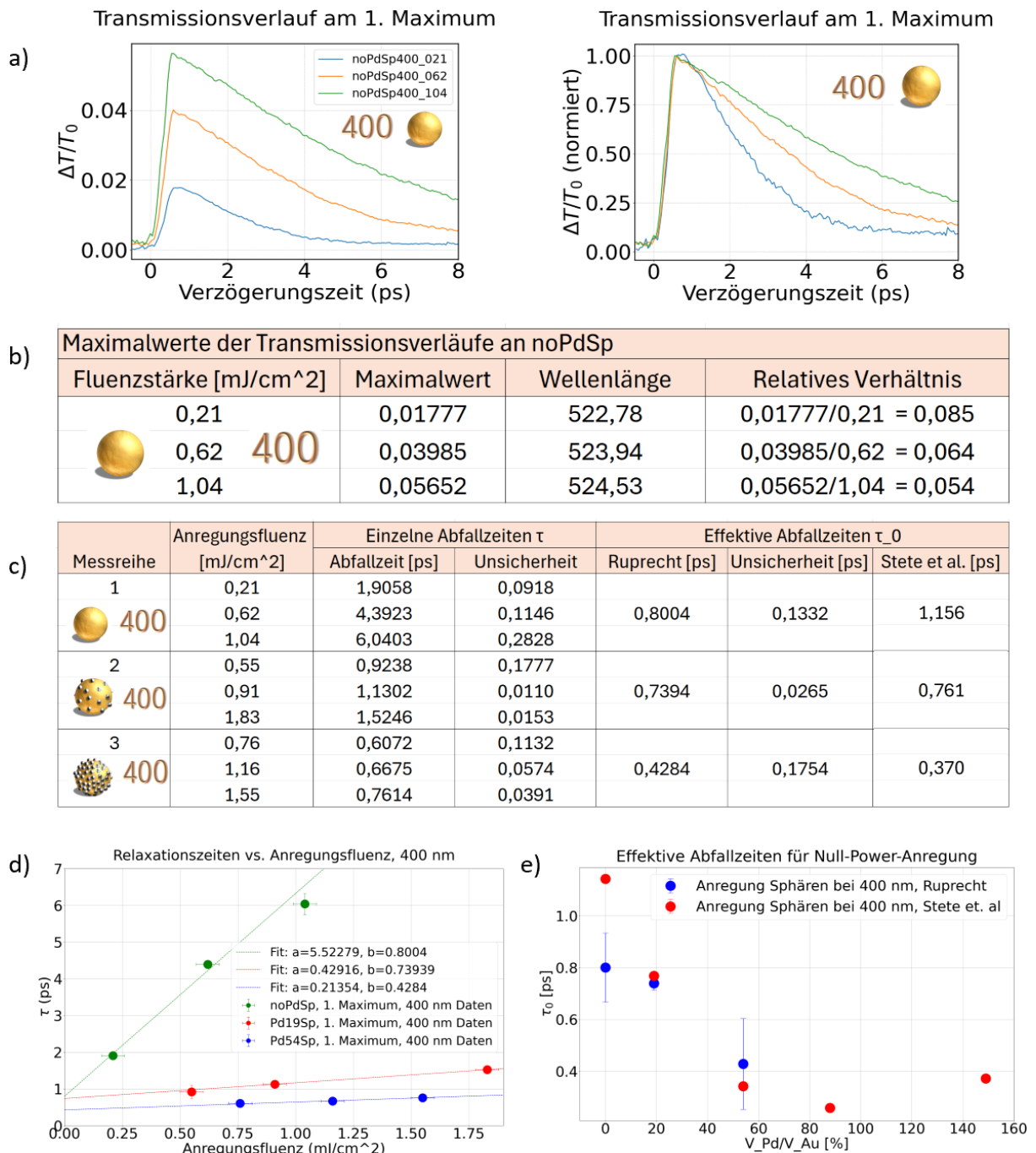


Abbildung 17: Darstellung der Ergebnisse für die sphärischen Nanopartikel. a) und b) geben eine Übersicht über die Transmissionskurven an der transienten Resonanz am Beispiel *noPdSp* (Messreihe 1). a) zeigt die transienten Verläufe der absoluten Werte (links) bzw. der normierten Werte (rechts) für die drei aufgenommenen Fluenzen. Die Bezeichnung der Messreihen in der Legende liest sich wie folgt: noPdSp400_021 entspricht der Anregung von Probe *noPdSp* mit 400 nm-Licht der Fluenz 0,21 mJ/cm². Die Symbole weisen auf die verwendete Probe und die Anregungswellenlänge hin. In b) sind die maximalen Werte der transienten Transmissionskurve, ihre zugehörige Wellenlänge und ihr relatives Verhältnis zur Fluenz aufgelistet. c) fasst die gefitteten Abfallzeiten mit den zugehörigen Unsicherheiten für alle drei Messreihen zusammen und stellt die erhaltenen effektiven Abfallzeiten für Null-Power-Anregung (Parameter b in Abbildung 17 d) denen aus dem Artikel Stete et al. (2025) gegenüber. Die entsprechenden Werte sind dem Paper, Figure 2 b), entnommen. d) zeigt die linearen Fits der Abfallzeiten. In e) sind für alle Messreihen nochmal die effektiven Abfallzeiten in Abhängigkeit vom Palladium-Anteil dargestellt, sowohl die Werte dieser Bachelorarbeit (inklusive der zugehörigen Unsicherheiten) als auch die aus Stete et al. (2025). Eine Übersicht über alle Auswertungsdaten findet sich im Anhang.

die zugehörige Fluenz aufgetragen und linear gefittet werden. Die Unsicherheit der Fluenz wurde für alle Werte auf $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ festgelegt. Sie entspringt aus zwei möglichen Unsicherheitsquellen. Erstens der Annahme, dass die Fluenz direkt proportional zur Anregungspower ist, was bei Stichproben immer wieder zu kleineren Abweichungen bis zu $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ vom tatsächlichen Wert führte. Und zweitens die Unsicherheit beim Einstellen der Pumppower von etwa $0,5 \text{ mW}$, welche allein einer Fluenz von etwa $0,01 \text{ mJ/cm}^2$ entspricht. Die Unsicherheiten für die Abfallzeiten wurden beim exponentiellen Fitten mitgeliefert und sind ein Kennzeichen dafür, wie gut der exponentielle Fit zu den gegebenen Daten passt. Die Unsicherheit für den Parameter b , welcher die effektive Abfallzeit τ_0 darstellt, wurde ebenfalls von einem Python-Programm mithilfe der gegebenen Unsicherheiten der Datenpunkte über das Verfahren der gewichteten kleinsten Quadrate bestimmt und in Abbildung 17 c) eingetragen.

Man sieht den sich bereits in Abbildung 17 a) andeutenden Zusammenhang zwischen Fluenz und Abfallzeit: Letztere nimmt mit steigender Fluenz zu. Das ist zurückzuführen auf die größere Energieeinbindung bei hohen Fluenzen. Diese sorgt für eine stärkere Erwärmung der Elektronen, was wiederum eine höhere Wärmekapazität $C_e = \gamma\theta_e$ zur Folge hat, welche gemäß Gleichung (26) des Drei-Temperaturen-Modells für eine langsamere Änderung der Elektronentemperatur verantwortlich ist.

Außerdem fallen die Abfallzeiten mit steigendem Anteil der Palladium-Satelliten ab. Auch dies war zu erwarten. Palladium weist eine sehr hohe Zustandsdichte auf, was sich in deutlich höheren Werten γ_{Pd} und G_{Pd} widerspiegelt (vgl. Stete et al., 2025, Tabelle II). Übertragen auf das Drei-Temperaturen-Modell bedeutet der zwanzigfach höhere Kopplungsparameter G_{Pd} , dass der Energieaustausch zwischen den Elektronen und den Palladium-Phononen schneller passiert. Die Energie wird den Elektronen schneller entzogen, was in geringeren Abfallzeiten der Transmissionskurven resultiert. Für Gold-Palladium-Hybride mit einem hohen Anteil an Palladium gilt $\gamma_{Au}V_{Au} \ll \gamma_{Pd}V_{Pd}$ sowie $\gamma_{Au}G_{Au} \ll \gamma_{Pd}G_{Pd}$; die spezifische Wärme und die Elektron-Phonon-Kopplung des Elektronensystems werden stark von Palladium dominiert. Deswegen erwartet man bei hohen Palladium-Anteilen eine Sättigung des Einflusses von Palladium, welche sich bei den Untersuchungen von Stete et al. (2025) bei höheren Palladium-Volumenanteilen auch gezeigt hat.

Der Vergleich der erhaltenen effektiven Abfallzeiten τ_0 mit denen des Referenzartikels, dargestellt in den Abbildungen 17 c) und 17 e), zeigt qualitativ denselben Trend bezüglich des Palladium-Anteils. Die durch den Pumpstrahl erhöhte Elektronentemperatur in den Nanopartikeln fällt bei Partikeln mit Palladium deutlich schneller ab. Die zugeführte Energie

wird in den ersten Pikosekunden nach Anregung fast vollständig im Palladium gelagert. Jedoch unterscheiden sich die konkreten Zahlenwerte der Abfallzeiten, auch wenn es sich um dieselben Proben handelt und die absoluten Werte der effektiven Abfallzeit für Null-Power-Anregung deswegen reproduzierbar sein müssten.

Auffällig sind die großen Unsicherheitsbalken für die Messreihen 1 und 3. Dass die von Python berechnete Unsicherheit so groß im Vergleich zum absoluten Wert ist, zeigt eine hohe Ungenauigkeit des Verfahrens zum exponentiellen Fitten für diese Messungen. Zwar liegt der Wert von Messreihe 2 sehr nah bei dem angegebenen Referenzwert, aber bei Messreihe 1 kommt der Messunsicherheitsbereich noch nicht einmal nah an Letzteren heran. So weichen auch die Abstände zwischen den effektiven Abfallzeiten für unterschiedliche Palladium-Anteile stark voneinander ab. Nimmt man die hier ermittelten Werte als korrekt an, würde dies eine abweichende Einflussstärke der Palladium-Satelliten im Vergleich zur Referenzstudie bedeuten.

Für die Diskrepanzen gibt es mehrere mögliche Ursachen. Zunächst einmal könnte es an der Auswertung selbst liegen, zum Beispiel einer fehlerhaften Chirp-Korrektur. So fielen bei einigen Messungen diverse nichtlineare Effekte oder Störsignale bei bestimmten Wellenlängen auf, welche die automatische Erkennung von Extrema und damit die Chirp-Korrektur störten. Auch wenn innerhalb einer Messreihe identische Korrekturparameter verwendet wurden, variiert die Qualität der Chirp-Korrektur zwischen den Messreihen, was wiederum einen zuverlässigen Vergleich der danach ermittelten Abfallzeiten erschweren kann. Auch systematische oder zufällige Fehler beim exponentiellen Fitten sind denkbar. Die von Python bestimmten Unsicherheitsbereiche der exponentiellen Fits variieren teils stark, was die statistische Aussagekraft einzelner Zeitkonstanten verringert.

Weiterhin ist ein linearer Fit aus drei verschiedenen Fluenzen wenig aussagekräftig und nur als grobe Tendenz zu sehen: Fehlerhafte Bestimmungen der Abfallzeiten - etwa durch eine niedrige Signalstärke und die daraus resultierenden Unsicherheiten bei der exakten Bestimmung des transienten Resonanzmaximums, wie beispielhaft in Abbildung B im Anhang für Messreihe 3 zu erkennen - können den Trend deutlich negativ beeinflussen. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass die verwendeten Proben zwar vom Namen her identisch sind, sich jedoch im Verlauf der längeren Standzeit zwischen beiden Messaufnahmen möglicherweise geringfügig verändert haben könnten.

Eine weitere mögliche Ursache stellt die Überschreitung der Grenze des Low-Perturbation-Regimes dar. „In this low perturbation regime, the measured transients exhibit the same decay

behavior as the electron temperature, that is $\Delta T/T_0 \propto T_e$, where T_e behaves monoexponentially.“

Bei starker Anregung hingegen könne die Wärmekapazität nicht mehr als annähernd konstant angenommen werden. „The TTM accounts for this correlation and predicts a rather linear decay for strong excitation conditions and an exponential decay for low excitation conditions“ (Kiel, 2012, S. 72).

Bereits in der Studie Stete et al. (2025) wurde die Untersuchung der reinen Gold-Sphären bei niedrigeren Fluenzen durchgeführt, weil aufgrund der niedrigen Sommerfeld-Konstante von Gold eine Überschreitung dieses Regimes bei Fluenzen über $1,00 \text{ mJ/cm}^2$ vermutet wurde (vgl. Stete et al., 2025, S. 4). Bei der Betrachtung von Messreihe 1, also derselben untersuchten Probe, kann man dies ebenfalls feststellen. Abbildung 17 a) zeigt vor allem bei hohen Fluenzen einen eher linearen als exponentiellen Abfall der Transmission. Auch wenn man sich das Verhältnis der erreichten maximalen relativen Transmission und der zugehörigen Anregungsstärke (in Abbildung 14 b) anschaut, lässt sich die These einer linearen Proportionalität, wie es im Low-Perturbation-Regime der Fall sein sollte, mit diesen Daten nicht bestätigen. Das relative Verhältnis zwischen dem Maximalwert und der Fluenzstärke bleibt nicht konstant, sondern fällt leicht ab. Die Annahme des exponentiellen Abfalls der Elektronentemperatur, wie sie zuvor in dieser Arbeit dargestellt wurde, gilt also nur bei geringfügiger Anregung und sollte im Verlauf der weiteren Interpretation nicht als generell vorausgesetzt angenommen werden.

Die Untersuchung der sphärischen Gold-Nanopartikel - ohne sowie mit aufgesetzten Palladium-Satelliten - hat eine gute Einführung in die Thematik der Untersuchung von Abfallzeiten der Elektronentemperatur nach Anregung in Pump-Probe-Experimenten gegeben. Es konnte nachvollzogen werden, dass der Palladium-Anteil die Umverteilung der Energie innerhalb der Nanopartikel deutlich beeinflusst. Die nur mäßige Übereinstimmung der erhaltenen Abfallzeiten mit Ergebnissen anderer Studien ruft jedoch zur Vorsicht auf. Um weiterführende Analysen mit den erhaltenen Daten führen zu können, etwa die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Kopplungskonstante G und Sommerfeld-Konstante γ der beteiligten Elemente, sollten Messungen bei deutlich mehr Fluenzen durchgeführt werden. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass die Signalstärke groß genug ist, um zu verhindern, dass Hintergrundrauschen die Genauigkeit der Bestimmung der transienten Transmissionsverläufe negativ beeinflusst. Auch die Einhaltung des Low-Perturbation-Regimes im Rahmen der Interpretation exponentieller Abfallkurven ist zu beachten.

In dieser Bachelorarbeit sollen die genannten Verbesserungen nicht weiter ausgeführt werden.

Stattdessen wird der Fokus nun auf denselben Vorgang an ellipsoiden Gold-Nanopartikeln - wieder mit und ohne Palladium-Satelliten - gelegt.

4.4 Ergebnisse der Gold-Palladium-Rods

Bei der Arbeit mit Nanorods ist das Auftreten zweier Plasmonenresonanzen charakteristisch, etwa bei 520 nm die transversale Resonanz und bei 750 nm die longitudinale Resonanz, wie das Spektrum von *noPdRd* in Abbildung 10 d) erkennen lässt. Auch ist die Abschwächung der Resonanzen durch einen größeren Palladium-Anteil zu sehen, wodurch die spektrale Absorption in diesen Wellenlängenbereichen abnehmen und das transiente Transmissionssignal schwächer werden sollte. Schließlich beeinflusst die Wahl der Anregungswellenlänge durch die Differenz in der Absorptionsstärke bei 400 nm und 800 nm ebenfalls maßgeblich die Stärke des Signals. Es stellt sich die Frage, inwieweit diese Umstände auch einen Einfluss auf die Elektron-Phonon-Relaxation innerhalb der ersten Pikosekunden haben, also ob sich die Abfallzeiten der Transmissionssignale mit den oben genannten Faktoren verändern.

Die Studie „Femtosecond transient-absorption dynamics of colloidal gold nanorods: Shape independence of the electron-phonon relaxation time“ aus dem Jahr 2000 kam zu dem Ergebnis, dass interne Elektron-Phonon-Dynamiken weder von der Partikelform noch der Partikelgröße abhängen. Auch die Wahl der betrachteten Plasmonenresonanz zeige keinen Einfluss auf die gemessenen Abfallzeiten (S. Link et al., 2000).

Dies lässt sich durch physikalische Überlegungen mithilfe des Zwei-Temperaturen-Modells (Gleichungssystem [10]) überprüfen. Wir gehen aus bereits diskutierten Gründen davon aus, dass das transiente Signal nur durch die Erhitzung des Elektronengases verursacht wird. Das Zwei-Temperaturen-Modell sagt eine Abhängigkeit der Abfallzeit der Elektronentemperatur von der maximalen Elektronentemperatur θ_e , der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung G und der Sommerfeld-Konstante γ des betrachteten Metalls voraus. Da letztere Faktoren weitgehend Materialkonstanten sind, ist keine Größen- oder Formabhängigkeit zu erwarten. Für θ_e ist nur die Menge der ins Elektronengas durch die Anregung eingebrachten Energie wichtig, welche sich als Produkt der eingestrahelten Fluenz und des spektralen Absorptionsquerschnitts ergibt. Die Wahl der Plasmonenmode oder der Anregungswellenlänge sollte daher nur die Effizienz der Energieeinkopplung, nicht aber den Relaxationsmechanismus selbst beeinflussen.

Dies bedeutet: Es ist keine systematische Änderung der effektiven Abfallzeit bei Null-Power-Anregung zu erwarten. Da aber die tatsächlich absorbierte Energie (und damit θ_e) bei Anregung mit endlicher Fluenz durchaus von der Wahl der Anregungswellenlänge oder der Plasmonenmode abhängt, ist von einer Differenz im Anstieg der linearen Fits der Abfallzeiten

bei der Untersuchung dieser Fragestellungen auszugehen. Ein weiterer Effekt, welcher einen Einfluss auf die Abfallzeiten haben könnte, ist der, dass sich noch Gold-Sphären in der Lösung der Rods befinden, welche wiederum die Absorption der Partikel verändern könnten.

Für Gold-Palladium-Rods ließen sich in Rahmen der Recherche keine spezifischen Studien zur Elektron-Phonon-Relaxation finden. Die Formunabhängigkeit der Abfallzeit lässt zwar vermuten, dass es keinen Unterschied macht, ob Gold-Sphären oder Gold-Rods mit Palladium-Satelliten untersucht werden. Allerdings könnte die geometrische Anordnung der Satelliten auf der Oberfläche sowohl den Absorptionsquerschnitt als auch die Abgabe der Energie an die Palladium-Partikel beeinflussen, wenn man in Betracht zieht, dass die Elektron-Phonon-Kopplung entlang bestimmter Richtungen verstärkt und die Relaxation somit anisotrop sein könnte. Dies würde zu einer Abhängigkeit der Abfallzeiten von der Orientierung der Nanorods im Strahlengang führen. Da in den hier genutzten Proben die Orientierung der Rods zufällig ist, ist dieser Aspekt aber vermutlich nicht zu beobachten und es wird auch für die Gold-Palladium-Rods eine ähnliche Abhängigkeit der Abfallzeit vom Palladium-Anteil wie bei den Sphären erwartet.

In dieser Arbeit wurden Gold-Rods mit drei verschiedenen Volumenanteilen an aufgesetztem Palladium bei den Anregungswellenlängen 400 nm und 800 nm untersucht. Aufgrund der vorherigen Überlegungen und Studien wird erwartet, dass die Wahl der Resonanz und die Wahl der Anregungswellenlänge keinen Einfluss auf die effektive Abfallzeit bei Null-Power-Anregung haben. Ein steigender Palladium-Anteil der Partikel hingegen sollte kürzere Abfallzeiten hervorbringen.

4.4.1 Wahl der Resonanz

Zunächst sollen die Abfallzeiten der beiden Transmissionsmaxima, verursacht durch das Auftreten der transversalen und longitudinalen Resonanz, verglichen werden. Hierfür betrachten wir die relativen Transmissionsdaten der Probe *noPdRd* bei einer Anregung von 400 nm bei 5 unterschiedlichen Fluenzen (entsprechend Messreihe 4). Abbildung 18 a) zeigt eine beispielhafte Messung dieser Messreihe. Man erkennt die transversale Resonanz (1. Maximum) zwischen 500 nm und 550 nm sowie die longitudinale Resonanz (2. Maximum) zwischen 650 nm und 750 nm. Obwohl die longitudinale Resonanz deutlich breiter als die transversale auftritt, was sich mithilfe des breiteren Resonanzpeaks im statischen Absorptionsspektrum in Abbildung 10 d) begründen lässt, ist auf den ersten Blick bei den Abfallzeiten beider Resonanzen kein Unterschied zu erkennen. Leider befinden sich außerdem

zwei Störsignale (durchgezogene orangene Streifen) im Transmissionsspektrum. Da diese allerdings nicht im spektralen Bereich der Transmissionsmaxima auftreten, haben sie keinen Einfluss auf die Bestimmung der Abfallzeiten des Signals.

Nun wird wie oben beschrieben für jeden Zeitpunkt und für jedes Maximum einzeln der maximale Wert des transienten Transmissionssignals bestimmt und der zeitliche Verlauf für einige ausgewählte Fluenzen geplottet. Das Ergebnis ist in den Abbildung 18 c) und 18 d) zu

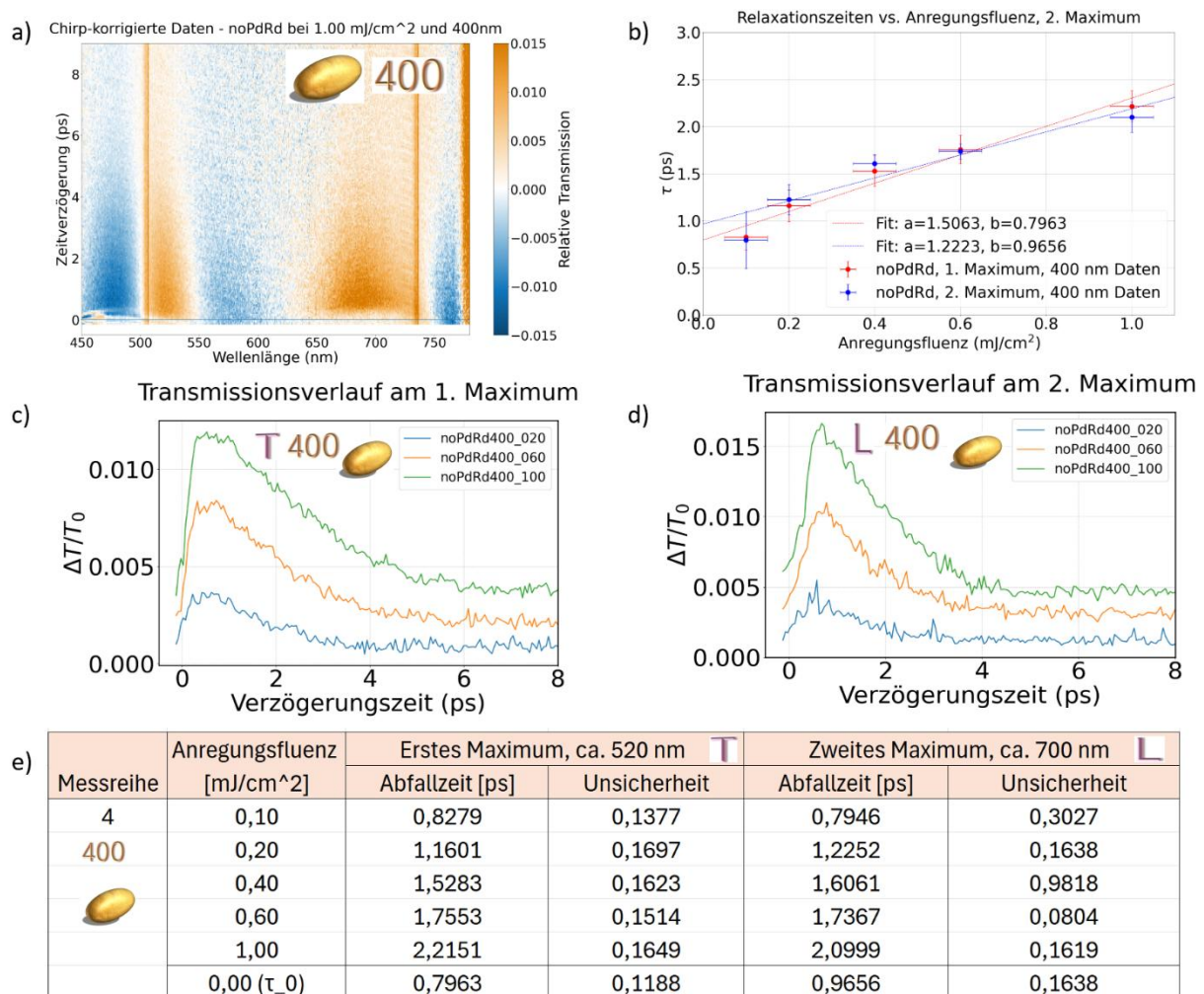


Abbildung 18: Darstellung der Ergebnisse für den Vergleich zwischen den beiden Transmissionsmaxima bei einer Anregung von *noPdRd* mit einem 400 nm-Pumpuls. a) ist eine Heatmap für eine beispielhafte Messung aus Messreihe 4 mit der Fluenz 1,00 mJ/cm². Es sind wieder die relativen Transmissionswerte in Abhängigkeit von Wellenlänge und Zeitverzögerung nach der Anregung bei $t = 0$ dargestellt. b) zeigt die ermittelten Abfallzeiten für verschiedene Fluenzen und deren linearen Fit; in rot für das 1. Transmissionsmaximum, in blau für das 2. Die Unsicherheiten entsprechen wieder 0,05 mJ/cm² für die x-Achse und den in e) aufgelisteten Werten für die y-Achse. Parameter b entspricht der effektiven Abfallzeit bei Null-Power-Anregung, seine Unsicherheit ist in 18 e) aufgelistet. c) und d) zeigen die zeitlichen Verläufe der absoluten Werte für drei ausgewählte Fluenzen, links für das 1. und rechts für das 2. Maximum. Die Bezeichnung der Messreihen in der Legende liest sich wie folgt: noPdRd400_020 entspricht der Anregung von Probe *noPdRd* mit 400 nm-Licht der Fluenz 0,20 mJ/cm². e) fasst die gefitteten Abfallzeiten für jedes Maximum mit den zugehörigen Unsicherheiten zusammen, auch die effektive Abfallzeit für Null-Power-Anregung ist aufgelistet. Die Symbole weisen auf die verwendete Probe und die Anregungswellenlänge hin. T-transversal bezeichnet das 1. Maximum und L-longitudinal bezeichnet das 2. Maximum. Ein Überblick über alle Auswertungsdaten findet sich im Anhang.

sehen. Beide Maxima zeigen den erwarteten Verlauf mit einem Anstieg der relativen Transmission auf einen Maximalwert, welcher mit der Anregungsfluenz zunimmt (da bei höherer Fluenz die aufgenommene Energiemenge und somit die maximale Elektronentemperatur größer ist). Dann erfolgt ein annähernd exponentieller Abfall innerhalb von 5 bis 7 Pikosekunden nach Anregung auf einen neuen Gleichgewichtswert, welcher wiederum für höhere Anregungsfluenzen größer ist. Dies wurde ebenfalls bereits bei den Sphären festgestellt. Die transienten Transmissionsverläufe am 2. Maximum besitzen etwas höhere Maximalamplituden und der Abfall scheint steiler zu erfolgen. Ob sich dies in den Abfallzeiten niederschlägt, soll die folgende Analyse zeigen.

Diese wurde wieder einzeln für jede Messung durch exponentielles Fitten durchgeführt und die Unsicherheiten analog zu dem Vorgehen bei den Sphären bestimmt. Das Ergebnis der berechneten Abfallzeiten nach der Korrektur ist in Abbildung 18 e) zusammengefasst und in 18 b) grafisch dargestellt. Die Messpunkte liegen relativ dicht beieinander. Durch die unterschiedlich großen Unsicherheiten der einzelnen Werte überschneiden sich die linearen Fits und ergeben effektive Abfallzeiten, welche sich um einen absoluten Wert von 0,1693 ps unterscheiden, jedoch unter Einbeziehung der Unsicherheiten auch als übereinanderliegend gedeutet werden können.

Man kann mit diesem Ergebnis die These der Unabhängigkeit der Relaxationsdynamiken von der Wahl der Plasmonenresonanz als bestätigt ansehen. Eine Einschränkung dieser Aussage ergibt sich allerdings aus folgender Beobachtung: Betrachtet man die statischen Spektren von *noPdRd* in Abbildung 10 d), so ist deutlich zu erkennen, dass die Absorptionsstärke für die longitudinale Plasmonenresonanz fast fünfmal stärker ist als die der transversalen. Trotzdem erreicht die Signalamplitude der transversalen Resonanz (1. Maximum) mindestens zwei Drittel der Signalamplitude der longitudinalen Resonanz (2. Maximum). Das deutet darauf hin, dass sich in der Lösung der Probe *noPdRd* noch Restanteile sphärischer Partikel befinden. Da sich die Resonanz dieser mit der transversalen Resonanz der Rods überschneidet, ist es wahrscheinlich, dass die Sphären die Absorption bei 520 nm verstärken. Infolgedessen ist die Anregung in diesem Wellenlängenbereich nicht mehr eindeutig nur den Rods zuordenbar. Über eine Resonanz bei 700 nm hingegen verfügen die Sphären nicht (vgl. Abbildung 10 c), sodass man hier von einer Anregung der Rods ausgehen kann. Dies erschwert die Deutung der beobachteten Übereinstimmung der Abfallzeiten: Für die transversale Resonanz könnten unterschiedliche Partikelpopulationen zum transienten Signal beitragen, während dies bei der longitudinalen Resonanz nicht der Fall ist.

Obwohl das Ergebnis insgesamt zeigt, dass im hier untersuchten Anregungsbereich keine

resonanzspezifischen Unterschiede in der Relaxationszeit der heißen Elektronen auftreten, lassen sich aufgrund der Mischpopulation im transversalen Resonanzbereich keine eindeutigen Schlüsse auf die Relaxationszeiten verschiedener Partikeltypen (Rods oder Sphären) ziehen. Dies müsste durch weitere gezielte Messungen untersucht werden. Einen Schritt in diese Richtung stellen auch die folgenden Betrachtungen dar.

4.4.2 Wahl der Anregungswellenlänge

Die Untersuchung von Gold-Nanorods bei einer Anregung mit 400 nm deutet darauf hin, dass es für die Abfallzeit des Signals egal ist, ob man den Bereich der transversalen oder longitudinalen Resonanz betrachtet. Die gewonnenen Abfallzeiten des 2. Maximums (aus Messreihe 4) werden nun genutzt, um sie mit den Abfallzeiten des 2. Maximums derselben Probe, aber bei doppelter Anregungswellenlänge (Messreihe 5) zu vergleichen. Warum das zweite Maximum gewählt wurde, zeigt ein Blick auf die Chirp-korrigierten Daten zweier beispielhafter Messungen bei der Fluenz $0,20 \text{ mJ/cm}^2$ in den Abbildungen 19 a) und 19 b). Bei der Anregung mit 800 nm-Licht ist der Anstieg der relativen Transmission im Bereich der transversalen Resonanz nicht mehr sichtbar, nur leicht blaue Absorptionsflügel lassen auf das Vorhandensein der transversalen Resonanz schließen. Eine Auswertung dieses Signals hat gezeigt, dass es zu verrauscht ist, um korrekte Abfallzeiten zu bestimmen. Die Interpretation dieser Beobachtung lässt sich als Bestätigung der eben aufgestellten These deuten. Da Sphären bei 800 nm - im Gegensatz zu 400 nm - kaum noch absorbieren (vgl. Abbildung 10 c), ist davon auszugehen, dass das Transmissionssignal dieser Messreihe jetzt nur durch eine Absorption der Rods hervorgerufen wird und nur deren Relaxationsdynamiken widerspiegelt.

Die Abbildungen 19 c) und 19 d) zeigen an drei ausgewählten Fluenzen einen ähnlichen transienten Verlauf des Transmissionssignals am zweiten Maximum. Leider ist der Anstieg der Transmissionskurve direkt nach der Anregung leicht abgeschnitten, weil der Startzeitpunkt für diese Messreihe etwas zu spät angesetzt wurde. Da dies für die Untersuchung der Abfallzeit, welche erst ab Erreichen des Maximalwerts bestimmt wird, unerheblich ist, sollte dieser Fehler die Ergebnisse nicht beeinflussen. Bei Betrachtung der transienten Transmissionskurven fällt außerdem auf, dass die Amplituden für 800 nm-Anregung etwa doppelt so hoch liegen wie die bei 400 nm-Anregung, obwohl die Anregungsfluenz deutlich geringer war. Das kommt daher, dass die Absorption von Nanorods, wie bereits erwähnt und in Abbildung 10 d) dargestellt, bei 800 nm deutlich stärker ist als bei 400 nm. Es fließt also mehr Energie in die Anregung heißer Elektronen, welche daraufhin relaxieren können. Der Prozess der Relaxation selbst sollte aber unabhängig von der Amplitude nach denselben internen Vorgängen auftreten, was sich in einer

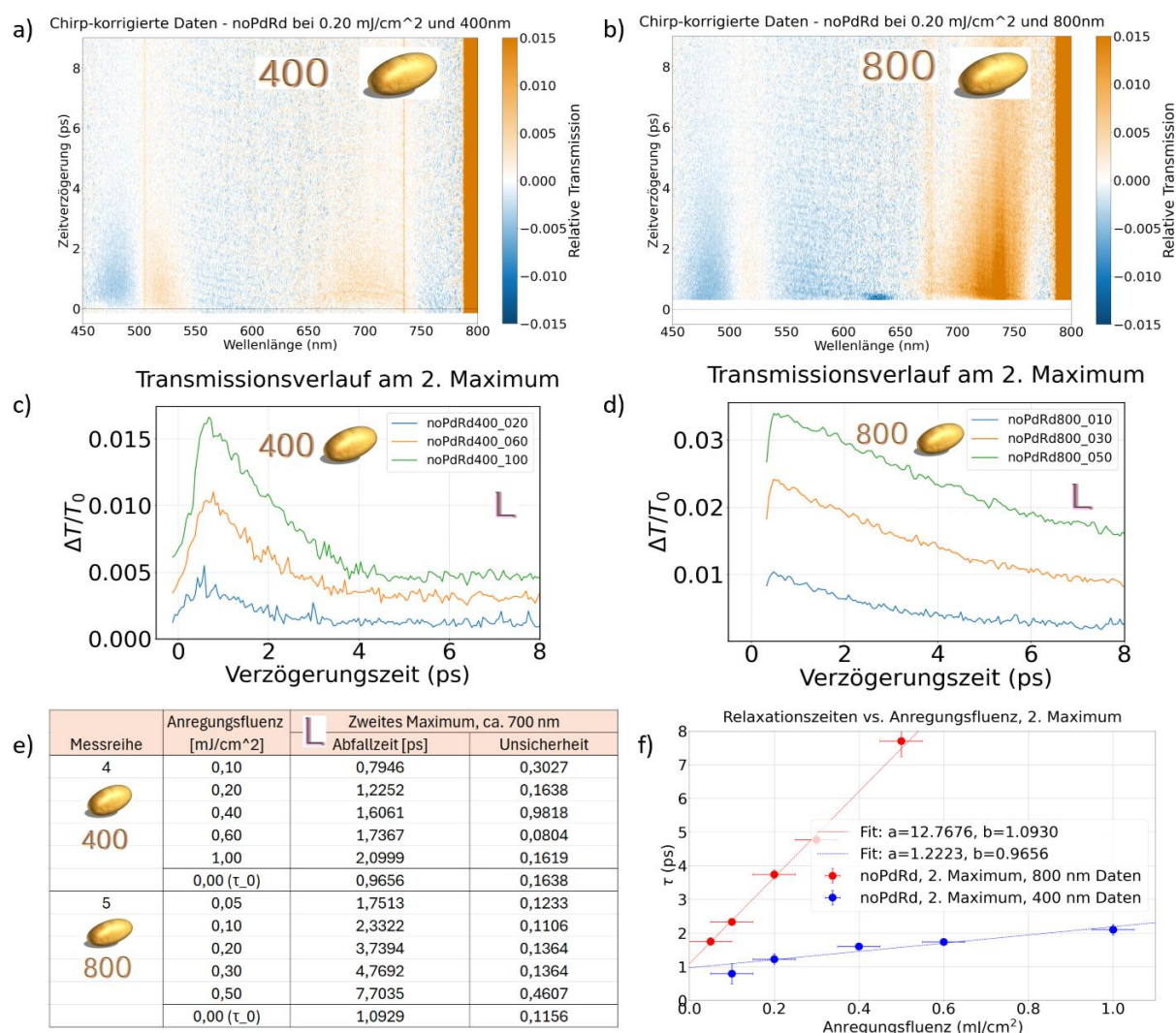


Abbildung 19: Darstellung der Ergebnisse für den Vergleich zwischen den beiden Anregungswellenlängen 400 nm und 800 nm von *noPdRd*. a) und b) sind Heatmaps für beispielhafte Messungen bei einer Anregungsfluenz von 0,20 mJ/cm². a) entstammt Messreihe 4 und b) Messreihe 5. Es sind wieder die relativen Transmissionswerte in Abhängigkeit von Wellenlänge und Zeitverzögerung nach der Anregung bei $t = 0$ dargestellt. c) und d) zeigen die transienten Verläufe der absoluten Werte für drei ausgewählte Fluenzen, links für 400 nm-Anregung und rechts für 800 nm-Anregung. Die Bezeichnung der Messreihen in der Legende liest sich wie folgt: noPdRd400_020 entspricht der Anregung von Probe *noPdRd* mit 400 nm-Licht der Fluenz 0,20 mJ/cm². e) zeigt die ermittelten Abfallzeiten für verschiedene Fluenzen sowie Null-Power-Anregung und f) deren linearen Fit; in blau für 400 nm-Anregung, in rot für 800 nm-Anregung. Die Unsicherheiten entsprechen wieder 0,05 mJ/cm² für die x-Achse und den in e) aufgelisteten Werten für die y-Achse. Parameter b entspricht der effektiven Abfallzeit bei Null-Power-Anregung. Die Symbole weisen auf die verwendete Probe und die Anregungswellenlänge hin. L-longitudinal bezeichnet das 2. Maximum. Ein Überblick über alle Auswertungsergebnisse findet sich im Anhang.

gleichen effektiven Abfallzeit zeigen würde.

Die Durchführung des exponentiellen Fittens bestätigt diese Vermutung. Die Abfallzeiten sind in 19 e) aufgelistet und in 19 f) grafisch dargestellt. Die Steigungen der linearen Fits an die Werte unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsstärke deutlich, die Schnittpunkte mit der y-Achse hingegen, die effektiven Abfallzeiten, liegen mit b (400 nm) =

0,9656 ps und $b(800\text{ nm}) = 1,0929\text{ ps}$, also einer Differenz von 0,1273 ps, relativ nah beieinander. Bei Einbeziehung der Unsicherheiten deutet dies stark auf eine Unabhängigkeit der Abfallzeit auch von der Anregungswellenlänge.

Gehen wir zurück zur theoretischen Betrachtung der Elektron-Phonon-Relaxation auf Basis des Zwei-Temperaturen-Modells, dann bedeutet die übereinstimmende effektive Abfallzeit, dass das Verhältnis $\frac{\gamma_{Au}}{G_{Au}}$ aus der Sommerfeld-Konstante und dem Elektron-Phonon-Kopplungsterm von Gold konstant bleibt. Diese Erkenntnis ist wichtig für die Erforschung interner Relaxationsmechanismen von metallischen Nanopartikeln, denn sie zeigt, dass die transiente Verbreiterung der Plasmonenresonanzen nach optischer Anregung eine zuverlässige Messgröße für die Dynamik der Elektronentemperatur darstellt. Dabei spielt keine Rolle, welche Plasmonenmode primär angeregt oder welche Anregungswellenlänge genutzt wurde. Die Relaxationsdynamik bleibt, wie die Messreihen zeigen, unabhängig von der Art der Anregung (im Low-Perturbation-Regime).

4.4.3 Einfluss des Palladium-Anteils

Aufgrund vorheriger Untersuchungen kann für die Untersuchung von Partikeln mit Palladium davon ausgegangen werden, dass nur der Palladium-Anteil selbst einen Einfluss auf die Ergebnisse hat, nicht die Messumstände. Es werden drei Proben miteinander verglichen: die bereits betrachteten Goldrods (*noPdRd*, Messreihe 5), Rods mit einem geringen Palladium-Anteil (*PdlowRd*, Messreihe 6) und solche mit einem deutlich höheren Anteil (*PdhighRd*, Messreihe 7). Bei allen werden die 2. Maxima, verursacht durch die longitudinale Plasmonenresonanz, bei 800 nm-Anregung betrachtet, weil bei Probemessungen diese Maxima das zuverlässigste Signal lieferten. Die Anregungsfluenzen für die Partikel mit Palladium liegen zwischen $0,26\text{ mJ/cm}^2$ und $1,3\text{ mJ/cm}^2$, bei geringeren Fluenzen konnten wegen zu starkem Rauschen keine Abfallzeiten bestimmt werden.

Einen Ausschnitt aus den Ergebnissen zeigt Abbildung 20. Man erkennt bei allen drei Messreihen ein deutliches Transmissionsmaximum zwischen 680 nm und 750 nm sowie ein teilweise sehr schwach ausgeprägtes Maximum bei etwa 530 nm. Die Signalstärken der zweiten Maxima unterscheiden sich deutlich. Die Probe *PdlowRd* zeigt das stärkste Signal und die glattesten Transmissionsverläufe. Bei den anderen beiden Proben sind stärkere Schwankungen in den Transmissionverläufen zu sehen, dennoch ist bereits mit dem Auge ein schnellerer Abfall des Signals für einen hohen Palladium-Anteil zu erkennen.

Die Bestimmung der Abfallzeiten aller Messungen (vgl. Abbildung 21) zeigt wie bei den Sphären einen Anstieg mit größerer Fluenz, aber einen Abfall mit größerem Palladium-Anteil.

Ein direkter Vergleich mit den Sphären ist nur für die Partikel ohne Palladium möglich, da die genauen Palladium-Volumenanteile für die Rods unbekannt sind.

Die effektive Abfallzeit für Null-Power-Anregung der Goldrods ohne Palladium *noPdRd* beträgt $(1,0929 \pm 0,1156)$ ps. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von dem in dieser Arbeit bestimmten Wert für die Goldsphären *noPdSp* und stimmt selbst unter Berücksichtigung der Unsicherheiten nicht mit diesem überein (vgl. Abbildung 21 c). Allerdings wurde bereits in

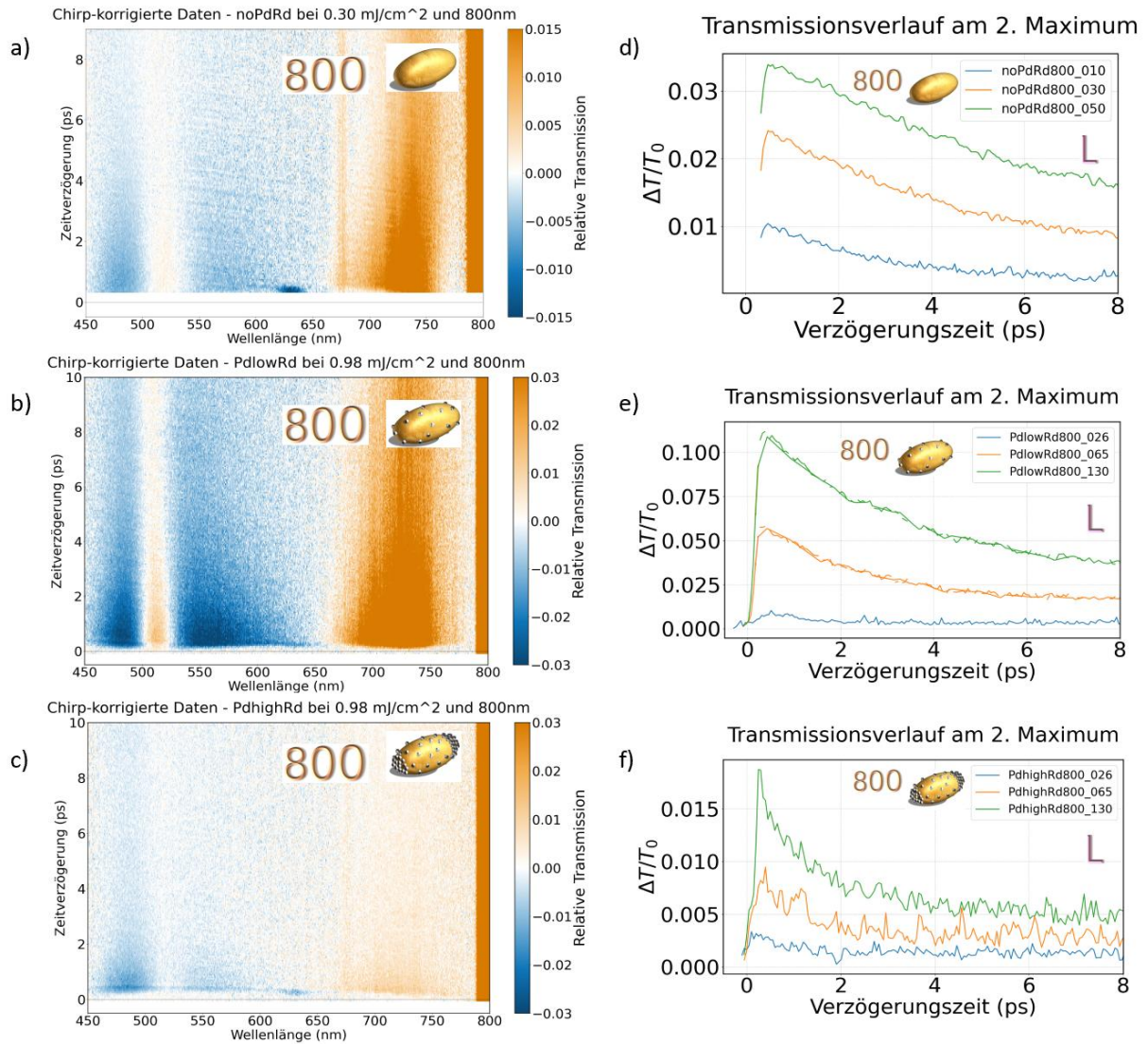


Abbildung 20: Transmissionsdaten für den Vergleich zwischen den Rods mit unterschiedlichem Palladium-Anteil bei 800 nm-Anregung und Betrachtung des 2. Maximums. a), b) und c) zeigen die Heatmaps der Chirp-korrigierten Daten in Abhängigkeit von Wellenlänge und Zeitverzögerung. a) entstammt Messreihe 5, b) Messreihe 6 und c) Messreihe 7. Achtung: Die Wahl der Anregungsfluenz und die Skalierung stimmen nicht überein, weshalb die Signalstärken nicht direkt miteinander verglichen werden können. d), e) und f) zeigen Transmissionsverläufe am transienten Maximum bei ausgewählten Fluenzen für die drei Proben. Die Bezeichnung der Messreihen in der Legende liest sich wie folgt: *noPdRd800_010* entspricht der Anregung von Probe *noPdRd* mit 800 nm-Licht der Fluenz 0,10 mJ/cm². Grafiken für mehr Fluenzen finden sich im Anhang. Die Symbole weisen auf die verwendete Probe und die Anregungswellenlänge hin. L-longitudinal bezeichnet das 2. Maximum.

a)

Messreihe	Anregungsfluenz [mJ/cm ²]	Einzelne Abfallzeit		Effektive Abfallzeiten τ_0	
		Abfallzeit [ps]	Unsicherheit	Abfallzeit [ps]	Unsicherheit
 800	0,05	1,7513	0,1233		
	0,10	2,3322	0,1106		
	0,20	3,7394	0,1364	1,09295	0,1156
	0,30	4,7692	0,1364		
	0,50	7,7035	0,4607		
 800	0,26	1,0121	0,2355		
	0,39	1,2689	0,1780		
	0,52	1,7575	0,1376	0,6153	0,15737
	0,65	2,0373	0,1342		
	0,98	2,5847	0,1455		
 800	1,30	3,2171	0,1639		
	0,26	0,7417	0,3030		
	0,39	0,8025	0,2351		
	0,52	0,8886	0,4209	0,4171	0,2026
	0,65	1,1102	0,3476		
	0,98	1,3339	0,1237		
	1,30	1,8231	0,0819		

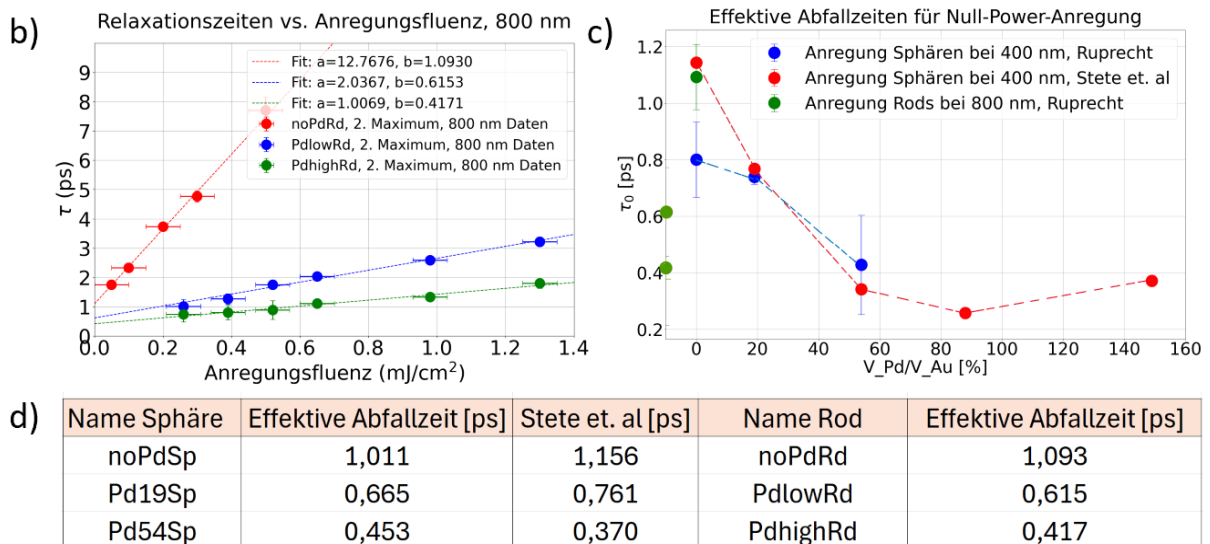


Abbildung 21: Ermittelte Abfallzeiten für den Vergleich zwischen den Rods mit unterschiedlichem Palladium-Anteil bei 800 nm-Anregung und Betrachtung des 2. Maximums. a) listet die bestimmten Abfallzeiten sowie die effektiven Abfallzeiten für jede Messung dieses Vergleichs samt ihrer Unsicherheiten auf. Die Symbole weisen auf die verwendete Probe und die Anregungswellenlänge hin. L-longitudinal bezeichnet das 2. Maximum. b) ist die grafische Darstellung der Werte inklusive ihrer linearen Fits. Die Unsicherheiten entsprechen wieder 0,05 mJ/cm² für die x-Achse und den in a) aufgelisteten Werten für die y-Achse. Parameter b entspricht der effektiven Abfallzeit bei Null-Power-Anregung. c) und d) stellen die Ergebnisse für die Goldsphären (sowohl die Ergebnisse dieser Arbeit als auch die der Studie Stete et al.) denen der Goldrods gegenüber. Für die bessere Anschaulichkeit der Abfalltrends wurden die Daten für die Sphären miteinander verbunden, die Daten für die Rods mit Palladium liegen auf der y-Achse, weil keine Angaben zu ihrem genauen Palladium-Anteil vorliegen. Ein Überblick über alle Ergebnisse der Auswertung findet sich im Anhang.

Kapitel 4.3 darauf hingewiesen, dass der *noPdSp*-Wert stark vom Literaturwert nach Stete et al. (2025) abweicht. Dies und die Beobachtung, dass er nicht dem erwarteten monoton

abnehmenden Verlauf mit steigendem Palladiumanteil folgt, legen nahe, dass der *noPdSp*-Wert nicht als Referenz geeignet ist. Wird stattdessen der Literaturwert für *noPdSp* herangezogen, so beträgt die Differenz zur Abfallzeit der *noPdRd*-Proben nur 0,0631 ps. Das stellt eine bemerkenswerte Übereinstimmung dar und deutet stark darauf hin, dass die internen dynamischen Relaxationsdynamiken tatsächlich weitgehend unabhängig von der Größe und Form der Nanopartikel sind.

Daraus ergibt sich zudem eine wichtige Konsequenz im Zusammenhang mit der Analyse aus Kapitel 4.4.1. Dort war aufgrund möglicher Restanteile sphärischer Partikel in der Probe unklar, ob bei der transversalen Resonanz das transiente Signal ausschließlich den Rods oder auch den Sphären zuzuordnen ist. Da die Relaxationszeiten von Rods und Sphären jedoch im reinen Goldsystem nahezu identische Werte ergeben, sollte der genaue Beitrag beider Partikeltypen für die beobachtete Abfallzeit der transversalen Resonanz keine Rolle mehr spielen. Damit würde sich auch die sehr gute Übereinstimmung der Abfallzeiten zwischen transversaler und longitudinaler Resonanz in Kapitel 4.4.1 als physikalisch konsistent erklären.

Gehen wir nun über zu den effektiven Abfallzeiten der Rods mit Palladium-Anteil. So zeigen sich signifikant niedrigere Werte als bei den Rods ohne Palladium. Dies ist ein gutes Indiz dafür, dass sich - trotz der in Abbildung 11 b) schlechten Erkennbarkeit von Palladium-Satelliten an der Probe *PdlowRd* - tatsächlich ein gewisser Prozentsatz an Palladium-Partikeln an jenen Gold-Nanorods festgesetzt hat. Wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, ermöglichen diese durch ihren direkten Kontakt mit dem Gold eine effizientere Energieübertragung an das eigene Phononensystem, was in verkürzten elektronischen Relaxationszeiten resultiert. Dennoch scheint weniger Palladium vorhanden zu sein als bei der Probe *PdhighRd*, weil diese wiederum noch kürzere Abfallzeiten aufweist.

Wären die genauen Volumenanteile der Gold-Palladium-Rods bekannt bzw. hätte man im besten Fall sogar Rods mit demselben Palladium-Anteil wie bei den Sphären, könnte man einen direkten Vergleich zwischen den Partikeltypen durchführen. So wäre es möglich zu untersuchen, ob die Form- und Größenunabhängigkeit der Relaxationszeiten auch für hybride Nanopartikel gilt. Da solche Referenzdaten jedoch fehlen, bleiben nur qualitative Rückschlüsse möglich.

Da die optische Anregung ungerichtet erfolgt und somit keine spezifische Plasmonenmode bevorzugt angesprochen wird, ist (wie bereits zu Beginn des Kapitels 4.4 erläutert) bei den hier aufgenommenen Messreihen nicht zu erwarten, dass Unterschiede in der räumlichen Anordnung der Palladium-Partikel auf der Rod-Oberfläche die Relaxationsdynamiken in bestimmten Richtungen gezielt verstärken oder abschwächen könnten. Darüber hinaus sollte

auch die Veränderung des statischen Absorptionsspektrums infolge unterschiedlicher Palladium-Volumenanteile primär die insgesamt zugeführte Energiemenge und damit die maximale Elektronentemperatur beeinflussen. Auf die effektive Abfallzeit im Grenzfall der Null-Power-Anregung sollte diese Veränderung jedoch keinen direkten Einfluss haben.

Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen und unter der Annahme form- und größenunabhängiger Relaxationszeiten erscheint es plausibel, dass auch bei den Nanorods der beobachtete Effekt des Palladium-Anteils auf die effektiven Abfallzeiten wahrscheinlich ausschließlich im Rahmen des Drei-Temperaturen-Modells erklärt werden kann. Analog zu den Sphären sollte also nach Gleichung (14) für die effektive Abfallzeit τ_0 gelten:

$$\tau_0 = \frac{\gamma_{Au,Pd}}{G_{Au,Pd}} \theta_0 \quad (28)$$

Ein steigender Volumenanteil von Palladium V_{Pd} sorgt für eine Dominanz der Parameter γ_{Pd} und G_{Pd} im Gleichungssystem (26). Das „effektive“ Verhältnis $\frac{\gamma_{Au,Pd}}{G_{Au,Pd}}$ der hybriden Partikel wird dadurch stärker durch die Eigenschaften des Palladiums geprägt, was unmittelbar zu den beobachteten kürzeren Relaxationszeiten führt.

Unter dieser Annahme, nämlich dass dieselbe funktionale Abhängigkeit der Abfallzeit vom Palladiumanteil auch für die Rods gilt, kann schließlich abgeschätzt werden, welche Volumenanteile an Palladium bei den hier genutzten Rods *PdlowRd* und *PdhighRd* vorliegen. Hierzu werden die in dieser Arbeit bestimmten Relaxationszeiten der Rod-Proben in das Diagramm der effektiven Abfallzeit als Funktion von $\frac{V_{Pd}}{V_{Au}}$ für die Sphären (vgl. Abbildung 21 c) eingetragen und mit den dortigen Werten verglichen. Die effektive Abfallzeit von *PdlowRd* liegt bei $(0,615 \pm 0,157)$ ps, also genau zwischen den Werten der Sphären mit 19 % und 54 % Palladium, sodass auf einen Anteil zwischen 25 % und 45 % Palladium geschlossen werden kann. Der entsprechende Wert von *PdhighRd* deutet auf einen etwas höheren Volumenanteil hin, nämlich 40 % bis 60 % Palladium.

Die im vorliegenden Abschnitt dargestellten Ergebnisse zur Palladium-Abhängigkeit der effektiven Abfallzeiten sind als qualitative Abschätzungen zu interpretieren. Die Annahme, dass dieselbe funktionale Abhängigkeit zwischen Relaxationszeit und Palladium-Volumenanteil wie bei den Sphären auch für die Rods gilt, basiert auf einer Kombination der gemessenen Werte, theoretischen Überlegungen sowie den bereits bekannten Trends. Im Rahmen dieser Arbeit lässt sich diese Annahme nicht direkt überprüfen, da die exakten Palladium-Volumenanteile der Rod-

Proben nicht bekannt sind. Die Messwerte widersprechen der Hypothese jedoch auch nicht, sondern unterstützen sie zumindest qualitativ.

Es muss erneut betont werden, dass insbesondere die teils deutlichen Abweichungen einzelner Messpunkte - etwa im Vergleich zu Literaturwerten aus der Studie Stete et al. (2025) - auf größere Unsicherheiten im Fitverfahren hinweisen. Während einige Messpunkte eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen innerhalb der angegebenen Unsicherheiten zeigen, weichen andere Ergebnisse - wie in Kapitel 4.4.1 diskutiert - um bis zu 0,17 ps ab. Trotz dieser Unterschiede wurden unter Berücksichtigung der Unsicherheitsbereiche sowie der physikalischen Erwartungswerte Rückschlüsse auf eine Unabhängigkeit der Relaxationszeit von der gewählten Plasmonenresonanz gezogen. Diese Interpretation erscheint plausibel, muss jedoch angesichts der teils großen Differenzen mit Vorsicht betrachtet werden, da die Wahrscheinlichkeit von Fehlschlüssen mit zunehmender Abweichung entsprechend steigt. Insgesamt ist eine Überprüfung der in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse durch gezielte und systematisch aufgebaute Folgeexperimente dringend notwendig. Für die Frage der Anregungsunabhängigkeit sollte insbesondere auch ein Blick auf das erste, schwache Maximum der transversalen Plasmonenresonanz bei 800 nm-Anregung geworfen werden. Um die Abhängigkeit der Relaxationsdynamik vom Palladiumanteil quantitativ zu bestimmen, sind exakte Informationen zu den Volumenanteilen der hybridisierten Nanorods erforderlich.

Obwohl weiterhin gewisse Unsicherheiten bestehen, konnten wesentliche Erkenntnisse über die physikalischen Zusammenhänge in den untersuchten Systemen gewonnen werden, die eine fundierte Grundlage für weiterführende Arbeiten bilden. So zeigen die Rods deutliche Hinweise auf eine Palladium-abhängige Modifikation der Relaxationsdynamik, während gleichzeitig keine Evidenz für eine Abhängigkeit von Form, Größe oder Anregungswellenlänge gefunden wurde. Dies lässt die Übertragbarkeit der bekannten Modelle auch auf hybridisierte Nanorods vermuten. Eine These, welche noch quantitativer Validierung bedarf.

5 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden Pump-Probe-Experimente an Gold-Palladium-Nanopartikeln zur Bestimmung der effektiven Abfallzeiten des transienten Transmissionssignals nach Anregung mit einem 400 nm- oder 800 nm-Pumpstrahl durchgeführt. Interpretiert wurden die ermittelten Werte im Rahmen des Zwei- bzw. Drei-Temperaturen-Modells als charakteristische Zeitkonstanten der Elektron-Phonon-Kopplung der betrachteten Systeme.

Für sphärische Gold-Nanopartikel zeigte sich eine deutliche Verkürzung der Abfallzeiten mit steigendem Volumenanteil an aufgesetztem Palladium. Dieser Trend stimmt mit den Ergebnissen der Referenzstudie Stete et al. (2025) überein und bestätigt die theoretische Annahme, dass die Energieübertragung vom Elektronensystem effizienter an das Palladium- als an das Gold-Phononensystem erfolgt. Gleichzeitig weisen teils erhebliche Abweichungen der konkreten Zeitkonstanten auf Unsicherheiten im angewandten Auswertungsverfahren hin.

Ziel der Arbeit war es, die für Nanosphären gewonnenen Erkenntnisse auf Gold-Palladium-Nanorods zu übertragen und die Gültigkeit theoretischer Modelle für die anisotropen Partikel zu überprüfen. Die Auswertung der Daten von Gold- und Gold-Palladium-Rods legt nahe, dass sich die etablierten Modelle und Interpretationsansätze grundsätzlich auf längliche Nanopartikel übertragen lassen. Die Deutung des transienten Signals als Folge plasmonischer Veränderungen erwies sich dabei als robust gegenüber Änderungen der Anregungswellenlänge und Plasmonenmode. Für die effektiven Abfallzeiten wurde weder eine Form- noch Größenabhängigkeit der Partikel festgestellt. Der Einfluss eines wachsenden Palladium-Einflusses scheint - im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten - denselben Mechanismen zu folgen wie bereits bei den sphärischen Partikeln beobachtet.

Für weiterführende Studien in diesem Bereich empfiehlt sich insbesondere die gezielte Ausweitung der Untersuchung hybridisierter Nanorods. Neben den bereits erwähnten, für eine höhere Aussagekraft erforderlichen Wiederholungsmessungen könnten die Fragestellungen, die an reinen Gold-Rods beantwortet wurden, systematisch auf Rods mit unterschiedlichen Palladium-Anteilen übertragen werden. Andererseits wären, um auch langsamere Relaxationsprozesse zu erfassen, verlängerte Messzeiträume bis in den Bereich von 100 ps nach Anregung sinnvoll. Dadurch ließen sich neben der Elektron-Phonon-Kopplung auch später relevante Prozesse wie Phonon-Phonon-Wechselwirkungen und Energieabgaben an das umgebende Medium untersuchen. Ein weiterer Untersuchungsaspekt eröffnet sich durch die

kontrollierte Orientierung der Rods in der Probe. Eine Ausrichtung der langen Achsen entlang einer festen Richtung würde gezielte Anregungen ausschließlich der longitudinalen oder transversalen Plasmonenresonanz möglich machen. Dies könnte helfen, Unterschiede in der Relaxationsdynamik in Abhängigkeit von der Anordnung der Palladium-Satelliten auf der Gold-Oberfläche aufzuklären.

Ergänzend bietet sich eine theoretische Modellierung an, bei der das Drei-Temperaturen-Modell explizit auf hybride Nanorods übertragen wird. So ließen sich experimentell beobachtete Trends quantitativ überprüfen oder spezifische Abweichungen im Modell identifizieren, die zur Beschreibung der Dynamik in anisotropen, hybridisierten Systemen erforderlich sind.

Trotz bestehender Unsicherheiten wurde das Ziel dieser Arbeit erreicht. So liefern die Ergebnisse einen experimentellen Zugang zur Dynamik komplexerer, hybridisierter Nanopartikelstrukturen. Sie stellen einen guten Ausgangspunkt dar für systematische Studien, die das volle Potenzial ultraschneller Prozesse auf der Nanoskala für wissenschaftliche und technologische Anwendungen erschließen können.

6 Literaturverzeichnis

- Del Fatti, N [N.], Vallée, F [F.], Flytzanis, C., Hamanaka, Y. & Nakamura, A. (2000). Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. *Chemical Physics*, 251(1-3), 215–226.
- Felix Stete. (2021). *Gold at the nanoscale* [Doctoralthesis, Universität Potsdam]. BibTeX.
- Ferrera, M., Della Valle, G., Sygletou, M., Magnozzi, M., Catone, D., O’Keeffe, P., Paladini, A., Toschi, F., Mattera, L., Canepa, M. & others (2020). Thermometric calibration of the ultrafast relaxation dynamics in plasmonic Au nanoparticles. *ACS Photonics*, 7(4), 959–966.
- Kiel, M. (2012). Static and ultrafast optical properties of nanolayered composites. Gold nanoparticles embedded in polyelectrolytes.
- Link, S [S.], Burda, C., Mohamed, M. B., Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A [M. A.] (2000). Femtosecond transient-absorption dynamics of colloidal gold nanorods: Shape independence of the electron-phonon relaxation time. *Physical review B*, 61(9), 6086.
- Link, S [Stephan] & El-Sayed, M. A [Mostafa A.]. (1999). Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods (Nr. 40). ACS Publications. *The journal of physical chemistry B*, 103.
- Rouxel, R., Diego, M., Maioli, P., Lascoux, N., Vialla, F., Rossella, F., Banfi, F., Vallée, F [Fabrice], Del Fatti, N [Natalia] & Crut, A. (2021). Electron and lattice heating contributions to the transient optical response of a single plasmonic nano-object. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(42), 23275–23286.
- Stete, F., Kesarwani, S., Ruhmlieb, C., Schulz, F., Bargheer, M. & Lange, H. (2025). Inverted Temperature Gradients in Gold-Palladium Antenna-Reactor Nanoparticles. *arXiv preprint arXiv:2501.02566*.
- Stoll, T., Maioli, P., Crut, A., Del Fatti, N [Natalia] & Vallée, F [Fabrice] (2014). Advances in femto-nano-optics: ultrafast nonlinearity of metal nanoparticles. *The European Physical Journal B*, 87, 1–19.

7 Anhang

In diesem Anhang sind ergänzende Informationen zur Datenauswertung zusammengestellt. Neben weiterführenden Details zur experimentellen Methodik werden - getrennt nach Nanosphären und Nanorods - die Auswertungsdaten übersichtlich dargestellt. Tabellarische und grafische Übersichten fassen abschließend alle ermittelten Werte zusammen.

TEIL A: Experimentelle Methodik

Anmerkung 1: Allgemeine Kurzbeschreibung der Synthese der Gold-Palladium-Nanorods

Die hier untersuchten Gold-Palladium-Nanorods wurden von Frau Shivani Kesarwani aus der Forschungsgruppe Experimental Physics of Light-Matter Interaction an der Universität Potsdam synthetisiert. Da die Eigenschaften der Partikel eng mit der Herstellungsweise verknüpft sind, wird im Folgenden - zur Vollständigkeit - eine allgemeine Beschreibung der angewandten Synthesemethode gegeben. Diese basiert ausschließlich auf Angaben von Frau Kesarwani; ein eigener Beitrag zur Herstellung der Proben erfolgte nicht. Für weiterführende Details zur Synthese wird auf die ursprüngliche Quelle verwiesen.

Die Synthese der Gold-Palladium-Nanorods beginnt mit der Herstellung von Goldkeimen in einer CTAB-haltigen Lösung. Nachdem diese abgekühlt ist, wird eine Goldvorstufe (HAuCl_4) hinzugegeben. Unter Rühren und Inertgas-Bedingungen gibt man dann eine verdünnte, frisch bereitete NaBH_4 -Lösung hinzu, wodurch kleine Goldkeime entstehen. Um eine stabile Keimbildung zu gewährleisten, wird die Keimlösung bei konstanter Temperatur für eine gewisse Zeit stehen gelassen. Für das gerichtete Wachstum der Goldnanostäbchen wird eine Lösung, bestehend aus CTAB und Natriumoleat, hergestellt, in welche nacheinander Silbernitrat, eine weitere Portion der Goldvorstufe, Salzsäure und schließlich Ascorbinsäure als mildes Reduktionsmittel eingebracht werden. Nach kurzer Rührzeit wird die zuvor hergestellte Keimlösung zugesetzt, wodurch unter kontrollierten Bedingungen anisotropes Wachstum zu Goldnanostäbchen erfolgt. Um das Wachstum abzuschließen, wird die Lösung anschließend bei konstanter Temperatur inkubiert. Die Goldnanostäbchen werden im nächsten Schritt durch Zentrifugation gereinigt und in einer Lösung aus CPC erneut suspendiert. Es wird eine Palladium-Vorstufe (Na_2PdCl_4) und anschließend Ascorbinsäure als Reduktionsmittel hinzugegeben. Daraus bildet sich eine Palladiumhülle auf den Nanorods. Die fertigen Nanopartikel werden zuletzt durch Zentrifugation abgetrennt und in Wasser redispergiert.

TEIL B: Ergebnisse der Gold-Palladium-Sphären

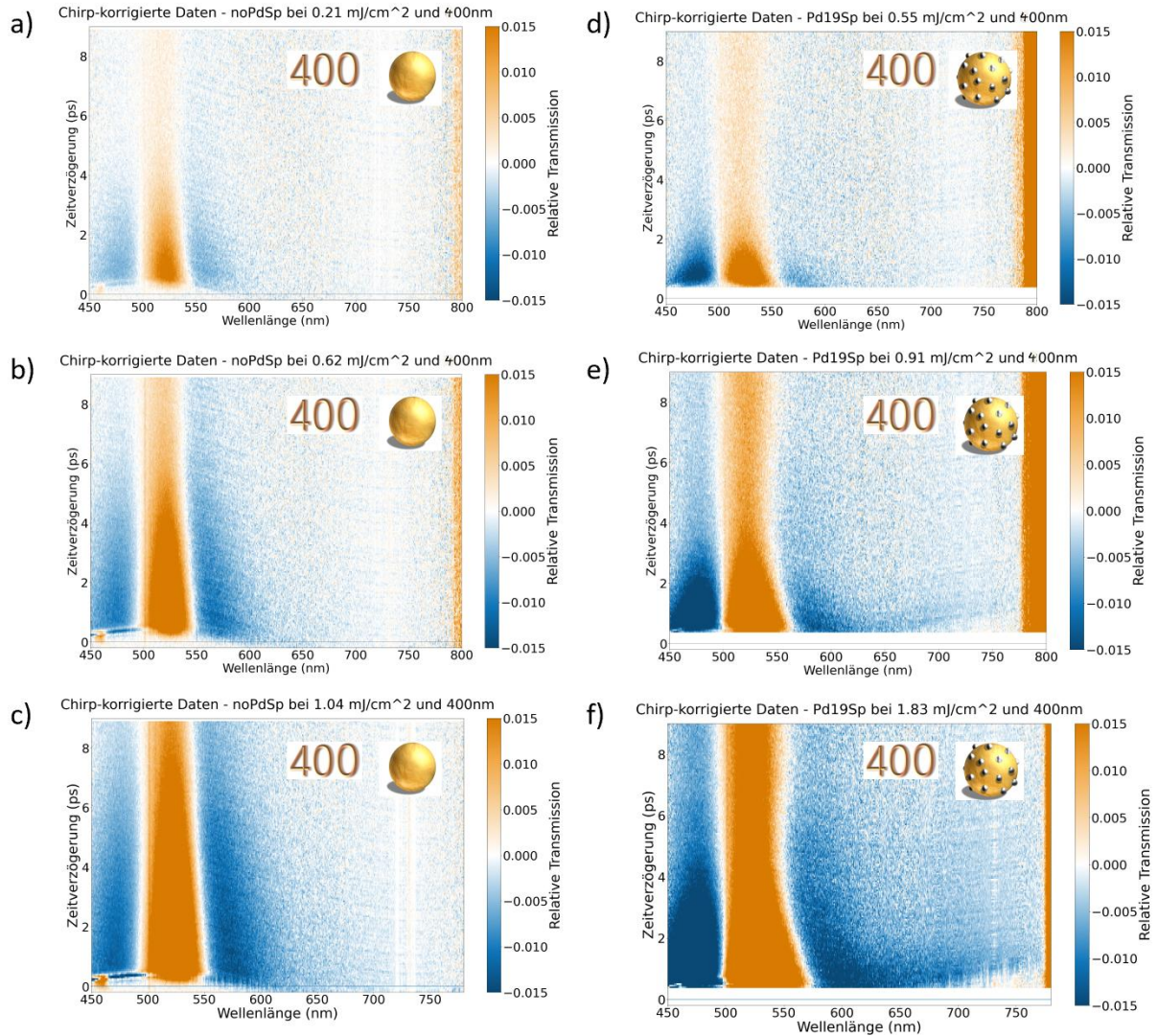


Abbildung A: Plot der Chirp-korrigierten Daten für die Gold-Sphären bei verschiedenen Anregungsfluenzen. Zu sehen ist die relative Transmission $\frac{\Delta T}{T_0}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Zeitverzögerung nach der Lichtanregung. a) bis c) entsprechen der Anregung reiner Goldsphären mit 400 nm-Pumplicht (Messreihe 1). Die Chirp-Korrektur ist hier aufgrund stark störender Effekte zu Beginn der Messung leider nicht gut gelungen. d) bis f) zeigen die Anregung von Goldsphären mit 19 % Palladium (Messreihe 2). Die Skala der relativen Transmission bis zu einem Betrag von 0,015 für alle Messreihen wurde bewusst für die Vergleichbarkeit der Amplitude der aufgenommenen Daten gewählt. Die Symbole weisen auf die Anregung mit 400 nm-Pumplicht und auf die jeweilige Probe hin.

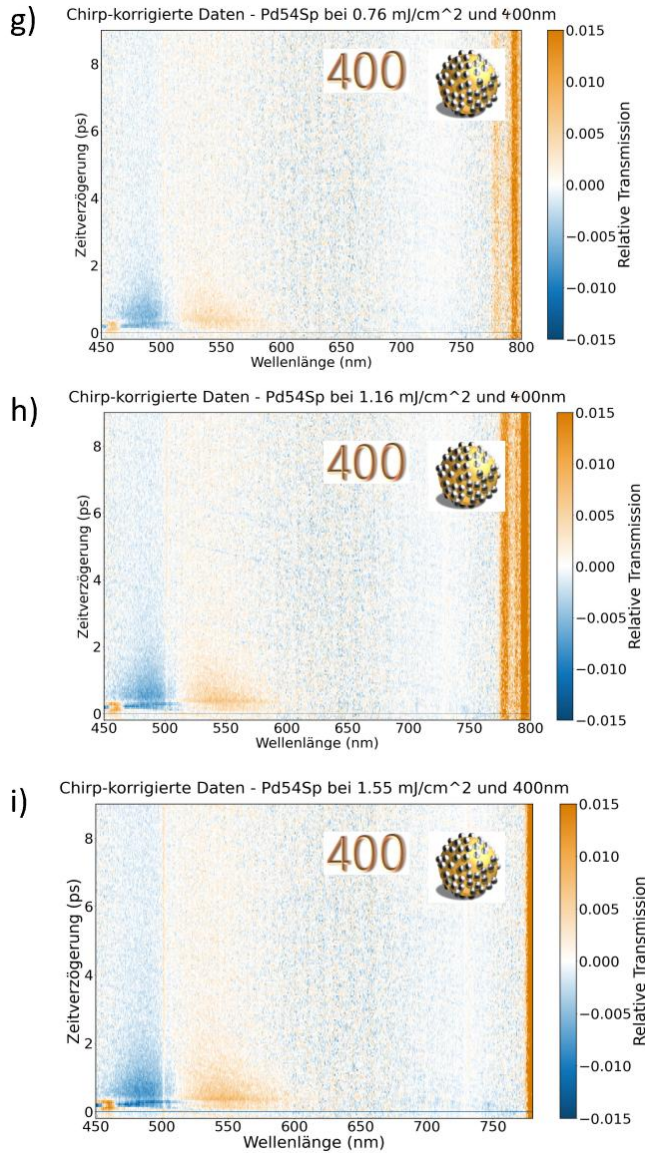


Abbildung A (Fortsetzung): Plot der Chirp-korrigierten Daten für die Gold-Sphären bei verschiedenen Anregungsfluenzen. Zu sehen ist die relative Transmission $\frac{\Delta T}{T_0}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Zeitverzögerung nach der Lichtanregung. g) bis i) entsprechen der Anregung von Goldsphären mit einem Palladium-Anteil von 54 % (Messreihe 3). Die Skala der relativen Transmission bis zu einem Betrag von 0,015 für alle Messreihen wurde bewusst für die Vergleichbarkeit der Amplitude der aufgenommenen Daten gewählt. Man erkennt ein deutlich schwächeres Messsignal als bei den Messreihen 1 und 2. Die Symbole weisen auf die Anregung mit 400 nm-Pumplicht und auf die jeweilige Probe hin.

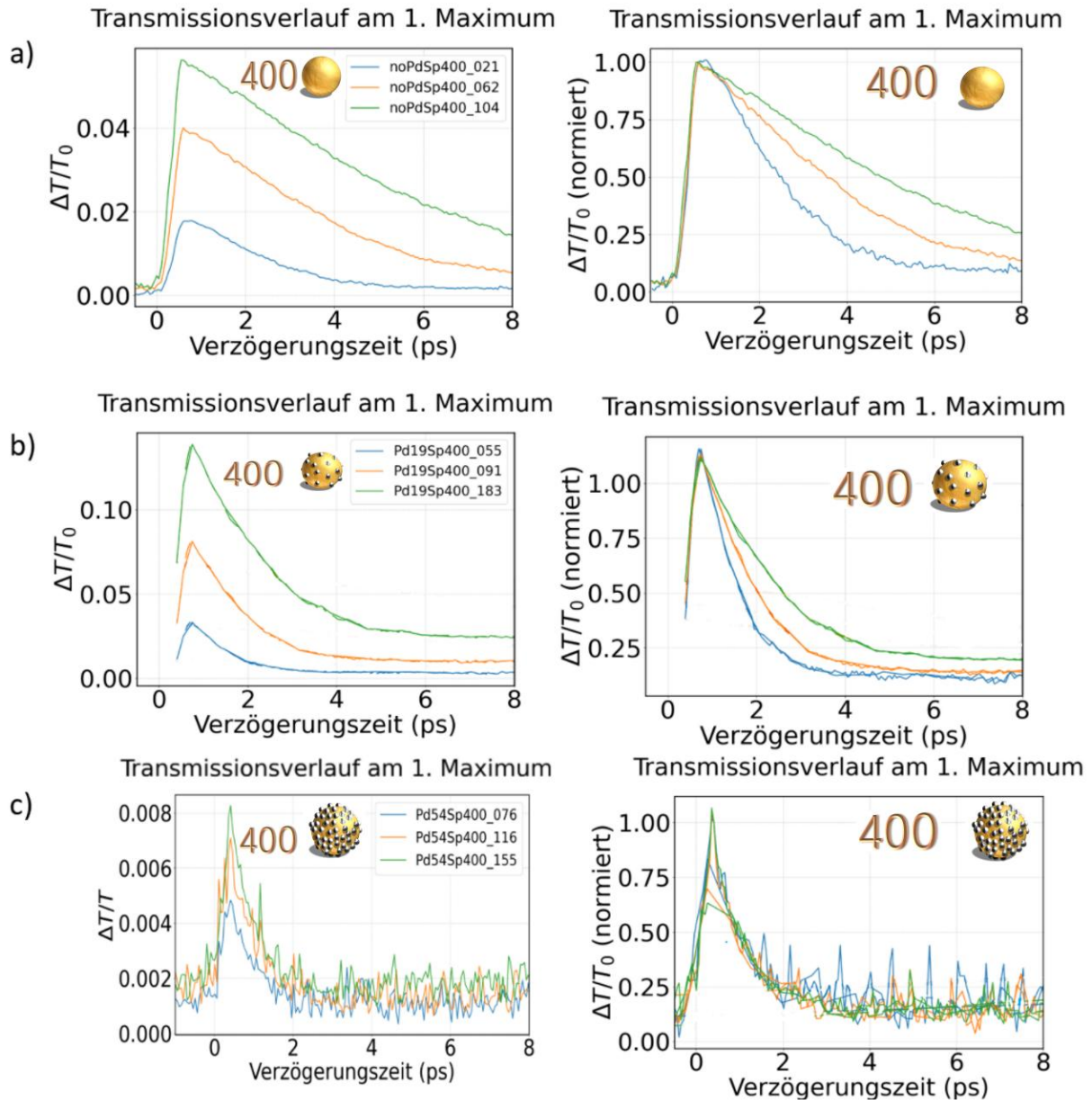


Abbildung B: Übersicht über die Transmissionsverläufe der sphärischen Nanopartikel, jeweils am transienten Maximum und einmal mit den absoluten bzw. einmal mit den normierten Werten. a) gehört zu Messreihe 1 mit der Probe *noPdSp*, b) gehört zu Messreihe 2 mit der Probe *Pd19Sp*, hier wurde der Anfang des Signals nicht vollständig aufgenommen, dies sollte jedoch keinen Einfluss auf die Bestimmung der Abfallzeiten haben. c) gehört zu Messreihe 3 mit der Probe *Pd54Sp*, hier war die automatische Erkennung des transienten Maximums aufgrund des schwachen Signals schwerer, weswegen die Transmissionskurven deutlich schlechter aussehen. Die Bezeichnungen der Legenden lesen sich wie folgt: Bei *noPdSp400_021* handelt es sich um die Probe *noPdSp*, welche mit 0,21 mJ/cm² und 400 nm angeregt wurde. Die Symbole weisen auf die Anregung mit 400 nm-Pumplicht und auf die jeweilige Probe hin.

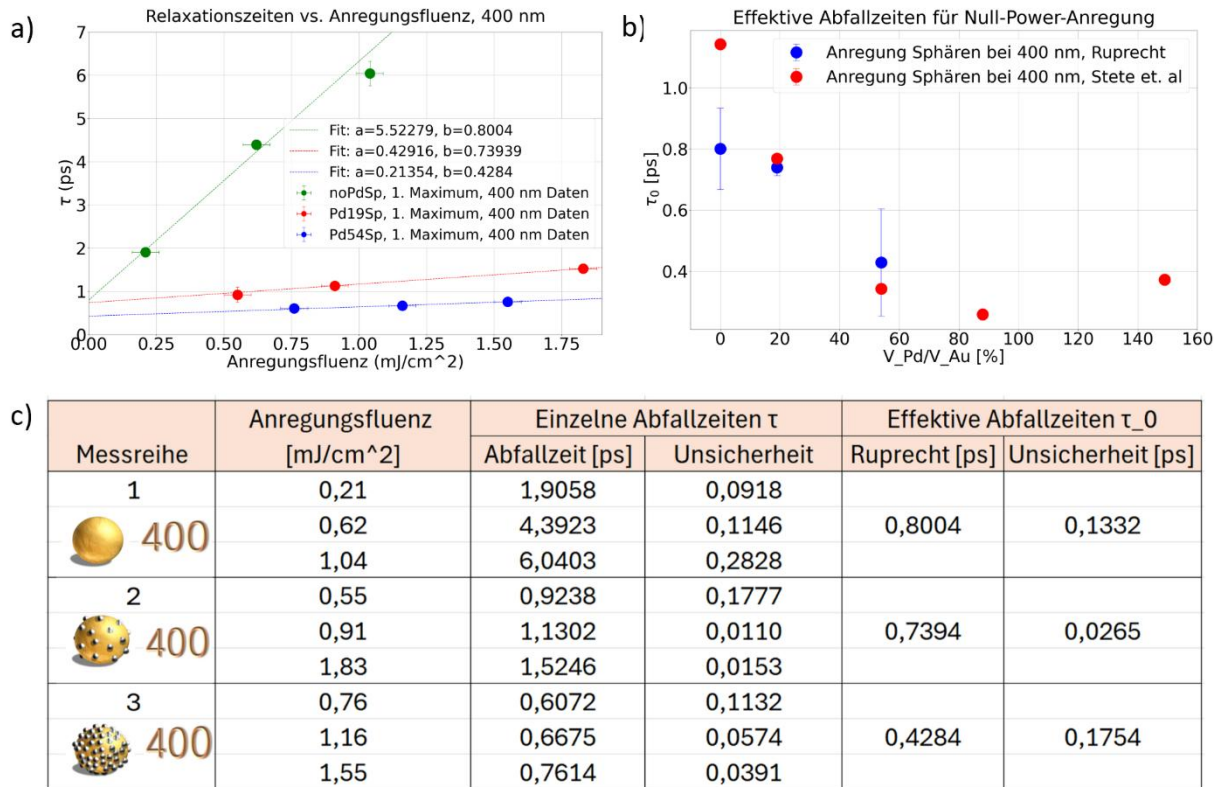


Abbildung C: Zusammenfassung der Ergebnisse der effektiven Abfallzeiten für die Untersuchung der Nanosphären. a) zeigt die linearen Fits der Abfallzeiten mit dem Parameter b als effektive Abfallzeit für jede Messreihe. Die Unsicherheiten entsprechen wieder $0,05 \text{ mJ/cm}^2$ für die x-Achse und den in c) aufgelisteten Werten für die y-Achse. In b) sind für alle Messreihen nochmal die effektiven Abfallzeiten in Abhängigkeit vom Palladium-Anteil dargestellt. Die entsprechenden Werte der Referenzstudie (Stete et al., 2025) wurden dem Paper entnommen. c) fasst die gefitteten Abfallzeiten mit den zugehörigen Unsicherheiten für alle drei Messreihen zusammen. Die Symbole kennzeichnen die verwendete Probe sowie die Anregungswellenlänge.

TEIL C: Ergebnisse der Gold-Palladium-Rods

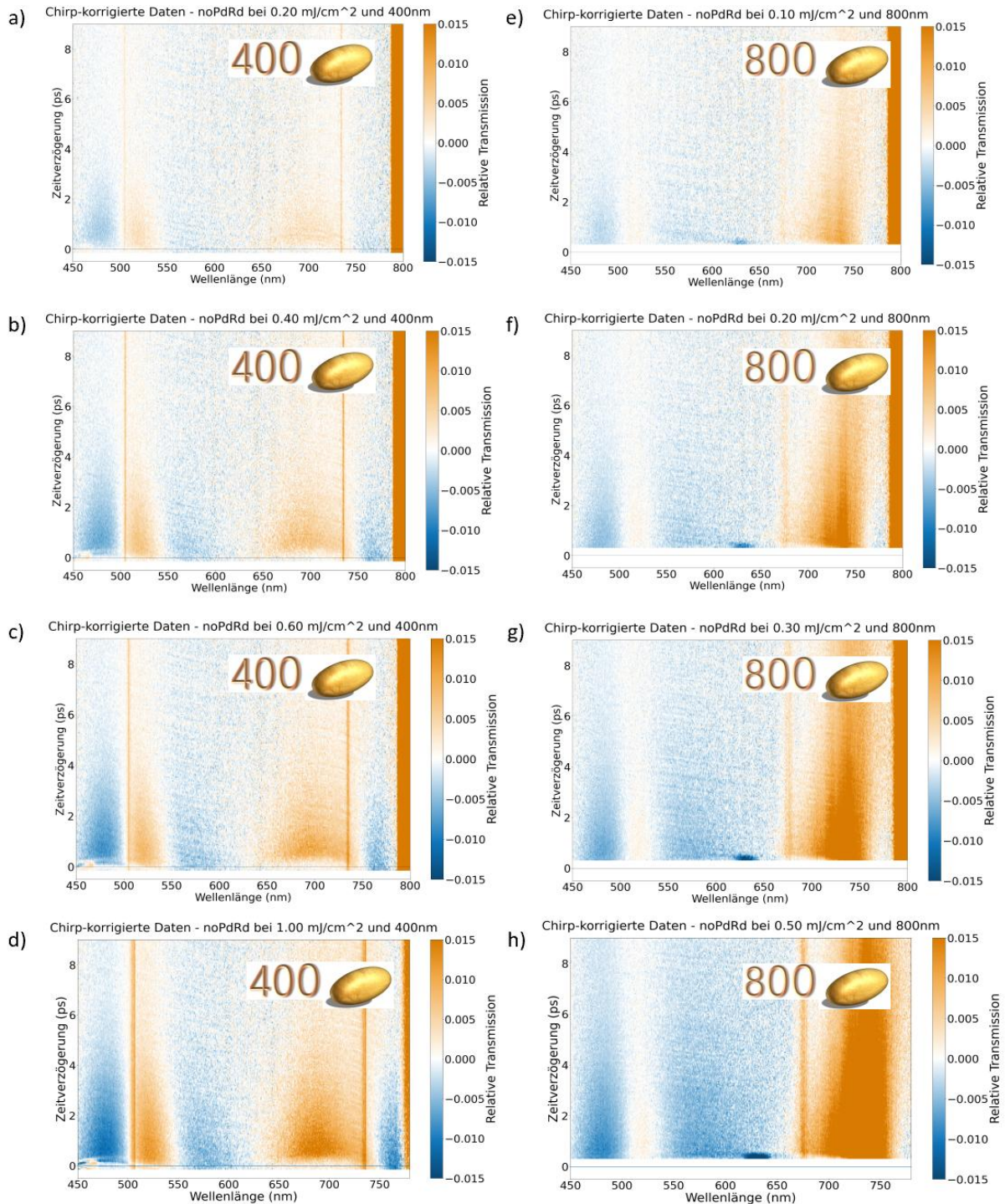


Abbildung D: Plot der Chirp-korrigierten Daten für die Gold-Rods bei ausgewählten Anregungsfluenszen. Zu sehen ist die relative Transmission $\frac{\Delta T}{T_0}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Zeitverzögerung nach der Lichtanregung. a) bis d) entsprechen der Anregung von *noPdRd* bei 400 nm Pumpwellenlänge (Messreihe 4). e) bis h) entsprechen der Anregung von *noPdRd* bei 800 nm Pumpwellenlänge (Messreihe 5). Man erkennt ein schwächeres Messsignal und die Abwesenheit eines 2. Maximums am Ort der transversalen Resonanz. Die Skala der relativen Transmission bis zu einem Betrag von 0,015 für alle Messreihen wurde bewusst für die Vergleichbarkeit der Amplitude der aufgenommenen Daten gewählt. Die Symbole weisen auf die Anregungswellenlänge und auf die jeweilige Probe hin.

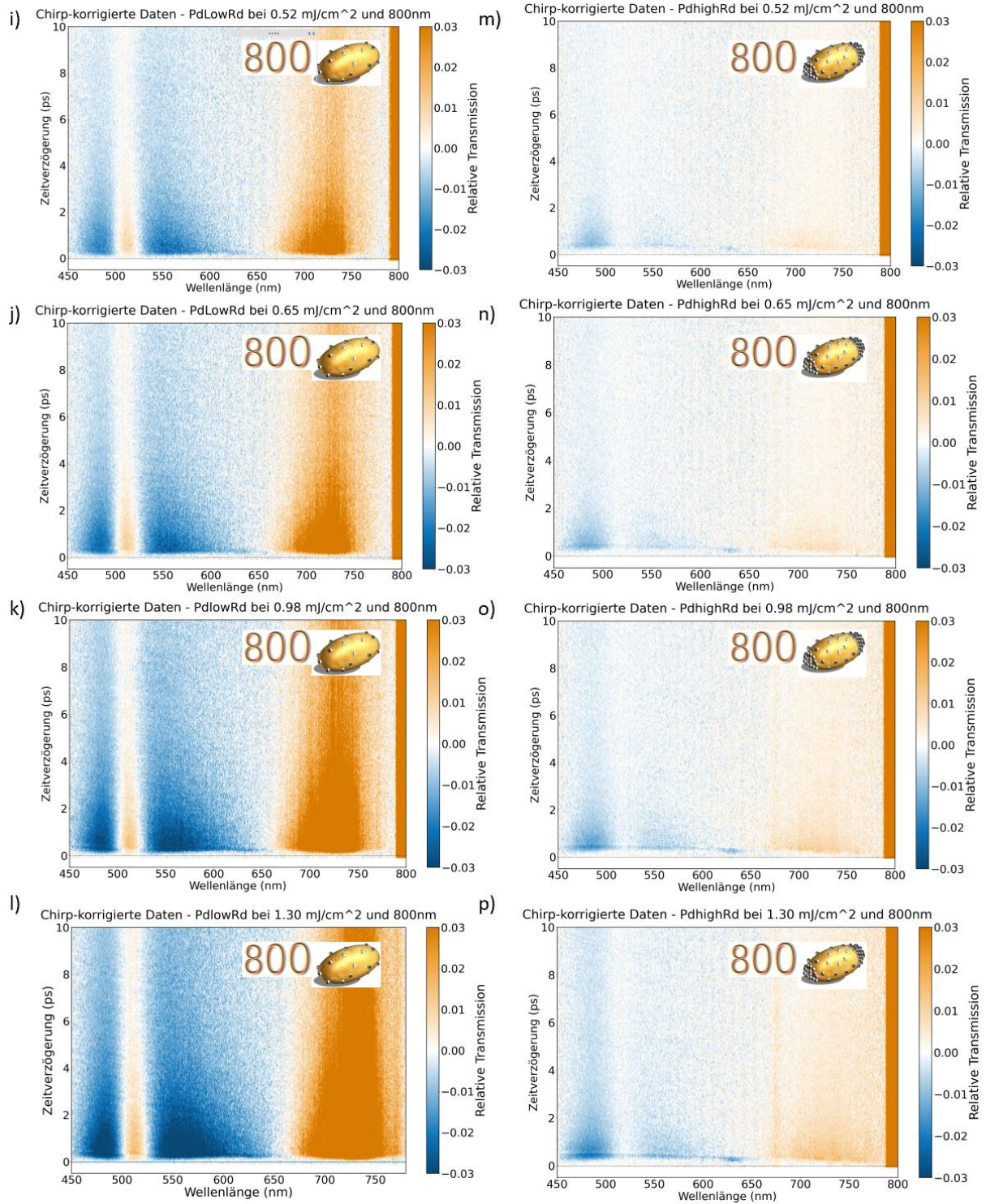


Abbildung D (Fortsetzung): Plot der Chirp-korrigierten Daten für die Gold-Rods bei ausgewählten Anregungsfluenszen. Zu sehen ist die relative Transmission $\frac{\Delta T}{T_0}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Zeitverzögerung nach der Lichtanregung. i) bis l) entsprechen der Anregung von *PdlowRd* bei 800 nm Pumpwellenlänge (Messreihe 6). m) bis p) entsprechen der Anregung von *PdhighRd* bei 800 nm Pumpwellenlänge (Messreihe 7). Die Skala der relativen Transmission wurde speziell für diese Messreihen wegen des starken Signals von Messreihe 6 auf den maximalen Betrag 0,03 gesetzt. Die Symbole weisen auf die Anregungswellenlänge und auf die jeweilige Probe hin.

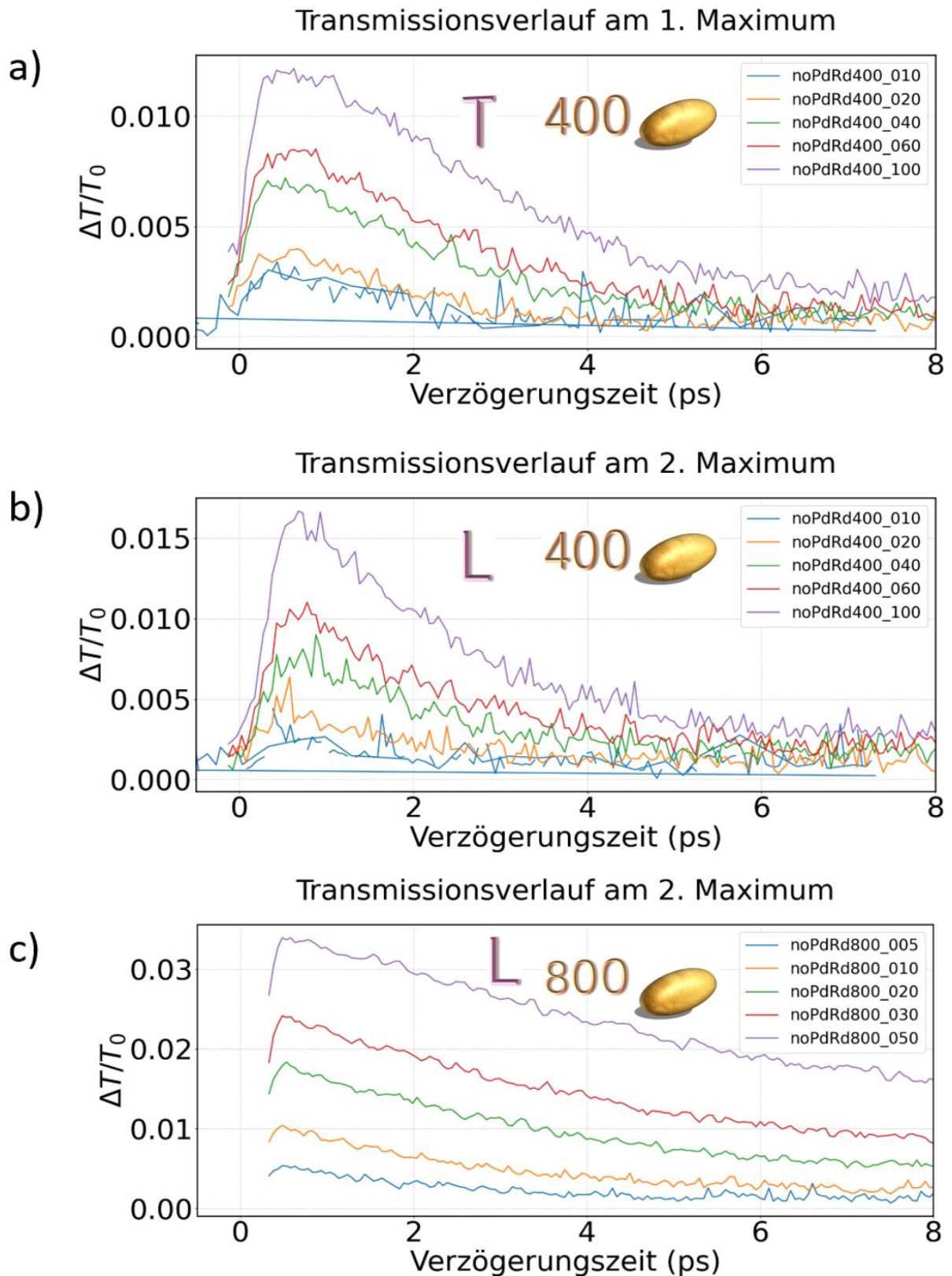


Abbildung E: Überblick über die Transmissionsverläufe an den transienten Maxima der Rods bei den aufgenommenen Fluenzen. a) und b) entstammen Messreihe 4 (*noPdRd*) bei der Anregung mit 400 nm, a) zeigt dabei das 1. und b) das 2. Maximum. c) entstammt Messreihe 5 (*noPdRd*) bei der Anregung mit 800 nm. Die Bezeichnung der Messreihen in der Legende liest sich wie folgt: *noPdRd400_010* entspricht der Anregung von Probe *noPdRd* mit 400 nm-Licht der Fluenz 0,10 mJ/cm². Die Symbole weisen auf die Anregungswellenlänge und auf die jeweilige Probe hin. T-transversal bezeichnet das 1., L-longitudinal das 2. Maximum.

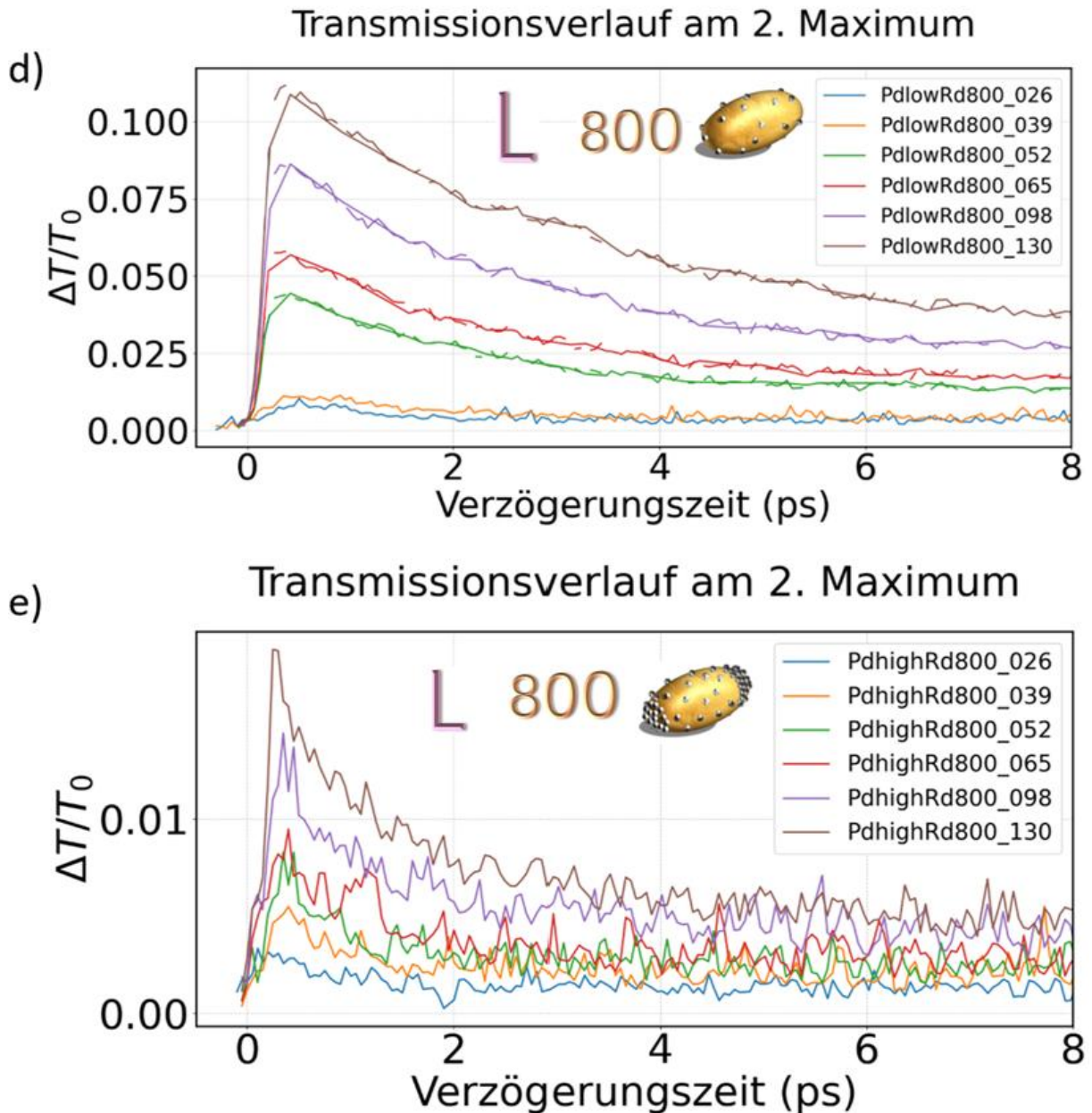


Abbildung E (Fortsetzung): Überblick über die Transmissionsverläufe an den transienten Maxima der Rods bei den aufgenommenen Fluenzen. d) entstammt Messreihe 6 (*PdlowRd*) bei der Anregung mit 800 nm, e) zeigt die Daten von Messreihe 7 (*PdhighRd*) bei der Anregung mit 800 nm. Die Bezeichnung der Messreihen in der Legende liest sich wie folgt: noPdRd400_010 entspricht der Anregung von Probe *noPdRd* mit 400 nm-Licht der Fluenz 0,10 mJ/cm². Die Symbole weisen auf die Anregungswellenlänge und auf die jeweilige Probe hin. L-longitudinal bezeichnet das 2. Maximum.

Messreihe/ Eigenschaften	Anregungsfluenz [mJ/cm ²]	Einzelne Abfallzeiten τ		Effektive Abfallzeit τ_0	
		Abfallzeit [ps]	Unsicherheit	Abfallzeit [ps]	Unsicherheit
1  400	0,21	1,9058	0,0918		
	0,62	4,3923	0,1146	0,8004	0,1332
	1,04	6,0403	0,2828		
2  400	0,55	0,9238	0,1777		
	0,91	1,1302	0,0110	0,7394	0,0265
	1,83	1,5246	0,0153		
3  400	0,76	0,6072	0,1132		
	1,16	0,6675	0,0574	0,4284	0,1754
	1,55	0,7614	0,0391		
4  400 T	0,10	0,8279	0,1377		
	0,20	1,1601	0,1697		
	0,40	1,5283	0,1623	0,7963	0,1188
	0,60	1,7553	0,1514		
	1,00	2,2151	0,1649		
4  400 L	0,10	0,7946	0,3027		
	0,20	1,2252	0,1638		
	0,40	1,6061	0,0981	0,9656	0,1638
	0,60	1,7367	0,0804		
	1,00	2,0999	0,1619		
5  800 L	0,05	1,7513	0,1233		
	0,10	2,3322	0,1106		
	0,20	3,7394	0,1364	1,09295	0,1156
	0,30	4,7692	0,1364		
	0,50	7,7035	0,4607		
6  800 L	0,26	1,0121	0,2355		
	0,39	1,2689	0,1780		
	0,52	1,7575	0,1376	0,6153	0,15737
	0,65	2,0373	0,1342		
	0,98	2,5847	0,1455		
	1,30	3,2171	0,1639		
7  800 L	0,26	0,7417	0,3030		
	0,39	0,8025	0,2351		
	0,52	0,8886	0,4209	0,4171	0,2026
	0,65	1,1102	0,3476		
	0,98	1,3339	0,1237		
	1,30	1,8231	0,0819		

Abbildung F: Überblick über die bestimmten Abfallzeiten, die effektiven Abfallzeiten und deren Unsicherheiten für alle genutzten Messreihen bei allen Fluenzen. Die Symbole weisen auf die Anregungswellenlänge und auf die jeweilige Probe hin. Bei den Rods ist zusätzlich das betrachtete Maximum zu beachten: T-transversal bezeichnet das 1., L-longitudinal das 2. Maximum.

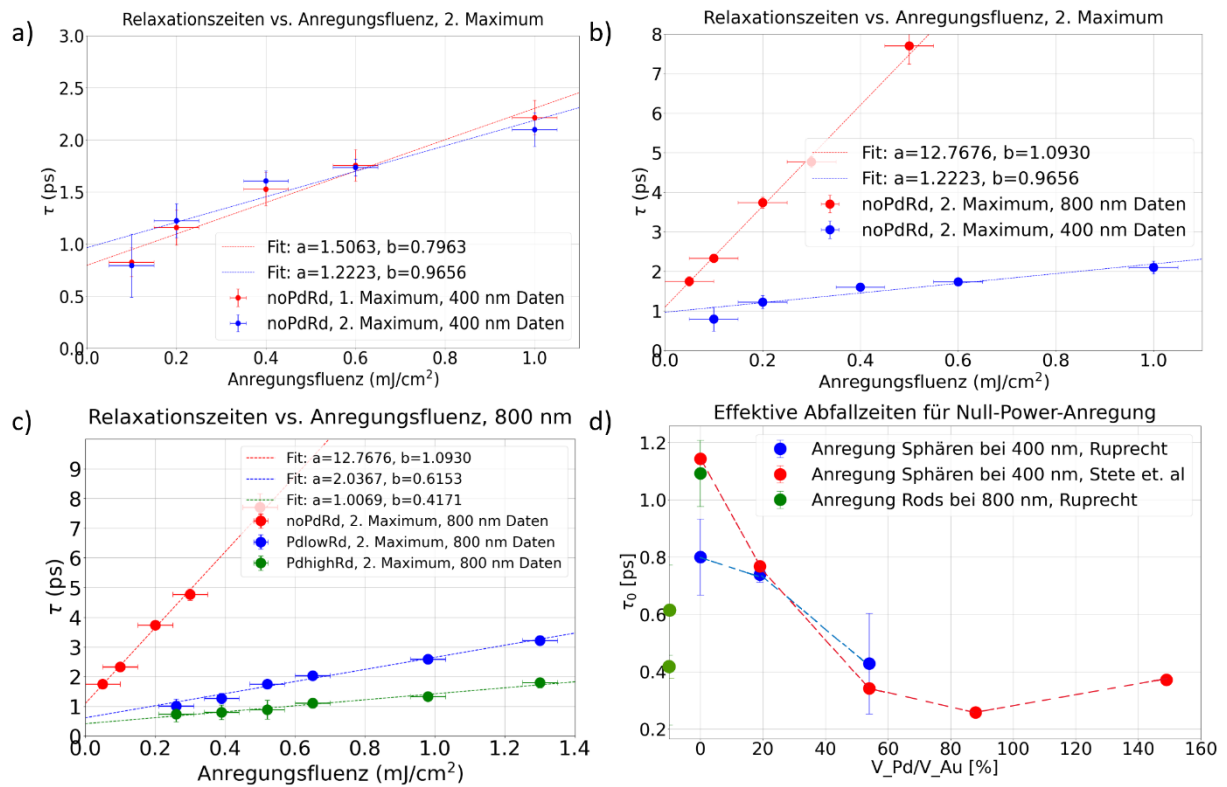


Abbildung G: Überblick über die linearen Fits und die daraus entstehenden effektiven Abfallzeiten bei den Untersuchungen der Nanorods. a) ist das Ergebnis der Abhängigkeit der effektiven Abfallzeit von der Wahl der betrachteten Resonanz (Kapitel 4.4.1), b) ist das Ergebnis der Abhängigkeit der effektiven Abfallzeit von der Wahl der Anregungswellenlänge (Kapitel 4.4.2). c) zeigt die Ergebnisse der Untersuchung der Relaxationsdynamik vom Palladium-Anteil (Kapitel 4.4.3). Die Unsicherheiten entsprechen wieder $0,05 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ für die x-Achse und den in Abbildung F aufgelisteten Werten für die y-Achse. In d) sind die erhaltenen effektiven Abfallzeiten bei den Rods in Abhängigkeit von Palladium-Anteil mit denen der Nanosphären verglichen. Die Referenzwerte stammen aus der Studie von Stete et al. (2025).

8 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Titel

„Untersuchung ultraschneller Dynamiken an Gold-Palladium-Nanopartikeln - Erweiterung der Analyse transienter Relaxationsprozesse von Nanosphären auf Nanorods“

selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet und alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mir ist bekannt, dass ein Verstoß gegen diese Erklärung zur Aberkennung des akademischen Grads führen kann.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Rupprecht', with a long horizontal stroke extending to the right.

Bernau bei Berlin, 24.06.2025