

Universität Potsdam Institut für Physik und Astronomie Ultraschnelle Dynamik in kondensierter Materie SS 2020 - WS 2020/21

Plasmonen assistierte Katalyse mit zeitlich modulierter Laseranregung

Bachelorarbeit von

Gregor E. Stockmann

1. Gutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer 2. Gutachter: Prof. Dr. Svetlana Santer

Betreuer: Dr. Wouter Koopman Dr. Felix Stete

eingereicht: 25. Februar 2021

Inhaltsverzeichnis

Inł	haltsverzeichnis	i	
Ab	obildungsverzeichnis	ii	
Та	abellenverzeichnis	v	
Ab	okürzungsverzeichnis	vi	
Fo	ormelverzeichnis	vii	
1	Einleitung	1	
2	Theoretische Betrachtung 2.1 Plasmonen in Nanopartikeln	3 6 8 11 11 13	
3	Charakterisierung Nanosekunden Diodenlaser	15	
4	Aufbau4.1Beschreibung des Aufbaus4.2Justierung der Laser4.3Wahl der Nanopartikel4.4Signalverstärkung und Rauschunterdrückung4.5Messmethodik	21 22 23 24 26 30	
5	Auswertung und Diskussion5.1Ramanspektrum5.2Datenauswertung5.3Ergebnisse	32 32 39 42	
6	Schlussfolgerung und Ausblick	50	
Lit	teratur	51	
Se	elbstständigkeitserklärung	55	
Da	anksagung	57	
Ar	Anhang		

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung eines lokalisierten Plasmons am Beispiel eines kugelför- migen Goldnanopartikels. Die freie Elektronenwolke wird durch eine externe elektromagnetische Welle von ihrer Ruhelage um die Atom- rümpfe ausgelenkt. <i>Grafik mit Genehmigung entnommen aus:</i> [9]	4
2.2	Plasmonresoanz, Der Schnittpunkt der dielektrischen Funktionen von Nanopartikelmaterials (hier: Gold) und umgebenden Medium stellt die Plasmonresonanz dar	5
2.3	Darstellung von Zerfallsprozessen und Anwendungsmöglichkeiten von Plasmonen: a) Zerfallsmöglichkeiten eines Plasmons (1) elas- tische Re-Emission, (2) Landau Dämpfung, (3) Chemische Ober- flächen Dämpfung, b) Darstellung von "Reaktionsprodukten" des plasmonischen Zerfalls und Verwendungszwecke <i>Grafiken mit Ge-</i> <i>nehmigung entnommen aus:</i> [14]	6
2.4	Reaktionsverlauf von 4NTP zu DMAB. Dabei reagieren zwei 4NTP Moleküle unter stetiger Zugabe von Elektronen und Wasserstoff und über die Bildung mehrerer Zwischenprodukte zu DMAB. <i>Grafik mit</i> <i>Genehmigung entnommen aus:</i> [8]	9
2.5	Auswirkung der Plasmonen Katalyse auf die Anregungsenergie. Die Verwendung von plasmonischen Nanostrukturen und Laserlicht führt zu einer Senkung der ersten Energiebarriere. Die zweite Barriere muss thermisch überwunden werden. <i>Grafik mit Genehmigung ent-</i> <i>nommen aus:</i> [8]	10
2.6	Darstellung der Übergangsmöglichkeiten Rayleigh-, Stokes- und Anti- Stokes-Übergang bei der Raman-Streuung <i>Grafik mit Genehmigung</i> entnommen aus: [21]	12
2.7	Graphische Darstellung eines Hotspots zwischen zwei kugelförmigen Nanopartikeln <i>Grafik mit Genehmigung entnommen aus:</i> [23]	14
3.1	Graphische Darstellung der Leistungsmessung aus Tabelle 3.1	16

3.2	Aufnahme des Streulichtes ohne (schwarz) und mit (rot) Bandpass- filter $CWL = 800 \text{ nm}$ und $FWHM = 40 \text{ nm}$. Das Transmissionspek-	
	trum des Filters ist orange dargestellt. Zum Vergleich ist ein Raman-	
	spektrum (blau) eingefügt, welches mit der gleichen Integrationszeit	
	wie das Streulicht ausgenommen wurde. Durch den Filter ist eine	
	räumliche Trennung des Ramanspektrums und des verbleibenden	
	Streulichtes möglich	18
3.3	Aufnahme eines 100 Nanosekunden langen Laserpulses mit einem Oszilloskop. Rot: Signal vom PulseStreamer, Blau: Lasersignal durch die Diode aufgenommen, gelb: Signalausgang des Lasers (Low jitter	10
9.4	synchronous digital output Signal)	19
3.4	Aufnahme von mehreren Laserpulsen mit 25 Nanosekunden Pulsdauer	20
4.1	Skizze des Ramanmikrospektrometers	22
4.2	Absorptionsspektren von a) Gold-Nanoflowers (<i>Grafik mit Geneh-</i> <i>migung entnommen aus:</i> [26]) und b) Gold-Nanodreiecke (<i>Grafik mit</i>	
	Genehmigung entnommen aus: [27]) mit nachträglich eingezeichne-	
	ten Positionslinien des Raman- und Swabianlasers. Beachte: Gra-	
	phen nicht aufeinander normiert!	25
4.3	EMCCD Einstellung, a) Verstärkung der Ramanintensität durch EMCCD Einstellung, b) Normierung der Signale zeigt, dass	
	eine Anderung des EMCCD keine verbesserung des Signal-Rausch- Verhöltnisses bewirkt	97
1 1	aufakkumulierte Spektren von einem zehn und fühfzig Spektren	21
4.4	Ziel ist die Bauschminimierung und Signalverstärkung mit zuneh-	
	mender Anzahl an Akkumulationsschritten	29
45	links: Messbereich auf der Probe rechts: SEM Aufnahme von den	20
1.0	Nanodrejecke der Probe	30
		00
5.1	Ramanspektrum	33
5.2	Ramanspektrum mit der Beschriftung von Bindungs- und Schwin-	
	gungsart der 4NTP spezifische Peaks	34
5.3	10 minütige Beleuchtung der Probe durch den Ramanlaser mit	
	einer Leistung von 0.5 mW zeigt keine Anzeichen einer Dimerisa-	~~
	tion von 4NTP zu DMAB	35
5.4	Ramanspektrum mit Beschriftung der signifikanten Peaks nach der	
	Anregung in Anlehnung an [8], Intensitatsanderungen der signifikan-	
	ten Peakintensitaten sind durch roten (Zunahme) und blaue Pfeile	26
55	(Abhanne) gekennzeichnet	90
0.0	neaktionsveriaui einer erioigreichen DMAB Dimerisation am Bei-	27
		51

5.6	Peakanalyse des Ramanspektrums nach erfolgreicher DMAB	
	Dimerisation	38
5.7	Hintergrundkorrektur Ramanspektrum, a) Spektrum aus Rohdaten	
	(schwarz) und polynomische Anpassung des Hintergrundes (rot), b)	
	hintergrundkorrigiertes Spektrum	39
5.8	FFT Glättung, a) FFT-Glättung (rot) des interpolierten Spektrums	
	(schwarz), b) vergrößerter Auszug des in a) dargestellten Spektrums	
	zur besseren Visualisierung	40
5.9	Beschreibung des Konturprofils: a) 2D-Diagramm mit Farbskala	-0
0.0	zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der Wellen-	
	zahl b) Ramanspektrum der temporale BOI (horizontal)	
	c) kumultative Summe über die spektrale BOI DMAB1 (vertikal)	41
5 10	2D-Diagramm a) temporale b) und spektrale c) Schnitte zeigen	11
0.10	Intensitätszunahme in der ROL DMAB1. Die Intensitätszunahme	
	zoigt die deutliche Bildung von DMAB	13
5 11	Dergogtallt jet deg 2D Diagramm der POI NTD2 b) temporale	40
0.11	Schritte hei 20, 200, 570 Schunden zeigen leichte Intengitätgehneh	
	Schnitte der 50, 500, 570 Sekunden zeigen feichte Intensitätsabhan-	
	Abbilden a) en energisteren. Dies seist eine stattfinden de Daaltier	
	Abbildung c) zu verzeichnen. Dies zeigt eine stattindende Reaktion	4.4
F 10	von 4NTP in Folge der Anregung \dots 1000 -1 1 1 1000 -1 1	44
5.12	2D-Diagramm a) des Bereiches von 1000 cm ⁻¹ bis 1200 cm ⁻¹ der	
	Messreihe 500 μ s zeigt die Bildung von DMAB anhand des Intensi-	
	tatsanstieges in der ROI DMABI. In der temporalen Darstellung b)	
	ist die Ausbildung des N=N Peakes deutlich erkennbar. Des Weite-	
	ren zeigt die Abnahme der NTPI Intensität das Stattfinden einer	
	Reaktion von 4NTP	45
5.13	Deutliche Abnahme der Intensität des NO2 Peakes zeigen Ablauf	
	einer Reaktion von 4NTP	46
5.14	Sowohl das 2D-Diagramm a) als auch die temporalen b) und spek-	
	tralen c) Schnitte zeigen in der ROI DMAB1 einen Intensitätsan-	
	stieg und somit die erfolgreiche Reaktion von 4NTP zu DMAB	47
5.15	2D-Diagramm a) und spektrale Entwicklung c) zeigen durch deutli-	
	che Intensitätsabnahme in der ROI NTP3 eine Reaktion von 4NTP	
	in Folge der Anregung, erkennbare Rotverschiebung des NO2 Peakes	
	im temporären Diagramm b)	48
5.16	Rotverschiebung des NO2 Peakes zeigt möglicherweise Reduktion	
	der adsorbierten Moleküle [28]	49

Tabellenverzeichnis

3.1	Überprüfung der Laserleistung	16
4.1	Ausmaße der Laserspots auf der Probe	24
5.1	Wellenzahl der einzelnen Peaks von 4NTP und DMAB $[14,20]$	38
5.2	Regions of Interest (ROI)	40

Abkürzungsverzeichnis

Abbildung
Abschnitt
Tabelle
englisch
vergleiche
Beispiel
beispielsweise
zum Beispiel
beziehungsweise
Nanopartikel
lokalisiertes Plasmon
lokalisiertes Oberflächenplasmon
Oberflächen-Plasmon-Polariton
Volumenplasmon
elektromagnetisch
oberflächenverstärkte Raman-Streuung
Region of Interest
ungepulstes Laserlicht
schnelle Fourier-Transformation
Wellenlängenzentrum
Halbwertsbreite
Transmission Control Protocol/Internet Protocol
electron-multiplying charge-coupled device
Chemische Grenzflächen Dämpfung
höchstes besetztes Molekülorbital
niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
selbstorganisierende Monolage
4-nitrothiophenol
4,4'-dimercaptoazobenzene
Thiphenol
4-aminothiophenol
Dihydroxylaminothiophenol
Hydroxylaminothiophenol
Nitrosothiophenol
Azoxybenzenethiol

Formelverzeichnis

- ω_0 Eigenfrequenz
- μ Dipolmoment
- α Polarisierbarkeit
- E elektrische Feldstärke
- h plancksche Wirkungsquantum
- ϵ_0 elektrische Feldkonstante
- ϵ relative Permittivität
- ν Frequenz
- ω Kreisfrequenz
- D Durchmesser
- λ Wellenlänge
- F Brennweite einer Linse
- r Radius

1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde das Thema des Klimawandels ein wichtiger Punkt in Politik, Wirtschaft und Forschung. In allen Bereichen der Gesellschaft werden neue Methoden und Wege gesucht, um effizient gegen den Klimawandel vorzugehen.

Ein aktuelles Forschungsgebiet ist die Untersuchung der künstlichen Photosynthese, welche die Hoffnung zur Lösung vieler Probleme trägt. Bisherige Photosynthese-Verfahren auf Halbleiterbasis weisen geringe Effizienzgrade auf. Der Bereich der Plasmonen und metallischen Nanostrukturen stellte sich als vielversprechenden Alternative, zum Beispiel bei Verfahren der CO2 Reduktion [1, 2] oder der Spaltung von Wasser [3], heraus. Aufgrund ihres breiten Absorptionsspektrums [4], auch im sichtbaren Spektralbereich, sind Plasmonen ideal, um Katalyseprozesse mit Hilfe des Sonnenlichts zu treiben. Darüber hinaus steigt im Gegensatz zum Verhalten von Halbleitern die Reaktionsrate des Katalyseprozessen proportional zur aufgebrachten Lichtintensität. [5]

Dennoch steht die Forschung der plasmonischen Photosynthese noch am Anfang, wodurch die Katalyseprozesse bisher recht geringe Wirkungsgrade erzielen. [1, 4] Zum Erreichen höherer Wirkungsgrade ist ein tiefer gehendes Verständnis der Plasmonen-getriebenen Chemie notwendig. In diesem Zusammenhang beschäftigt sich die Arbeitsgruppe Ultraschnelle Dynamik in kondensierter Materie seit einigen Jahren mit der Untersuchung grundlegender Prozesse der Plasmon-Katalyse an Nanostrukturen mit Hilfe der Raman-Mikro-Spektroskopie.

Im Rahmen meiner Bachelorarbeit führe ich eine Trennung von Anregung des photokatalytischen Prozesses und der Detektion des Reaktionsfortschritts mit Raman durch, um ab sofort Messungen im Pump-Probe-Verfahren tätigen zu können. Dazu erweitere und integriere ich ein neues Lasersystem in das Ramanmikrospektrometer. Demnach kann Anregung und Detektion künftig unabhängig voneinander stattfinden. Der bestehende Aufbau nutze für die Anregung und Detektion den selben Laser. Bei der Verwendung eines gemeinsamen Lasers beeinflusst eine Änderung der Intensität sowohl den Katalyseprozess, als auch das Raman-Signal. Nach erfolgreichem Abschluss der Integration überprüfte ich am Beispiel der Dimerisation von 4-Nitrothiophenol (4NTP) zu 4,4'-Dimercaptoazobenzene (DMAB), ob mit dem neuen Laser eine Durchführung eines Katalyseprozesses möglich ist. Zusätzlich kann das neue Lasersystem, sowohl im kontinuierlichen (engl. continuouswave, kurz: CW) als auch im gepulsten Betrieb verwendet werden. Daraus resultiert für den Aufbau eine neue Methode der Anregung. Eine Fragestellung ist, ob auch mit einer gepulsten Anregung der Probe eine plasmonisch assistierte Katalyse hervorgerufen werden kann. In diesem Zusammenhang wurden in der Arbeitsgruppe mögliche thermische Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten diskutiert, da zuvor eine starke thermische Abhängigkeit der Katalyse beobachtet wurde. [6, 7] Eine auftretende Wärmeakkumulation zwischen zwei kurzen Pulsen könnte z.B. ein anderes Reaktionsverhalten hervorrufen als eine Anregung mit größeren Pulsabständen. Unter diesen Gesichtspunkten führe ich zunächst eine Charakterisierung des neuen Lasers durch. Im Anschluss versuche ich erste Tendenzen einer möglichen Auswirkung auf das Reaktionsverhalten einer thermisch getriebenen Reaktion in Folge einer gepulsten Anregung zu untersuchen.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: Abschnitt 1 Einleitung. In Abschnitt 2 lege ich die theoretischen Grundlagen für diese Arbeit. Hier gehe ich näher auf Begrifflichkeiten wie Plasmonen, Nanopartikel und Energiedissipation ein. Daran schließt sich die Beschreibung der plasmonisch assistierten Reaktion an. Das Kapitel wird durch die Beschreibung der angewandten Detektionsmethode der oberflächenverstärkten Raman-Streuung und des zu grunde liegenden Effektes der Ramanstreuung abgeschlossen. Im darauf folgenden Kapitel 3 wird die Charakterisierung der neuen Komponenten durchgeführt. Hier werden Möglichkeiten und Grenzen des neuen Lasersystems aufgezeigt. Im Anschluss erfolgt in Abschnitt 4 die Beschreibung des allgemeinen Aufbaus des Ramanmikrospektrometer sowie die Integrierung des neuen Anregungslasers. Dabei erläutere ich die durchgeführten Justierungsschritte. Des Weiteren gehe ich in diesem Zusammenhang auf Techniken der Rauschminimierung und Signalmaximierung ein. Der Abschnitt 5 thematisiert im Detail die Charakterisierung der gewonnenen Ramanspektren und die getätigten Schritte der Datenverarbeitung zur besseren Analyse und Auswertung der Messergebnisse, welche zum Ende der Arbeit diskutiert werden. Den Abschluss bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

2 Theoretische Betrachtung

Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung der plasmonisch assistierten Katalyse von 4-Nitrothiophenol (4NTP) zu 4,4'-Dimercaptoazobenzene (DMAB) [8] mit Hilfe von oberflächenverstärkter Raman-Streuung (SERS). Dazu ist im Vorfeld ein Verständnis der Grundlagen von plasmonischer Katalyse und Raman-Streuung notwendig, welche in diesem Kapitel vermittelt werden. Die angesprochenen Plasmonen sind sowohl für den Ablauf der Katalyse als auch für den SERS wichtig. Daher erfolgt als erstes eine Beschreibung der Plasmonen und ihrer Erzeugung in Nanostrukturen. Im Anschluss wird die Energiedissipation der Plasmonen thematisiert. Die Dissipation ist zum einen für die folgende Beschreibung der Dimerisation von 4NTP zu DMAB wichtig. Zum anderen spielen Plasmonen und ihr energetischer Zerfall in den abschließenden Kapiteln der Raman-Streuung und der SERS-Detektionsmethode eine Rolle.

2.1 Plasmonen in Nanopartikeln

Plasmonen sind eine elementare Festkörper-Anregung von Metallen und beschreiben die resonante und kollektive Oszillation freier Elektronen. Plasmonen lassen sich grundlegend in drei verschiedene Arten unterteilen: [9, 10] Volumenplasmonen (VP) sind longitudinale Oszillationen der Elektronenwolke im gesamten Volumen des Materials. Liegen dagegen Schwingungen der Ladungsträger vor, welche in Oberflächennähe durch das Material propagieren, spricht man von Oberflächen-Plasmonen-Polaritonen (SPP). Zu guter Letzt gibt es die lokalisierten Plasmonen (kurz: LP) bzw. lokalisierten Oberflächenplasmonen (kurz: LSP, engl.: Localised Surface Plasmons). Diese sind für die folgenden Betrachtungen relevant und werden hier näher thematisiert. Ein lokalisiertes Oberflächenplasmon ist die kohärente Schwingung der Elektronenwolke in einem metallischen Nanopartikel. Die Abbildung 2.1 erläutert das zu grunde liegende Phänomen. [9, 11]



Abbildung 2.1: Darstellung eines lokalisierten Plasmons am Beispiel eines kugelförmigen Goldnanopartikels. Die freie Elektronenwolke wird durch eine externe elektromagnetische Welle von ihrer Ruhelage um die Atomrümpfe ausgelenkt.

Grafik mit Genehmigung entnommen aus: [9]

Das lokalisierte Plasmon kann durch die Anregung einer externen elektromagnetischen Welle erzeugt werden. Dabei findet eine Auslenkung der freien Elektronen relativ zum positiv geladenen Ionengitter statt. Es resultiert eine Ladungstrennung im Nanopartikel. Auf der einen Seite sammeln sich die negativen Elektronen und auf der anderen verbleiben die positiv geladenen Ionenrümpfe. Die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den unterschiedlich geladenen Ladungen führen zu einer Rückstellkraft, welche auf die freien Elektronen wirkt. Als Folge der Rückstellkraft oszillieren die Elektronen mit der Eigenfrequenz ω_0 . Wie jedes schwingende System kann auch diese kohärente Schwingung durch eine externe Kraft in Resonanz getrieben werden. Im Falle von Nanopartikeln werden diese Resonanzen lokalisierte Plasmonen genannt und liegen für Gold und Silber Nanopartikel im sichtbaren Spektrum. In Folge der Anregung durch das externe elektrische Feld E_0 wird in das Nanopartikel ein Dipolmoment μ induziert: [9]

$$\mu = 4\pi\epsilon_0\epsilon_{\rm med}r^3 \frac{\epsilon_{\rm NP} - \epsilon_{\rm med}}{\epsilon_{\rm NP} + 2\epsilon_{\rm med}}E_0 \tag{2.1}$$

Hier ist r der Partikelradius, E_0 die elektrische Feldstärke des externen Feldes und $\epsilon_{\rm NP}, \epsilon_{\rm med}$ die dielektrischen Konstanten des Partikels und der umgebenden Mediums. Unter Anwendung der Dipolnäherung lässt sich die Polarisierbarkeit α folgendermaßen definieren: $\mu = \epsilon_{\rm med} \alpha E$. [9] Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die relative Verschiebbarkeit von entgegen gesetzt geladener Teilchen durch einen externes elektrisches Feld in einem unpolaren Dielektrikum. Dies umfasst bspw. die Verschiebung der Elektronenwolke zu den Atomrümpfen oder die Auslenkung von unterschiedlich geladenen Ionen zueinander. Je höher die Polarisierbarkeit des Materials, desto leichter ist Induzierung eines Dipolmomentes in das Medium durch das E-Feld. [10, 12] Daraus resultiert für die Polarisierbarkeit für kleine kugelförmige Partikel mit Radius r folgende Formel:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon_{\rm NP} - \epsilon_{\rm med}}{\epsilon_{\rm NP} + 2\epsilon_{\rm med}}$$
(2.2)

Für Metallen, und in Hinblick auf die später verwendeten Gold-Nanopartikel, ist die dielektrische Funktion negativ. Wird dabei folgende Bedingung (Fröhlich Bedingung) [13] erfüllt,

$$\epsilon_{\rm Au} = -2\epsilon_{\rm med} \tag{2.3}$$

dann schwingen die freien Elektronen resonant zum externen Feld. Man nennt diesen Punkt Plasmonresonanz. In Abbildung 2.2 ist dies einmal graphisch dargestellt. Aufgetragen ist die relative Permittivität gegen die Frequenz. Der Schnittpunkt der dielektrischen Funktionen des Nanopartikelmaterials (hier Gold) und umgebenden Medium stellt die Plasmonresonanz dar. [9]



Abbildung 2.2: Plasmonresoanz, Der Schnittpunkt der dielektrischen Funktionen von Nanopartikelmaterials (hier: Gold) und umgebenden Medium stellt die Plasmonresonanz dar

Das Phänomen der lokalisierten Plasmonresonanz erzeugt aufgrund der hohen Anzahl von Elektronen ein elektrisches Nahfeld mit einer hohen Feldstärke. Somit spielt die Plasmonresonanz in der später beschriebenen oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie eine wesentliche Rolle (Abschnitt 2.4.2). [9]

2.2 Energiedissipation

Für die später betrachteten Prozesse wie die Dimerisation von 4NTP zu DMAB und SERS ist eine weiterführende Betrachtung der lokalisierten Plasmonen nach ihrer Erzeugung notwendig. Die treibenden Faktoren des Katalyseprozesses werden in Abschnitt 2.3 beschrieben. Dazu wird ein Goldnanopartikel mit adsorbierten Molekülen betrachtet. Die kohärente Schwingung der Elektronenwolke hat nur eine kurze Lebensdauer von wenigen zehn Femtosekunden, bevor sie zerfällt. Dieser Zerfallsprozess kann primär drei Wegen folgen:

- (1) Reemission als Streuphoton
- (2) Zerfall in ein Elektron-Loch-Paar
- (3) Direkte Interaktion mit adsorbierten Molekülen

Im ersten Fall wird die Energie als Folge eines Streuprozesses in Form eines Photons wieder abgegeben. Das emittierte Photon kann dabei entweder die gleiche Energie, wie das einfallende Photon (Rayleigh-Streuung) haben, oder das einfallende Photon wird inelastisch (Raman-Streuung) am Partikel gestreut und hat einen anderen Energiebetrag als das eingefallene Photon. [14]



Abbildung 2.3: Darstellung von Zerfallsprozessen und Anwendungsmöglichkeiten von Plasmonen: a) Zerfallsmöglichkeiten eines Plasmons (1) elastische Re-Emission, (2) Landau Dämpfung, (3) Chemische Oberflächen Dämpfung, b) Darstellung von "Reaktionsprodukten" des plasmonischen Zerfalls und Verwendungszwecke Grafiken mit Genehmigung entnommen aus: [14]

Ein anderer Weg ist die endgültige Absorption der Energie durch das Partikel. Dargestellt in Abbildung 2.3 als Landau Damping (Landau-Dämpfung). Dabei zerfällt das Plasmon durch die Streuung an der Partikeloberfläche in ein Elektron-Loch-Paar. Die entstandenen Elektronen bzw. Löcher werden als energetische Ladungsträger oder "heiße" Elektronen und Löcher bezeichnet. [14] Das freigesetzte Elektron wird dabei über das Ferminiveau des Nanopartikelmaterials gehoben. Findet der Übergang dabei innerhalb des Leitungsbandes statt, spricht man von einem Intraband-Übergang. Erfolgt dagegen eine Hebung des Elektrons aus einem deutlich unterhalb des Ferminiveau liegenden d-Bandes (Valenzband) in das sp-Band (Leitungsband), welches knapp oberhalb des Fermilevels liegt, so wird dieser Vorgang als Interband-Übergang bezeichnet. [4, 10, 15]

Ein Teil der heißen Elektronen gibt seine Energie über Elektron-Elektron-Wechselwirkungen weiter. Dabei findet ein Energieübertrag zwischen zwei Elektronen statt. Es erfolgt eine Verteilung der Energie von hochenergetischen Elektronen auf viele niederenergetische Elektronen. Dieser kaskadenartige Effekt resultiert in der Ausbildung einer Fermi-Dirac-Verteilung von Elektronen, welche sich im Ungleichgewicht befindet. Über die Elektron-Elektron-Streuung findet somit eine schnelle Ausbreitung der Energie über das Nanopartikel statt. Im Anschluss sorgt die langsamere Elektron-Phonon-Kopplung für eine Energieumwandlung der kinetischen Energie in Schwingungsenergie. Die stärkere Schwingung des Kristallgitters führt zu einer Erwärmung der Nanopartikel. Die heißen Elektronen können also entweder an Phononen streuen und das Material erwärmen oder das Nanopartikel verlassen. [4, 10, 14]

Ein weiterer Teil des nicht strahlenden Plasmonenzerfalls ist der Ladungstransfer von energetischen Elektronen vom Nanopartikel zu den auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen. Dabei verlassen die Elektronen das Leitungsband und besetzen die niedrigsten unbesetzte Molekülorbitale (LUMO) nahe dem Ferminiveau des Nanopartikels. Es findet eine Reduktion von seiten der adsorbierten Moleküle statt.

Der dritte mögliche Zerfall von Plasmonen ist das Chemische Grenzflächen Dämpfung (kurz: CID, engl.: Chemical Interface Damping). Dabei findet eine direkte Interaktion mit den elektronischen Niveaus des Moleküls statt. Hier werden zuvor keine Elektron/Loch Paare erzeugt, sondern die Orbitale direkt besetzt. Dies kann auch zu einer Reaktion führen. [14, 16, 17] Die Kombination aus diesen Prozessen resultiert in einer chemischen Reaktion der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle. [7]

2.3 Reaktion von 4NTP zu DMAB

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen liegen Gold-Nanopartikel in Form von Dreiecken vor. Auf diesen sind über eine Thiolgruppe 4-Nitrothiophenol-Moleküle (4NTP) adsorbiert. Im Zuge der Adsorption kommt es auf der Oberfläche zur Bildung von selbstorganisierenden Monolagen (SAM) der 4NTP-Moleküle. [18] Die Reaktion lässt sich grob in die zwei Teile "Aktivierung" und "Dimerisation" trennen [8] (vgl. Abb. 2.5). Auf die beiden Teile der Reaktion und ihre treibenden Faktoren wird im späteren Verlauf dieses Abschnittes eingegangen.

Die Transformation von 4NTP folgt primär zwei möglichen Reaktionswegen. Erste Möglichkeit: 4NTP reagiert direkt zu 4-Aminothiophenol (4ATP) oder Thiphenol (TP). Zweite Möglichkeit: Es reagiert zu 4,4'-Dimercaptoazobenzene (DMAB). Das entstandene DMAB kann daraufhin ebenfalls zu 4ATP bzw. TP weiter reagieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die Reaktion von 4NTP zu DMAB betrachtet. Der Ablauf dieses Dimerisationsprozesses ist zum einen eindeutig beobachten (siehe Abs. 5.1). Außerdem findet diese Reaktion ohne den Einfluss von Plasmonen nicht statt (siehe unten).

Die Dimerisation von 4NTP zu DMAB läuft über vier chemische Zwischenprodukte ab. Die Zwischenprodukte sind: Dihydroxylaminothiophenol (DHATP), Nitrosothiophenol (NSTP), Hydroxylaminothiophenol (HATP) und Azoxybenzenethiol (AZOTP). Während der Reaktion ist eine stetige Zugabe von Wasserstoff und Elektronen notwendig. Die Elektronen werden durch den Zerfall von Plasmonen in die Elektron-Loch-Paare bereitgestellt. Der benötigte Wasserstoff wird vermutlich aus der Umgebung der Probe bezogen. Der Reaktionsweg ist in der folgenden Abbildung 2.4 dargestellt. Unter weiterer Zugabe von Wasserstoff und Elektronen kann DMAB auch zu 4ATP weiterreagieren.



Abbildung 2.4: Reaktionsverlauf von 4NTP zu DMAB. Dabei reagieren zwei 4NTP Moleküle unter stetiger Zugabe von Elektronen und Wasserstoff und über die Bildung mehrerer Zwischenprodukte zu DMAB. *Grafik mit Genehmigung entnommen aus:* [8]

Die Abbildung 2.5 zeigt die Potentiallandschaft des Reaktionsprozesses. Besonders auffällig sind die beiden zu überwindenden Potentialbarrieren. Die Erste stellt die aufzubringende Energie dar, welche zum Einleiten der Reaktion notwendig ist. Die nach dem plasmonischen Zerfall freigesetzten Elektronen (vgl. Abschnitt 2.2) verlassen die Nanopartikel, transferieren in die Moleküle und füllen unbesetzte Molekülorbitale. Diese Reduktion sorgt für eine Anregung der Moleküle und dient als Aktivierungsschritt der Reaktion. Durch die Verwendung von plasmonischen Nanostrukturen und Laserlicht kann die erste Energiebarriere gesenkt werden. Ohne die Absenkung der ersten Energiebarriere wurde gezeigt, dass die zuvor beschriebene Reaktion nicht stattfindet. [8] Das zweite Potentialmaximum charakterisiert dagegen die notwendige Energie zum Ablauf des Dimerisationsschrittes von zwei zuvor angeregten Molekülen. Dieser Reaktionsabschnitt wird durch die lokale Wärme getrieben, welche durch den plasmonischen Zerfall und die Elektron-Phonon-Kopplung erzeugt wird (Abschnitt 2.2). Die Dimerisation verläuft nach einer erfolgreichen Aktivierung zweier 4NTP Moleküle wie zuvor beschrieben.

Dabei ist zu beachten, dass die Reaktionsrate der Dimerisation thermisch begrenzt ist. Die Limitierung erfolgt durch die geometrische Anordnung und Positionierung der Reaktanten zueinander. Die Anzahl von möglichen Partnern für die Reaktion ist endlich. Auch müssen sich zwei angeregte 4NTP-Moleküle nah genug bei einander befinden, um zu verschmelzen. [8, 18]



Reaction Progress

Abbildung 2.5: Auswirkung der Plasmonen Katalyse auf die Anregungsenergie. Die Verwendung von plasmonischen Nanostrukturen und Laserlicht führt zu einer Senkung der ersten Energiebarriere. Die zweite Barriere muss thermisch überwunden werden. *Grafik mit Genehmigung entnommen aus:* [8]

2.4 Ramanspektroskopie

Als Detektionsmethode für die Dimerisationsreaktion wird die Ramanspektroskopie verwendet. Wie der vorangegangene Abschnitt gezeigt hat, kann 4NTP auf unterschiedlichen Wegen zu verschiedenen Reaktionsprodukten reagieren. In diesem Zusammenhang ist die Ramanspektroskopie aufgrund ihrer chemischen Selektivität ideal, um die einzelne Reaktionsabläufe unabhängig voneinander zu beobachten und ausschließlich die Dimerisation zu DMAB zu untersuchen. Des Weiteren ist es eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode. [19] Allerdings ist der zugrunde liegende Effekt der Raman-Streuung, beispielsweise im Vergleich zur Fluoreszenz, sehr schwach. Durch Anwendung des auf der Raman-Streuung basierenden oberflächenverstärkten Raman-Streuung-Prozesses können wesentlich stärkere Ramanintensitäten erreicht werden. Somit können auch Reaktionen mit wenigen beteiligten Molekülen gut beobachtet werden. [20]

2.4.1 Raman-Streuung

Der Effekt der Raman-Streuung beschreibt die inelastische Streuung einer elektromagnetische Welle an einem Molekül oder Festkörper. Im folgenden betrachte ich die Raman-Streuung am Beispiel von Schwingungszuständen eines Moleküls. Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, dass Raman-Streuung auch an Rotationszuständen stattfindet kann, welche für diese Arbeit aber nicht relevant sind. Zunächst beschreibe ich die Grundvoraussetzungen der Raman-Streuung klassisch und gehe anschließend zu einer quantenmechanische Erläuterung des Ablaufes über.

Im klassischen Fall werden die Elektronen des Moleküls durch eine einfallende elektromagnetische Welle (EM Welle) ausgelenkt. Die Elektronen verhalten sich dabei wie ein harmonischer Oszillator. Die Elektronen regen wiederum die Kerne zum Schwingen an. Dabei wird die Elektronenbewegung durch die Oszillation der Kerne frequenzmoduliert und in Form einer frequenzverschobenen Strahlung wieder freigesetzt. Ausgangpunkt der Strahlung sind die induzierten Dipolmomente μ mit der Polarisierbarkeit α (siehe oben), welche entscheidend für den Raman-Effekt sind. [12]

Quantenmechanisch kann die Ramanstreuung als zwei aufeinander folgende 1/2-Photon-Übergänge betrachtet werden. Durch das einfallende Photon mit der Energie $E_0 = h\nu_0$ wird das Molekül angeregt. Dabei wird ein Elektron aus einem Grundzustand auf einen virtuellen Zustand gehoben. Im Zuge einer gezwungenen Anregung sind diese virtuellen Zustände lediglich Übergangs-Zustände, welche nicht mit den quantisierten Energiezuständen des Moleküls übereinstimmen müssen. [12] Fällt das Elektron anschließend in das Ausgangsniveau zurück, spricht man von Rayleigh-Streuung. Dabei haben das einfallende und das gestreute Photon die gleiche Energie $(E_i = E_e)$. Dargestellt ist der Rayleigh-Übergang in Abbildung 2.6 auf der linken Seite.

Alternativ kann das Elektron auch in Form eines Stokes-Überganges in einen energetisch höheren Schwingungszustand übergehen. In der folgenden Abbildung in der Mitte (am Beispiel: Grundzustand und erster angeregter Vibrationszustand) dargestellt. Hier hat das gestreute Photon eine geringere Energie als das Einfallende. Die Energie des gestreuten Photons beträgt $E_e = h(\nu_0 - \nu_v)$ mit einer Energiedifferenz von $\Delta E_v = h\nu_v$. Dabei wird Energie zum Molekül transferiert.

Das Gegenteil zur Stokes-Streuung bildet die Anti-Stokes-Streuung. Dort liegt, wie in Abbildung 2.6 rechts angedeutet, das Ausgangsniveau energetisch höher als das Endniveau. Das gestreute Photon hat mit $E_e = h(\nu_0 + \nu_v)$ eine größere Energie als das einfallende Photon. Die Energie wird dabei dem Molekül entzogen. Außerdem funktioniert ein Anti-Stokes-Übergang nur, wenn angeregte Schwingungsbanden vorliegen. Somit ist der Anti-Stokes-Prozess deutlich schwächer als der Stokes-Prozess. Die Energiedifferenz ΔE zwischen einfallendem und gestreutem Photon ist als Ramanverschiebung definiert und in der Einheit Wellenzahl [cm⁻¹] angegeben. Das Stokes Spektrum ist im Vergleich zur Rayleigh-Streuung, aufgrund seiner geringeren Energien rot verschoben, während das Anti-Stokes Spektrum blau verschoben ist. [9, 12, 19]



Abbildung 2.6: Darstellung der Übergangsmöglichkeiten Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Übergang bei der Raman-Streuung Grafik mit Genehmigung entnommen aus: [21]

Die Gesamtheit aller ramanaktiven Stokes- oder Antistokes-Schwingungsresonanzen ergeben ein Stokes- bzw. Anti-Stokes-Ramanspektrum, welche um den Rayleigh-Peak symmetrisch sind. Dabei hat jedes Molekül ein einzigartiges Ramanspektrum, da jedes Molekül eine unterschiedliche Zusammensetzung aus Schwingungsmoden aufweist. (Bsp. Abb. 5.6) Somit stellt das Ramanspektrum für jedes Molekül eine Art Fingerabdruck dar. Dies macht die Ramanspektroskopie zu einer chemisch relevanten Detektionsmethode. [9]

2.4.2 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung

Die Ramanspektroskopie von freien Molekülen hat im Vergleich zur Rayleigh-Streuung nur eine recht geringe Intensität. Zurückzuführen ist dies auf die geringe Anzahl an inelatischen Streuprozessen. Nur rund ein Photon von 10⁷ der gestreuten Photonen wird Raman gestreut. Des Weiteren haben die Moleküle einen recht geringen Wirkungsquerschnitt, was die Anzahl an möglichen Interaktionen mit der einfallenden elektromagnetischen Welle stark reduziert. [14, 22]

Wird das Molekül dagegen in die Nähe einer metallischen Oberfläche gebracht, erfolgt eine deutliche Verstärkung des Ramansignales. Diese Verstärkung setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Einem elektromagnetischen und einem chemischen Anteil. In dieser Arbeit nutze ich hauptsächlich die elektromagnetischen Verstärkung und gehe deshalb nur auf diesen ein. [9] [23]

Ausgangspunkt bildet ein metallisches Nanopartikel mit adsorbiertem Molekül. Durch das Nanopartikel wird der kleine Wirkungsquerschnitt des Moleküls vergrößert. Eine einfallende elektromagnetische Welle mit der Frequenz ω_L und der Energie $E(\omega_L)$ sorgt für eine resonante Anregung von lokalisierten Plasmon. Das Plasmon erzeugt um das Partikel ein energetisches elektrisches Nahfeld, an welches das adsorbierte Molekül koppelt. Daraus resultiert eine Polarisierung und Anregung des Moleküls. Als Folge wird in das Molekül ein Dipolmoment $\mu_R = \alpha_R E_{Loc}(\omega_L)$, mit der Polarisierbarkeit α_R des Moleküls, induziert. Das Molekül erfährt ein lokalisiertes E-Feld E_{Loc} , welches um den Faktor M_{Loc} stärker als das einfallende Feld ist.

Gleichzeitig kann das Plasmon am adsorbierten Molekül streuen. Der Streuprozess kann sowohl elastisch (Rayleigh), als auch inelastisch (Raman) ablaufen. Im Falle der Raman-Streuung schwingt das Plasmon nach der Streuung mit einer neuen Raman-verschobenen Frequenz. Beim anschließenden Zerfall wird ein Photon mit der neuen Frequenz emittiert. Daraus resultiert ebenfalls eine Verstärkung um den Faktor M_{Rad} . Aufgrund der Ramanstreuung am Molekül kann es zu leicht unterschiedlichen Frequenzen zwischen emittiertem und gestreutem Licht kommen, wodurch die Faktoren M_{Rad} und M_{Loc} ein wenig voneinander abweichen können. Aus dem Absorptions- und Streuprozess ergibt sich das gestreute oberflächenverstärkte Raman-E-Feld $E_{SERS} = \alpha_R M_{Rad} M_{Loc} E_L$. Im Vergleich zum Nicht-SERS-Ramanfeld ist dies um den Faktor $M_{Rad}M_{Loc}$ verstärkt. Die Ramanintensität ist proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes. Daraus folgt eine Verstärkung der Intensität um den Faktor $|M_{Rad}M_{Loc}|^2$. Unter der Annahme, dass die Ramanverschiebung im Vergleich zur einfallenden Wellenlänge klein ist, können die Verstärkungsfaktoren als gleich angesehen werden. Daraus resultiert eine totale elektromagnetische Verstärkung der Ramanintensität von M^4 . Diese Näherung ist unter der Bezeichnung $|E|^4$ Näherung bekannt. [9, 22, 23]

Eine besondere Rolle beim Verstärkungseffekt der SERS spielt die Anordnung der Nanopartikel. Durch ihre Form, Größe und geometrische Ausrichtung beim Auftragen auf ein Substrat bildet sich keine homogene Oberfläche. Es kommt zur Bildung von Freiräumen zwischen den einzelnen Partikeln und ggf. zwischen Partikeln und der Substratoberfläche. Daraus resultiert eine höchst inhomogene Verteilung der Feldverstärkung, welche hauptsächlich in diesen Freiräumen, genannt "Hot Spots", lokalisiert ist.

Diese Hot Spots entstehen durch Anregung von Plasmonen in den Nanopartikeln. Infolge dessen kommt es zwischen den Nanopartikeln zur Ausbildung von elektrischen Feldern. Die elektrische Feldstärke skalieren dabei invers proportional mit dem Abstand d der Partikel zueinander. Je näher die Teilchen beieinander liegen, desto stärker ist das Feld zwischen den beteiligten Nanopartikeln. Dadurch werden in diesen Hotspots sehr hohe Feldstärken erreicht. [23]



Abbildung 2.7: Graphische Darstellung eines Hotspots zwischen zwei kugelförmigen Nanopartikeln Grafik mit Genehmigung entnommen aus: [23]

Die eben angesprochenen Faktoren, die elektromagnetische Verstärkung sowie die Hot Spots sind wesentliche Anteile der oberflächenverstärkten Raman-Streuung. Dadurch erfährt die Ramanintensität eine deutliche Verstärkung und ermöglicht die Erzeugung sehr großer Ramansignale, sodass die Beobachtung einzelner Moleküle möglich wird. [20]

3 Charakterisierung Nanosekunden Diodenlaser

Dieses Kapitel charakterisiert die Eigenschaften des neuen Lasersystems. Mit diesem soll die in Abschnitt 2.3 beschriebene Reaktion in einem Pump-Probe-Verfahren (siehe unten Abb. 4) getrieben werden.

Zunächst beschreibe ich den neuen Anregungslaser. Dies umfasst zum Beispiel: Wellenlänge, Strahlprofil, Maximalleistung und Leistungseinteilung des Lasers. Anschließend gehe ich auf die Kombination mit dem neuen Pulsgenerator zur Erzeugung von Laserpulsen und deren Eigenschaften ein.

Der Laser ist ein Diodenlaser der Firma "Swabian Instruments". Zu Beginn ein kurzer Einblick in die Ansprache des neuen Lasers. Die Steuerung des Lasers erfolgt über eine serielle Verbindung. Die Kommunikation zwischen Benutzer und Laser läuft über das Programm "PuTTY" und einfache Textbefehle. (siehe Anhang) Darüber kann beispielsweise der interne mechanische Shutter, die Laserausgabe und Laserleistung gesteuert werden.

Im Datenblatt [24] ist eine Wellenlänge des emittierten Laserlichtes von 808 ± 5 nm angegeben. Nach Überprüfung der Wellenlänge mit Hilfe des Spektrometers befindet sich das Peakzentrum des Lasers bei einer Wellenlänge von 811 nm und liegt somit im angegebenen Rahmen.

Eine weitere zu untersuchende Eigenschaft ist die ausgegebene Leistung des Lasers. Nach den Angaben im Datenblatt beträgt die Maximalleistung im nicht gepulsten Betrieb $95 \,\mathrm{mW}$. In der folgenden Tabelle 3.1 ist die gemessene Laserleistung gegen die eingegebene Leistung aufgeführt. Die Eingabe der Leistung erfolgt in prozentualen Schritten der maximalen Leistung. Dazu wurde die Laserleistung in 5% Schritten von 5% bis 100% mit Hilfe eines Powermeters nah der Laseröffnung gemessen.

Leistungsangabe	Leistung	Leistungsangabe	Leistung
Laser $[\%]$	Powermeter [mW]	Laser $[\%]$	Powermeter [mW]
5	$3,\!6$	55	53,8
10	8,7	60	59,2
15	13,2	65	63,9
20	19	70	69,5
25	$23,\!3$	75	74,3
30	29,3	80	79,7
35	$33,\!6$	85	84,2
40	39	90	88,8
45	43,7	95	$93,\!8$
50	49,1	100	99,3

Tabelle 3.1: Überprüfung der Laserleistung

Die Messwerte der Tabelle 3.1 sind in der Abbildung 3.1 graphisch dargestellt. Der lineare Fit durch die Datenpunkte hat auf zwei Nachkommastellen gerundet einen Anstieg von eins. Der Graph zeigt, dass die Laserleistung linear mit der eingestellten Leistung skaliert.



Abbildung 3.1: Graphische Darstellung der Leistungsmessung aus Tabelle 3.1

Des Weiteren sind im Datenblatt unterschiedliche Strahldurchmesser angegeben. In der Horizontalen 0.54 mm und in der Vertikalen 1.35 mm. Aufgrund seiner unterschiedlichen Strahldivergenzen entwickelt sich der elliptische Laserspot nach rund zwei Metern Strahlengang zu einem runden Laserspot. In diesem Zusammenhang wurde getestet, ob eine Erweiterung des Linsenteleskop um ein Pinhole eine benutzerdefinierte Korrektur der elliptischen Form bewirkt. Durch ein kreisförmiges Pinhole sollte die TEM₀₀ -Mode des Laserstrahls heraus gefiltert werden. Der Durchmesser D des verwendeten Pinholes wurde nach folgender Formel [25] berechnet:

$$D = \frac{\lambda \cdot F}{r} = \frac{811 \times 10^{-9} \,\mathrm{m} \cdot 11 \,\mathrm{mm}}{0.25 \,\mathrm{mm}} \approx 3.5 \times 10^{-5} \,\mathrm{m}$$
(3.1)

Dabei ist λ die Wellenlänge, F die Brennweite der ersten Linse und r der Radius des Lasers. Dazu wurde die kleinere Laserausdehnung als Radius verwendet, um einen runden Laserspot zu erzeugen. Unter der Prämisse, dass das Pinhole rund 30% größer als der berechnete Durchmesser D sein sollte, wurde eine Lochblende mit einem Durchmesser von 50 Mikrometer verwendet. [25] Daraus resultiert ein Leistungsverlust von rund 50%. Unter Berücksichtigung der Notwendigkeit des Bandpassfilters (siehe unten) und das bei diesem Leistungsverlust eventuell keine Reaktion getrieben wird, wurde das Pinhole wieder entfernt.

Die Abbildung 3.2 zeigt, dass bei der Verwendung von Pump- und Probe-Laser das gemessene Ramanspektrum (blau) von gestreutem Pump-Licht (schwarz) dominiert wird. Des Weiteren führt das Streulicht zur Saturierung des Detektors. Der streuende Anteil des Pumplichtes konnte mit einem Bandpassfilter (CWL = 800 nm, FWHM = 40 nm, Transmissionspektrum in Abb. 3.2 orange) unterdrückt werden (rot). Durch die Aufnahme des Ramanspektrum mit dem 1200 Linien/mm Gitter des Spektrometers lassen sich der relevante Messbereich (blau) und das stark abgeschwächte Streulicht (rot) räumlich voneinander trennen.



Abbildung 3.2: Aufnahme des Streulichtes ohne (schwarz) und mit (rot) Bandpassfilter CWL = 800 nm und FWHM = 40 nm. Das Transmissionspektrum des Filters ist orange dargestellt. Zum Vergleich ist ein Ramanspektrum (blau) eingefügt, welches mit der gleichen Integrationszeit wie das Streulicht ausgenommen wurde. Durch den Filter ist eine räumliche Trennung des Ramanspektrums und des verbleibenden Streulichtes möglich

Das in Abbildung 3.2 blau dargestellte Ramanspektrum wurde mit dem 1200 Linien/mm Gitter des Spektrometers aufgenommen und hat eine Ausdehnung von 660 nm bis 715 nm. Das Streulichtspektrum wurde so weit abgeschwächt, dass der erste Intensitätsanstieg des verbliebenen Streulichtes erst ab 720 nm zu verzeichnen ist. Somit lässt es sich räumlich vom relevanten Messbereich trennen und hat keine Auswirkungen auf die Ramanspektren. Nachteil an der Verwendung des Filters ist der damit verbundene Leistungsverlust von rund 15% des Pumplasers.

Im Verbund des Diodenlasers mit dem Pulsgenerator "PulseStreamer 8/2" von "Swabian Instruments" können Laserpulse im Nanosekundenbereich erzeugt werden. Die Kommunikation zwischen dem Computer und dem Pulsgenerator erfolgt über ein TCP/IP-Verbindung, während der PulseStreamer per Koaxialkabel an den Laser gekoppelt ist. Die Steuerung des Generator erfolgt über einen einfachen Python Code (siehe Anhang). Im Code wird bei jeder Ausführung eine Verbindung zum Pulsgenerator hergestellt, eine zuvor definierte Pulssequenz übertragen und die Sequenz unendlich oft wiederholt. In diesem Fall setzt sich die Sequenz aus zwei Segmenten zusammen. Das Erste definiert die Länge eines Pulses und das Zweite die Dauer zwischen zwei Pulsen. Für die Charakterisierung der Pulse wird eine Diode und ein Oszilloskop verwendet.



Abbildung 3.3: Aufnahme eines 100 Nanosekunden langen Laserpulses mit einem Oszilloskop. **Rot:** Signal vom PulseStreamer, **Blau:** Lasersignal durch die Diode aufgenommen, **gelb:** Signalausgang des Lasers (Low jitter synchronous digital output Signal)

Neben dem Diodensignal wird ein Duplikat des Lasersignals vom PulseStreamer und das vom Laser ausgesendete Triggersignal (Low jitter synchronous digital output), auf dem Oszilloskop ausgegeben (vgl. Abb. 3.3). Die Aufnahme des 100 Nanosekunden Pulses zeigt, dass die zeitliche Differenz zwischen der Signalausgabe des Pulsgenerators und der Ausgabe des Laser-Triggersignals 20 Nanosekunden beträgt. Dieser Versatz beinhaltet die Übertragungsdauer des Signales vom Generator zum Laser und die Reaktions- bzw Verarbeitungszeit des Lasers. Weitere 5 Nanosekunden später (25 Nanosekunden nach Pulsgeneration) erfolgt die Emittierung des Laserlichtes. Da die Signalausgabe aber kontinuierlich und fortlaufend stattfindet, ist der zeitliche Versatz zwischen Signalausgabe und Emittierung für die folgenden Betrachtungen irrelevant. Des Weiteren zeigt das blaue Signal in die Abbildung 3.3 das klassische Einschwingverhalten eines Lasers. Das Einschwingen dauert im Schnitt zwischen 25 und 30 Nanosekunden, bis eine konstante Laserleistung erreicht wird. Bei starker Reduzierung der Pulsdauer beschränkt sich die Pulsdauer nur auf das Einschwingverhalten. Dies ist beispielsweise in Abbildung 3.4 zu sehen. Die kürzest mögliche Pulsdauer beträgt 20 Nanosekunden. In diesem Bereich weist der Laserpuls keine konstante Leistung auf. Damit mindestens die Hälfte der Pulsdauer eine konstante Leistung vorliegt, wurde in den folgenden Messungen 50 Nanosekunden als kürzeste Pulsdauer verwendet.



Abbildung 3.4: Aufnahme von mehreren Laserpulsen mit 25 Nanosekunden Pulsdauer

4 Aufbau

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit sollte das Ramanmikroskop um einen neuen Anregungslaser erweitert werden. In diesem Zusammenhang beschreibe ich zunächst das bestehende Ramansetup. Im Anschluss gehe ich auf die Integration des neuen Lasers ein, welcher zuvor im Abschnitt 3 grundlegend charakterisiert wurde. In Folge der Trennung von Anregungs- und Detektionslaser ist die Justierung der beiden Laser auf den gleichen Punkt der Probe notwendig geworden. Diesen Vorgang beschreibe ich im einem späteren Abschnitt dieses Kapitels. Des Weiteren bespreche ich Methoden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, welche ich im Zuge meiner Messungen angewandt habe. Abschließend gehe ich auf die Strukturierung und Durchführung der Messungen ein.

4.1 Beschreibung des Aufbaus



Abbildung 4.1: Skizze des Ramanmikrospektrometers

Die oben stehende Abbildung 4.1 zeigt eine Skizze des verwendeten Aufbaus. Das selbst gebaute Ramanmikroskop verwendet als Ramanlaser einen Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 633 nm. Der Laser wird zunächst am ersten Volumen Bragg Gitter reflektiert und transmittiert anschließend durch den dichroitischen Strahlteriler und durch den Strahlteiler 1. Über den darauf folgenden Spiegel wird der Ramanlaser in das Objektiv geleitet. Das Objektiv hat eine 20-fache Vergrößerung und sorgt für eine Fokussierung der einfallenden Laserstrahlen auf die Probe. Das gestreute Licht und Ramansignal wird wieder durch das Objektiv gesammelt und zurück auf die Volumen Bragg Gitter geführt. Durch die Gitter findet eine räumliche Trennung des reflektierten Ramanlasers vom Ramansignales statt. Über die räumliche Trennung gelangt nur das Ramansignal in das Spektrometer der Firma Andor (Kymera 328i). Des Weiteren besitzt das Ramanmikroskop die Möglichkeit einer optische Bildgebung der Probe. Das Licht der Halogenlampe wird am Strahlteiler 1 reflektiert und gelangt auch über das Objektiv auf die Probe. Das an der Probe gestreute Licht der Lampe läuft den gleichen Weg zurück und wird von der CMOS Kamera detektiert. Dabei werden die verwendeten Laser nicht beeinflusst. Über die optische Bildgebung erfolgt auch die spätere Überlagerung und Justierung der Laserspots von Raman- und Swabianlaser. Ein geringer Anteil des reflektierten Laserlichtes wird am Strahlteiler 1 reflektiert und können nach Durchlauf mehrerer Graufilter mit der Kamera aufgenommen werden.

Der neue Anregungslaser (Swabianlaser, vgl. Kapitel 3) durchläuft zunächst einen Bandpass-Filter (CWL = 800 nm±8 nm, FWHM = 40 nm). Die Notwendigkeit dieses Filters wurde in Kapitel 3 diskutiert. Im anschließenden Zwei-Linsen-Teleskop erfährt der Laserstrahl eine 6.5-fache Vergrößerung. Die Vergrößerung entsteht infolge der verwendeten Linsen mit den Brennweiten: F1 = 15.36 mm und F2 =100 mm. Dies sorgt für eine möglichst effiziente Ausleuchtung des Objektiv und somit eine stärkere Fokussierung des Lasers auf die Probe. Des Weiteren erlaubt die Verstellung der zweiten Linse F2 eine Höhenvariation (Z-Richtung) des Fokuspunktes auf der Probe. Die schlussendliche Einkopplung des Swabian-Lasers in das Ramanmikroskop erfolgt über den dichroitischen Strahlteiler. Dieser reflektiert Licht oberhalb einer Wellenlänge von 775 nm und lässt den Ramanlaser und das Ramansignal transmittieren. Der von der Probe zurück laufende Anteil des Lasers wird größtenteils wieder durch den Strahlteiler "herausreflektiert". Verbleibende transmittierte Reste werden durch zwei 750 nm und einen 775 nm Kurzpass-Filter bereinigt bzw. weit genug abgeschwächt.

4.2 Justierung der Laser

Durch die Trennung von Anregungs- und Ramanlaser muss vor der Messung gewährleistet werden, dass sich der Pump- und der Probelaser in einem Punkt auf der Probenoberfläche treffen. Damit soll sichergestellt werden, dass die gleiche Stelle beobachtet wird, welche mit dem anderen Laser angeregt wird. Zur Überprüfung und Durchführung der Überlagerung der beiden Laserpunkte wird die verbaute CMOS Kamera und das Programm ThorLabs Cam verwendet. Ich werde den Überlagerungs- und Justierungsvorgang nachfolgend schrittweise erklären.

1.) Ramanlaser mit geringer Leistung betreiben und durch Graufilter weiter abschwächen. Die geringe Leistung und die Graufilter verhindern ein Saturieren oder eine Beschädigung der Kamera.

- 2.) Fokussierung des Ramanlasers auf die Probe durch Höhenverstellung (Z-Richtung) des Probentisches. Ziel ist ein möglichst kleiner und gut fokussierter Laserspot.
- 3.) Swabianlaser mit geringer Leistung betreiben und durch Zusatz von Graufiltern weiter abschwächen.
- 4.) Verschiebung des Swabianlasers in der X-Y-Ebene der Probe auf die Position des Ramanlaserpunktes über zwei Spiegel im Strahlengang des Pumplasers.
- 5.) Änderung der Fokushöhe des Swabianlasers über die Verstellung des Zwei-Linsen-Teleskops. Ziel ist auch hier wieder ein möglichst kleiner und gut fokussierter Laserpunkt.

In der folgenden Tabelle sind die vertikalen und horizontalen Durchmesser nach der Fokussierung aufgeführt:

Laser	Vertikal	Horizontal
Raman	$0.86\mu{ m m}$	$0.78\mu{ m m}$
Swabian	$1.1\mu{ m m}$	$1.21\mu{ m m}$

Tabelle 4.1: Ausmaße der Laserspots auf der Probe

Der Swabianlaser weist dabei bewusst eine größere Ausdehnung als der Ramanlaser auf. Damit ist sichergestellt, dass der gesamte Detektionsbereich der Probe flächendeckend angeregt wird. Des Weiteren erlauben diese kleinen Laserspots, von rund $1\,\mu\text{m}$ Durchmesser, eine dreidimensionale Wärmeleitung, wodurch eine Deformation bzw. Zerstörung der Nanostruktur verhindert wird. [6]

4.3 Wahl der Nanopartikel

Im folgenden Abschnitt gehe ich auf die Wahl der plasmonischen Nanopartikel ein. Zur Auswahl standen Gold-Nanopartikel in Form von Nanoflowers oder Dreiecken. Vorteilhaft ist, dass die Resonanzen von Edelmetalle und Kupfer im sichtbaren Spektrum liegen. Des Weiteren können dieser Resonanzbereich durch die Modulation von Größe, Form, Material, Beschichtung und Umgebung der Nanoteilchen verschoben bzw. modifiziert werden. In der folgenden Abbildung sind die Absorptionsspektren für die beiden Formen der Gold-Nanoteilchen aufgeführt. [14]



Abbildung 4.2: Absorptionsspektren von a) Gold-Nanoflowers (*Grafik mit Genehmigung entnommen aus:* [26]) und b) Gold-Nanodreiecke (*Grafik mit Genehmigung entnommen aus:* [27]) mit nachträglich eingezeichneten Positionslinien des Raman- und Swabianlasers. Beachte: Graphen nicht aufeinander normiert!

In den Abbildungen sind nachträglich die Positionen des Raman- und Swabianlasers eingezeichnet. Aus dem Diagramm a) ist klar erkennbar, dass der Ramanlaser fast auf dem Maximum der Plasmon-Resonanz der Nanoflowers liegt. Daraus resultieren sehr hohe Ramanintensitäten und ein intensives Ramansignal. Dagegen liegt der Swabianlaser auf der abfallenden Flanke und es war nicht möglich den Dimerisationsprozess auf Gold-Nanoflowers zu treiben.

Im Falle der Gold-Nanodreiecke liegt der Swabian-Laser im Bereich höherer Resonanzen als der Ramanlaser. In den ersten Versuchen konnte auf Nanodreiecken eine Reaktion getrieben werden. Im Vergleich zu den Nanoflowers weisen die Nanodreiecke ein deutlich schwächeres Ramansignal auf und zeigten ein wesentlich schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis.

Infolgedessen das auf den Gold-Nanodreiecken die zu untersuchende Reaktion getrieben werden konnte und durch später beschriebene Prozesse der Signalverstärkung und Rauschreduzierung (siehe Abs. 4.4) die Qualität des Ramansignales deutlich verbessert werden kann, habe ich mich für die Verwendung der Nanodreiecke entschieden.

4.4 Signalverstärkung und Rauschunterdrückung

Wie zuvor hergeleitet, erörtere ich in diesem Abschnitt die Techniken der Signalmaximierung und Rauschunterdrückung. Dazu bringt das Andor Spektrometer von Haus aus einige Funktionen mit sich. Zunächst findet eine Vorverstärkung des Ramansignals durch das Spektrometer statt. Dabei helfen die Funktionen Pre Amplifer Gain und "electron-multiplying charge-coupled device" (engl., kurz: EMCCD). Die primäre Verstärkung erfolgt durch den EMCCD Modifikator, welcher von 0 bis 250 einstellbar ist. In der Abbildung 4.3 ist anhand mehrerer Ramanspektren der Effekt der EMCCD Verstärkung dargestellt.





Abbildung 4.3: EMCCD Einstellung, a) Verstärkung der Ramanintensität durch EMCCD Einstellung, b) Normierung der Signale zeigt, dass eine Änderung des EMCCD keine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bewirkt

Zu sehen ist, dass durch den EMCCD Modifikator eine allgemeine Verstärkung des Ramansignales stattfindet. Oberhalb einer Einstellung von 200 nimmt die Signalqualität deutlich ab und das Ramanspektrum geht in ein unkenntliches Rauschen über. Die Normierung der verschiedenen EMCCD Einstellungen (Abbildung 4.3 b)) zeigt, dass alle Einstellungen ein ähnliches Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Dementsprechend findet eine Gesamtverstärkung des ankommenden Signales statt und nicht nur des Ramansignales. Als Konsequenz dieser Untersuchung wurden sämtliche Messungen mit einer EMCCD Einstellung von 200 getätigt. Diese hat von den getesteten Einstellungen die größte Signalverstärkung und resultiert in keiner Verschlechterung des Ramansignales (vgl. Abb. 4.3 EMCCD 250). Erster Schritt zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ist der Abzug von Streu- und Umgebungslicht. Dazu wird bei jeder Messung ein zuvor aufgenommenes Spektrum der Umgebung vom Ramansignal abgezogen. Streulicht aus der Umgebung bspw. Licht vom Bildschirm des Computers und Notausgangsbeleuchtung wird so aus der Messung herausgefiltert.
Darüber hinaus ist jede Messung eine akkumulierte Kinetikmessung. Akkumuliert bedeutet, dass mehrere nach einander durchgeführte Messungen zusammengefasst werden. Eine Akkumulation wirkt wie eine Erhöhung der Integrationszeit, unterliegt aber keiner Begrenzung der Pixeltiefe des Detektors. So wird beispielsweise ein möglicher Pixeloverflow der Messeinheit, wie er bei langen Integrationszeiten oder starken Signalen (vgl. Abb. 3.2 ohne Filter) auftreten kann, umgangen. Daraus resultieren zwei wesentliche Vorteile: Zum einen können deutlich höhere Countzahlen als bei einer einzelnen Messung erreicht werden. Andererseits findet eine Mittlung über das Rauschen des Ramanspektrums statt. Die Mittlung sorgt für eine drastische Reduzierung des Rauschanteils im Spektrum. Daraus resultiert eine deutliche Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses und erlaubt eine deutlichere Unterscheidung von Rauschen und Ramanpeaks mit niedriger Intensität. In der Abbildung 4.4 ist die Auswirkung der Funktion am Beispiel von drei Ramanspektren mit unterschiedlichen Anzahlen von Akkumulationsschritten bei gleicher Integrationszeit von 0,5 Sekunden dargestellt. Zu Erkennen ist die deutliche Reduzierung des Hintergrundrauschens und die wesentlich höheren Countzahlen bei einer zehn- und fünfzig-fachen Akkumulation.

In dieser Arbeit werden zehn Ramanspektren mit je einer Integrationszeit von 0,5 Sekunden zu einem Ramanspektrum zusammengefasst.



Abbildung 4.4: aufakkumulierte Spektren von einem, zehn und fünfzig Spektren. Ziel ist die Rauschminimierung und Signalverstärkung mit zunehmender Anzahl an Akkumulationsschritten.

Der andere Teil dieser Messmethode ist die Kinetikmessung. Dies erlaubt eine zeitliche Veränderung in den Ramanspektren zu beobachten. Die Methode nimmt automatisch eine vorgegebene Anzahl an Messungen nacheinander auf. Des Weiteren ist sie kompatibel mit der Akkumulationsfunktion. In diesem Fall umfasst eine Kinetikmessung 120 Durchläufe. Dabei ist jedes aufgenommene Spektrum eine akkumulierte Zusammensetzung. Bei 120 Durchläufen der Kinetikmessung und mit je einem akkumulierten Ramanspektrum (10x 0,5 Sekunden bzw. Gesamtdauer 5 Sekunden) ergibt sich eine Gesamtmesszeit von zehn Minuten. Somit kann die Reaktionskinetik über einen Zeitraum von zehn Minuten und einem Spektrum alle fünf Sekunden untersucht werden.

4.5 Messmethodik

Dieser Abschnitt diskutiert die Struktur und Durchführung der Messungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob eine Anregung mit unterschiedlichen Pulsdauern eine Veränderung im Reaktionsverhalten bewirkt.

Die Messungen wurden alle mit Hilfe eines Pump-Probe-Verfahren durchgeführt, welches auf der zuvor beschriebenen Erweiterung des Mikroskops basiert. Als Pumplaser dient der neu verbaute und charakterisierte Swabian-Laser. Dieser wurde im gepulsten Modus bei Maximalleistung betrieben (vgl. Abschnitt 3). Für den Probe-Prozess wurde den 633 nm Diodenlaser (Ramanlaser) verwendet. Dieser lief mit einer geringen Leistung von rund 0.5 mW, damit der Laser die zu untersuchende Reaktion (Abschnitt 2.3) nicht treibt. In Abschnitt 5.1 wird gezeigt, dass die Reaktion nur durch die Anregung des Pumplasers abläuft.

Der verwendete Messbereich auf der Probe ist in Abbildung 4.5 dargestellt.



Abbildung 4.5: links: Messbereich auf der Probe, rechts: SEM Aufnahme von den Nanodreiecke der Probe

Die verwendete Probe wies eine starke Inhomogenität auf. So war die Suche nach geeignete Messpunkte mit guten Ramansignalen schwierig. Durch das Ausprobieren vieler Positionen wurde der oben markierte Bereich (gelb) gefunden. Dieser zeigte insgesamt gute Signal-Rausch-Verhältnisse und Signale mit hohen Ramanintensitäten. Daher wurden alle durchgeführten Messungen in diesem Bereich und im Abstand von wenigen Mikrometern getätigt. Im Zuge der Untersuchungen wurden zehn unterschiedliche Pulsdauern bei gleichbleibendem Duty Cycle von 50% getestet. Die Pulsdauern variieren über einen Zeitraum von 1 Sekunde bis 50 Nanosekunden. Die untere Grenze von 50 Nanosekunden ist durch die technische Limitierung des neuen Lasersystems gegeben (vgl. Abschnitt 3). Die obere Grenze ist ein von mir gewählter Wert, welcher einer 1 s Raman Messung entspricht. Die untersuchten Pulsdauern sind:

 $1\,\mathrm{s},\,500\,\mathrm{ms},\,100\,\mathrm{ms},\,1\,\mathrm{ms},\,500\,\mu\mathrm{s},\,100\,\mu\mathrm{s},\,1\,\mu\mathrm{s},\,500\,\mathrm{ns},\,100\,\mathrm{ns}$ und $50\,\mathrm{ns}.$

Für jede Pulsdauer wurde eine Messreihe im Umfang von 5 Messungen getätigt. Jede Messung erstreckt sich über einen Zeitraum von 10 Minuten und setzt sich aus 120 Messpunkten zusammen. Dies resultiert aus der Anwendung der akkumulierten Kinetikmethode. Jeder Messpunkt stellt dabei ein Ramanspektrum da, welches im folgenden Abschnitt 5.1 erläutert wird.

5 Auswertung und Diskussion

Ziel der Messungen ist zu überprüfen, ob die in Abschnitt 2.3 beschriebene Reaktion mit dem neuen Pump-Probe-Verfahren getrieben werden kann. Des Weiteren ist zu untersuchen gewesen, inwieweit eine zeitlich modulierte Anregung der Probe einen Unterschied im Reaktionsverhalten der Dimerisation von 4NTP zu DMAB bewirkt. Für die Untersuchung ist zunächst eine Beschreibung der Datenausgabe des SERS-Spektroskopieverfahrens notwendig. Dies geschieht in Abschnitt 5.1 Ramanspektrum. Daran schließen sich die Prozesse zur Gewinnung der Reaktionskinetik aus den Daten im Abschnitt Datenauswertung an. Abschließend thematisiere ich anhand einiger Beispiele die erfolgreiche Treibung der Reaktion durch die neue Anregungsmethode.

5.1 Ramanspektrum

In diesem Abschnitt erläutere ich, wie die in Abschnitt 2.3 beschriebene Reaktion anhand der zeitlichen Veränderungen der Ramanspektren zu beobachten ist. Ein solches Ramanspektrum wird in Abbildung 5.1 gezeigt.



Abbildung 5.1: Ramanspektrum

In einem Ramanspektrum charakterisiert jeder Peak eine spezifische Schwingungsresonanz des Moleküls. Beispielhaft sind in der folgenden Abbildung 5.2 die spezifischen Peaks des 4NTP Moleküls bezeichnet. [8, 20]



Abbildung 5.2: Ramanspektrum mit der Beschriftung von Bindungs- und Schwingungsart der 4NTP spezifische Peaks

Dominant für 4NTP Moleküle sind die Peaks, welche bei $1069 \,\mathrm{cm}^{-1}$, $1325 \,\mathrm{cm}^{-1}$ und $1562 \,\mathrm{cm}^{-1}$ liegen. Diese charakterisieren die C-H Deformationsschwingung, die symmetrische NO Streckschwingung und die Streckschwingung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. [8, 16]

Um das Spektrum von reinem 4NTP aufzunehmen, wird der Ramanlaser mit einer geringen Leistung von 0.5 mW betrieben. Daraus resultieren Ramanspektren mit hohen Ramanintensitäten und wenig Rauschen (vgl. Abb. 5.1). Gleichzeitig soll diese Laserleistung die Dimerisation von 4NTP zu DMAB nicht treiben. In der folgende Abbildung 5.3 ist das Reaktionsverhalten bei einer zehn minütigen Beleuchtung der Probe durch den Ramanlaser bei 0.5 mW dargestellt.



Abbildung 5.3: 10 minütige Beleuchtung der Probe durch den Ramanlaser mit einer Leistung von 0.5 mW zeigt keine Anzeichen einer Dimerisation von 4NTP zu DMAB

Als Folge der Beleuchtung durch den Ramanlaser ist eine Intensitätsabnahme der 4NTP zugehörigen Peaks zu verzeichnen. Dies zeigt, dass ein Teil der 4NTP Moleküle eine Reaktion vollzogen haben, z.B. zu 4ATP oder TP. [20] Aber es hat keine Dimerisation von 4NTP zu DMAB stattgefunden. Bei der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Dimerisation findet neben der Intensitätsabnahme der 4NTP spezifischen Peaks, die Ausbildung neuer Peaks statt. Diese Peaks liegen bei den Wellenzahlen 1133 cm⁻¹, 1376 cm⁻¹, 1431 cm⁻¹ und charakterisieren eine komplexe Kombination von Schwingungen, welche jedoch von der N=N Bindung dominiert werden. Eine Zunahme dieser Peaks zeigt die Ausbildung der Stickstoff Doppelbindung, welche charakteristisch für das DMAB Molekül ist. [8, 16] Ein solcher Anstieg ist in der Abbildung 5.3 nicht zu verzeichnen.

Wird die Probe dagegen durch den 811 nm Laser angeregt (Abschnitte 3,4.5), findet in Folge der Dimerisation von 4NTP zu DMAB eine zeitliche Veränderung der Peakintensitäten in den DMAB spezifischen Bereichen statt. Die Abbildung 5.4 zeigt das Ramanspektrum nach der Anregung durch den 811 nm Laser. Zusätzlich sind in der Abbildung die DMAB spezifischen Peaks beschriftet und die Intensitätsverläufe der signifikanten Peaks durch farbige Pfeile gekennzeichnet worden. Rote Pfeile stehen für eine Intensitätszunahme und blaue für eine Abnahme im Vergleich zum Spektrum vor der Anregung.



Abbildung 5.4: Ramanspektrum mit Beschriftung der signifikanten Peaks nach der Anregung in Anlehnung an [8], Intensitätsänderungen der signifikanten Peakintensitäten sind durch roten (Zunahme) und blaue Pfeile (Abnahme) gekennzeichnet

Die zeitliche Entwicklung der Ramanspektren ist in der Abbildung 5.5 dargestellt. Anhand von fünf Spektren sind die Veränderungen der Peakintensitäten über den Reaktionszeitraum gut sichtbar. Besonders deutlich ist dabei die Intensitätsabnahme der 4NTP Peaks. Beispielsweise sinkt die Intensität der symmetrischen NO-Streckschwingung innerhalb von zehn Minuten auf ungefähr zwei Drittel der Anfangsintensität. Gleichzeitig ist auch ein klares Anwachsen der DMAB signifikanten Peaks, besonders nach 2 Minuten Anregung (Abbildung 5.5 blaues Spektrum), erkennbar. Die weitere Abnahme der 4NTP spezifischen Peaks bei der fortlaufenden Anregung ist vermutlich mit der möglichen Dimerisation zu 4ATP (vgl. Abschnitt 2.3) verbunden.



Abbildung 5.5: Reaktionsverlauf einer erfolgreichen DMAB Dimerisation am Beispiel von 5 Spektren

Eine Analyse der Intensitätsverläufe einzelner ausgewählter Peaks (siehe unten Abschnitt 5.2) über alle 120 Ramanspektren einer Messung werden fortan als Reaktionskinetik bezeichnet.

Abschließend sind in der folgenden Abbildung 5.6 in Kombination mit der Tabelle 5.1 weitere Peaks und ihre zugehörigen Schwingungen und Schwingungsarten aufgeführt.



Abbildung 5.6: Peakanalyse des Ramanspektrums nach erfolgreicher DMAB Dimerisation

Peak Position [cm ⁻¹]	4-NTP	DMAB
1069	Ring Schwingung und C-S Streck	
1099	C-H Deformation	
1133	-	C-N Streck
1168	C-H Deformation	
1325	NO_2 sym. Streck	-
1376	-	N=N Streck
1431	-	N=N Streck
1514	NO_2 antisym. Streck	-
1562	C=C Stree	ck

Tabelle 5.1: Wellenzahl der einzelnen Peaks von 4NTP und DMAB [14, 20]

5.2 Datenauswertung

Der Abschnitt der Datenauswertung beschreibt die Extraktion der Reaktionskinetiken sowie die zuvor notwendigen Schritte zur Anpassung und Glättung der Ramanspektren.

Für die Auswertung der Daten wird das Programm "OriginPro" und "Python" verwendet. Zunächst führe ich eine Hintergrundkorrektur an den Ramanspektren durch. Wie beispielsweise gut in der Abbildung 5.1 zu sehen ist, weisen viele Spektren starkes Hintergrundsignal auf. Mögliche Ursachen sind nebenbei auftretenden Fluoreszenz-Effekte oder Raman-Streuprozesse an den Nanopartikeln. Zur Korrektur wird ein polynomischer Fit fünften Grades durch das Spektrum gelegt. Nach dem Fitten werden sämtliche Werte, welche größer als die Fitfunktion sind, abgeschnitten. Durch das abgeschnittene Spektrum wird wieder ein Fit gelegt und der vorherige Prozess wiederholt. Nach einem fünfzigfachen Durchlauf wird der entgültige Fit vom Ausgangspektrum abgezogen. Die nachfolgende Abbildung 5.7 zeigt in a) ein Ramanspektrum aus Rohdaten. Zusätzlich ist die polynomische Anpassung des Hintergrunds (rote Linie) in das Spektrum eingefügt. Wie zu erwarten zeigt sich ein breiter, flacher Hintergrund, welcher in diesem Zuge abzogen wird. Auf der anderen Seite b) ist das Endresultat des dazu gehörigen hintergrundkorrigierten Spektrums dargestellt.



Abbildung 5.7: Hintergrundkorrektur Ramanspektrum, a) Spektrum aus Rohdaten (schwarz) und polynomische Anpassung des Hintergrundes (rot), b) hintergrundkorrigiertes Spektrum

Nächster Schritt ist die Glättung des Rauschens. Dafür muss zunächst eine einheitlich skalierte X-Achse erzeugt werden. Dazu führe ich eine Interpolation der Datensätze durch. Die vom Spektrometer ausgegebenen Daten haben eine X-Achse mit unregelmäßigen Abständen. Zu diesem Zweck wird ein linear interpolierter Datensatz mit 1600 Punkten von rund $580 \,\mathrm{cm^{-1}}$ bis 1700 cm⁻¹ erstellt. Anschließend führe ich eine schnelle Fourier-Transformation-Glättung (FFT) der interpolierten Daten durch. Das Ergebnis der Glättung ist beispielhaft in Abbildung 5.8 zu sehen.



Abbildung 5.8: FFT Glättung, a) FFT-Glättung (rot) des interpolierten Spektrums (schwarz), b) vergrößerter Auszug des in a) dargestellten Spektrums zur besseren Visualisierung

Im Zuge der Datenauswertung habe ich anhand der charakterisierten Ramanspektren (vgl. Abbildung 5.4) sechs Regions of Interest (ROI) für die 4NTP und DMAB spezifischen Peaks definiert. Diese sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Peak	ROI $[1/cm]$
NTP1	1020-1085
NTP2	1090 - 1115
DMAB1	1120 - 1150
NTP3	1300-1350
DMAB2	1410 - 1450
DMAB3	1540 - 1580

Tabelle 5.2: Regions of Interest (ROI)

In diesem Bereich war eine Intensitätsveränderung in Folge einer erfolgreichen Dimerisation zu DMAB zu verzeichnen. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den ROI's DMAB1 und NTP3. Der DMAB1 Peak ist der einzige Peak, welcher nicht mit 4NTP Banden kollidiert. Eine Intensitätszunahme dieses Peakes zeigt somit die eindeutige Bildung von DMAB. Die NTP3 ROI zeigt dagegen die stärkste Intensitätsabnahme der 4NTP spezifischen Peaks. In den folgenden Untersuchungen betrachte ich primär die Reaktionskinetik in diesen beiden ROI. Für die Gewinnung der Reaktionskinetik nutze ich das unten abgebildete Konturprofil.



Abbildung 5.9: Beschreibung des Konturprofils: a) 2D-Diagramm mit Farbskala zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der Wellenzahl, b) Ramanspektrum der temporale ROI (horizontal),
c) kumultative Summe über die spektrale ROI DMAB1 (vertikal)

Das Konturprofil ist dabei wie folgt aufgebaut: Ausgangspunkt bildet das zentrale 2D Diagramm mit Beschriftung a). Im Diagramm ist die Messzeit gegen einen Wellenzahlbereich (im Bsp. $1000 \,\mathrm{cm^{-1}}$ bis $1200 \,\mathrm{cm^{-1}}$) aufgetragen. Der Intensitätsverlauf ist in Form eines Regenbogen-Farbcodes von violet bis rot dargestellt. Die Intensitätsverteilung ist anhand der Farbskala nachzuvollziehen. Im 2D-Diagramm können spektrale (vertikal) und temporale (horizontal) Regions of Interest festgelegt werden. Diese können außerdem in ihrer Ausdehnung variiert werden. Die temporalen ROI's sind anschließend in Diagramm b) dargestellt und zeigen den temporalen Ausschnitt. In Teil c) ist die kumultative Summe entlang der spektralen Achse aufgeführt.

5.3 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Trennung von Anregungs- und Detektionslaser erfolgreich vollzogen werden. Die Probe kann nun unabhängig vom Ramanlaser mit einer Wellenlänge von 811 nm und bis zu einer Leistung von rund 90 mW angeregt werden. (siehe Abschnitt 3) Daraus resultiert nun eine vielseitigere Verwendungsmöglichkeit des Ramanmikroskopes. Mit der Trennung von Pump- und Probe-Laser ist eine effizientere Abstimmung von Anregung und Probe möglich. Die Anregung kann jetzt probenspezifisch erfolgen bzw. die Probe kann je nach Präferenz besser auf die Anregung oder Detektion abgestimmt werden.

Eine weitere erfolgreiche Neuerung geht mit dem Einbau des neuen Lasersystems einher. Die Kombination von Diodenlaser und Pulsgenerator erlaubt ab sofort eine gepulste Anregung der Probe. Dabei kann ein effektiver Bereich von CW-Betrieb bis zu wenigen zehn Nanosekunden abgedeckt werden. Die Charakterisierung des Lasersystems hat gezeigt, dass die Pulsausgabe konstant verläuft und nahezu gleiche Pulse erzeugt werden. (vgl. Abschnitt 3). Auch ist die jeweilige Steuerung der einzelnen Komponenten des Systems recht einfach und benutzerfreundlich. So ist einerseits die Anregungsleistung im laufenden Betrieb durch einfache Textbefehle änderbar. Auf der anderen Seite können unterschiedliche Pulsdauern durch die Änderung einer Variable im Python-Skript eingestellt werden. Des Weiteren ist die Pulssequenz beliebig anpass- und erweiterbar. Die Verwendung eines gepulsten Anregungslasers mit maßgeschneiderten Pulssequenzen eröffnet bei der Verwendung dieses Ramanmikrospektrometers ein wesentlich breiteres Spektrum für mögliche Anregungen und Untersuchungen.

Im folgenden werde ich auf die Ergebnisse der ersten Messungen mit dieser neuen Anregungsmethode eingehen. Die Anregung erfolgt für jede Messreihe mit den gleichen Einstellungen. Einzige Änderung war die Variation der Pulsdauer bei gleichbleibendem Duty Cycle von 50%. Dabei konnte bei fast jeder getesteten Pulsdauer mindestens einmal eine erfolgreiche Dimerisation beobachtet werden. An diesem Punkt ist zu sagen, dass nur bei rund einem Drittel aller Messungen überhaupt eine Reaktion zu verzeichnen war. Des Weiteren war davon nur bei der Hälfte eine klare und deutliche Trennung zwischen einer stattgefundenen Reaktion und einem allgemeinen Anstieg des Hintergrundrauschens in den Ramanspektren möglich. Die Abbildung 5.10 zeigt beispielsweise den Reaktionsverlauf einer erfolgreichen Dimerisation. Dargestellt ist das Konturprofil im Bereich 1000 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} aus der Messreihe Pulsdauer 1 Sekunde. Das 2D-Diagramm verzeichnet einen deutlichen Intensitätsanstieg in der ROI des DMAB1 Peakes. Das Zentrum der ROI liegt bei 1131 cm^{-1} und nimmt eine Gesamtausdehnung von 25 cm^{-1} ein. Alternativ ist sowohl in der temporalen, als auch in der spektralen Darstellung ein deutlicher Anstieg der Intensität zu beobachten. Das Diagramm b) zeigt dabei die Ramanspektren nach 35 Sekunden (orange) und 510 Sekunden (schwarz) Anregung. Hier sind die zuvor besprochenen zeitlichen Veränderungen über die Ramanspektren (siehe Abschnitt 5.1) deutlich zu sehen. In Folge der Anregung ist nach 510 Sekunden im Vergleich zum Spektrum nach 35 Sekunden eine deutliche Zunahme der Peakintensität in der ROI DMAB1 zu verzeichnen. Zum anderen zeigt auch das spektrale Diagramm c) einen zeitlichen Intensitätszuwachs in der Reaktionskinetik der ROI DMAB1.



Abbildung 5.10: 2D-Diagramm a), temporale b) und spektrale c) Schnitte zeigen Intensitätszunahme in der ROI DMAB1. Die Intensitätszunahme zeigt die deutliche Bildung von DMAB

Des Weiteren ist sowohl im Bereich von 1070 cm^{-1} als auch bei 1325 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.11) eine Intensitätsabnahme der 4NTP spezifischen Peaks zu beobachten. Daraus schlussfolgere ich, dass 4NTP während der Anregung reagiert hat. Die Reaktion von 4NTP und die deutliche Intensitätszunahme in der ROI DMAB1 zeigt die erfolgreiche Dimerisation von 4NTP zu DMAB im Verlauf der zehn minütigen Anregung.



Abbildung 5.11: Dargestellt ist das 2D-Diagramm der ROI NTP3. b) temporale Schnitte bei 30, 300, 570 Sekunden zeigen leichte Intensitätsabnahme des NO2 Peakes. Einen ähnlichen Verlauf ist in der spektralen Abbildung c) zu verzeichnen. Dies zeigt eine stattfindende Reaktion von 4NTP in Folge der Anregung

Auch bei einer kürzeren Pulsdauer, wie beispielsweise die Messreihe $500 \,\mu s$ zeigt, konnte die Dimerisation von 4NTP zu DMAB erfolgreich mit dem neuen Laser getrieben werden. (Abb. 5.12)



Abbildung 5.12: 2D-Diagramm a) des Bereiches von $1000 \,\mathrm{cm^{-1}}$ bis $1200 \,\mathrm{cm^{-1}}$ der Messreihe 500 μ s zeigt die Bildung von DMAB anhand des Intensitätsanstieges in der ROI DMAB1. In der temporalen Darstellung b) ist die Ausbildung des N=N Peakes deutlich erkennbar. Des Weiteren zeigt die Abnahme der NTP1 Intensität das Stattfinden einer Reaktion von 4NTP

Die Messung weißt in der ROI DMAB1 eine sehr starke Schwankung der Intensität auf. Auch die spektrale Reaktionskinetik zeigt kurz aufeinander folgende Intensitätsunterschiede. Zu Beginn der Messung ist eine schnell aufeinander folgende Zuund Abnahme der DMAB1 Intensität zu beobachten. Dies deutet möglicherweise auf die Bildung weniger oder einzelner DMAB Moleküle hin. Diese Moleküle scheinen aber direkt nach ihrer Bildung weiter zu ATP oder TP zu reagieren. Interessant und widersprüchlich an diesen Beiden ersten sprunghaften Intensitätsanstiegen ist die gleichzeitige Zunahme der 4NTP Intensität des Peakes bei 1070 cm⁻¹. Diese Zunahme tritt nur im Bereich des NTP1 Peaks auf. In der ROI NTP3 ist eine solche Zunahme der Intensität nicht zu verzeichnen. (vgl. Abbildung 5.13). Hier ist nur eine stetige Abnahme der Intensität zu beobachten. In diesem Zusammenhang wurden in der ROI NTP1 vermutlich weitere DMAB Resonanzen angeregt und detektiert. [20] Im weiteren Verlauf der Messung sind erneute Intensitätsanstiege in der ROI DMAB1 zu beobachten. Dies zeigt auch hier wieder, dass die beschriebene Dimerisation erfolgreich war.



Abbildung 5.13: Deutliche Abnahme der Intensität des NO2 Peakes zeigen Ablauf einer Reaktion von 4NTP

Die anschließende Intensitätsabnahme im gleichen Bereich geht dabei bis auf das Ausgangsniveau zurück. Ich vermute hier eine Weiterreaktion von DMAB zu ATP oder TP. [20] Einziger Indikator in der Messung, welcher diese Vermutung der weiteren Reaktion stützt, ist die permanente Abnahme der Intensität in den 4NTP spezifischen Bereichen (NTP1 und NTP3 in den Abbildungen 5.12, 5.13) und die daraus resultierende fortlaufende Reaktion der 4NTP Moleküle. Schlussendlich konnte auch bei den kürzesten getesteten Pulsdauern eine Reaktion nachgewiesen werden. Die folgende Abbildung zeigt für die Messreihe 50ns das entsprechende Reaktionsverhalten. Im Vergleich zu den beiden vorangegangenen Beispielen ist die Intensitätsänderung im 2D-Diagramm nicht so stark ausgeprägt. Dennoch ist in der spektralen und temporalen Darstellung ein deutlicher Intensitätszuwachs in der ROI DMAB1 zu verzeichnen.



Abbildung 5.14: Sowohl das 2D-Diagramm a) als auch die temporalen b) und spektralen c) Schnitte zeigen in der ROI DMAB1 einen Intensitätsanstieg und somit die erfolgreiche Reaktion von 4NTP zu DMAB.

Zu sehen ist, dass nach ungefähr 4 Minuten eine Intensitätsabnahme des DMAB1 Peakes zu beobachten ist. Auch hier ist die naheliegendste Erklärung eine mögliche weitere Reaktion zu 4ATP. [20] Begleitet wird die Abnahme wieder von einer kontinuierlichen Abnahme der 4NTP Peaks. Erkennbar an den deutlichen Intensitätsverläufen des NTP1 und NTP3 (vgl. Abbildung 5.15) Peaks. Eine mögliche Rückbildung von DMAB zu 4NTP würde somit ausscheiden. Im Gegensatz zur 500 μ s Messung fällt die DMAB Intensität nicht auf die Ausgangsintensität ab, sondern schwankt um ein Mittel zwischen minimaler und maximaler Intensität. Ich vermute, dass in diesem Reaktionsabschnitt entweder keine neuen DMAB Moleküle gebildet werden und eine Detektion der bestehenden Moleküle erfolgt oder ein Teil weiter reagiert. Dabei würden dann neue DMAB Moleküle gebildet werden. Letztere Vermutung stimmt eher mit der konstanten Abnahme von 4NTP überein.



Abbildung 5.15: 2D-Diagramm a) und spektrale Entwicklung c) zeigen durch deutliche Intensitätsabnahme in der ROI NTP3 eine Reaktion von 4NTP in Folge der Anregung, erkennbare Rotverschiebung des NO2 Peakes im temporären Diagramm b)

Des Weiteren war in den Reaktionsverläufen des NTP3 Peaks eine interessante Entwicklung zu beobachten. Im Beobachtungszeitraum von 10 Minuten ist eine leichte Rotverschiebung des NO2 Peakes zu verzeichnen. Diese Änderung ist in allen gezeigten Messungen zu beobachten. Dabei ist die Verschiebung in der Messung zur Abbildung 5.13 am stärksten ausgeprägt. Die Verschiebung der Peakposition ist noch einmal am Beispiel der 50 Nanosekunden Messung in Abbildung 5.16 dargestellt.



Abbildung 5.16: Rotverschiebung des NO2 Peakes zeigt möglicherweise Reduktion der adsorbierten Moleküle [28]

Diese Rotverschiebung thematisiert beispielsweise, Choi et al [28]. Die Gruppe untersucht einen möglichen Zusammenhang zwischen der Rotverschiebung und dem Reduktionsschritt der Moleküle (vgl. Abschnitt 2.3). Sie sieht darin eine mögliche Beobachtung der Reduktion der Moleküle in Folge eines einzelnen Elektron-Ladungstransfers zwischen Nanopartikel und Molekül.

Abschließend ist festzustellen, dass die Dimerisation von 4NTP zu DMAB mit dem neuen Pump-Probe-Verfahren getrieben werden kann. Getrieben wird dabei mit einer Wellenlänge von 811 nm und bei maximal möglicher Leistung von rund 90 mW. Des Weiteren kann ein effektiver Bereich im gepulsten Betrieb von CW bis zu 50 Nanosekunden abgedeckt werden. Anhand der oben beschriebenen Beispiele konnte ich außerdem erfolgreich zeigen, dass die Reaktion auch bei einer Anregung mit unterschiedlichen Pulslängen abläuft.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich das Fähigkeitenprofil des bestehende Ramanmikrospektrometers erfolgreich erweitert. Dazu integrierte ich in das Ramanmikrospektrometer eine neue anregende Komponente. Dieses Lasersystem wurde im Vorfeld von mir ausgiebig getestet und charakterisiert. Mit dem Einbau des Lasersytemes habe ich eine erfolgreiche Trennung von Anregungs- und Detektionslaser vollzogen. Ab sofort können mit diesem Mikroskop Untersuchungen im Pump-Probe-Verfahren durchgeführt werden. Des Weiteren besteht nun die Möglichkeit einer gepulsten Anregung der Probe. Diese Fähigkeit bringt das neue Lasersystem mit. So steht nun auch der Plasmonikgruppe von Prof. Matias Bargheer die Möglichkeit für weitgehende Untersuchungen der plasmonischen Eigenschaften zur Verfügung.

Die ersten Versuche mit diesem neuen Verfahren haben gezeigt, dass damit der Dimerisationsprozess von 4NTP zu DMAB angeregt werden kann. Die Katalyse konnte für unterschiedliche Pulsdauern bei gleichbleibendem Duty Cycle von 50% erfolgreich getrieben und beobachtet werden. Dennoch sind die gewonnenen Ergebnisse sehr interpretationsbedürftig und lassen aktuell lediglich Spielraum für Annahmen. Deshalb sind zum einen zeitnah weitere Messungen mit einer größeren statistischen Breite notwendig und geplant. Zum anderen erhoffen wir uns mit der Erhöhung der Probenqualtität eine bessere Reproduzierbarkeit der Daten und die Gewinnung deutlicherer Ergebnisse. Weiterblickend stehen Untersuchungen für unterschiedliche Duty Cycle an. Erste Messungen in diesem Bereich zeigen interessante Reaktionsverhalten auf. Auch hier lohnt eine weitergehende Betrachtung. Vor allem unter Berücksichtigung der Wärmeleitung bei Untersuchungen kürzerer Abstände zwischen zwei Laserpulsen. Die Modularität des Aufbaus ermöglicht eine einfache Variation der anregenden Komponente. So könnten zukünftig Laser mit anderen Wellenlängen leicht verbaut und zur Anregung verwendet werden. Darüber hinaus befinden sich weitere Experimente in Planung, um die grundlegenden Prozesse der plasmonischen Photokatalyse besser zu verstehen. So sind künftig Untersuchungen anderer Reaktionsabläufe geplant, wie bspw. der Reduktion von CO2.

Literatur

- S. Yu, V. Mohan und P. K. Jain, "Using plasmonically generated carriers as redox equivalents," *MRS Bulletin*, Jg. 45, Nr. 1, S. 43–48, 2020.
- [2] J. Li, Y. Lin, X. Pan, D. Miao, D. Ding, Y. Cui, J. Dong und X. Bao, "Enhanced CO2 methanation activity of Ni/anatase catalyst by tuning strong metal-support interactions," ACS Catalysis, Jg. 9, Nr. 7, S. 6342–6348, 2019.
- [3] Z. Zheng, W. Xie, B. Huang und Y. Dai, "Plasmon-enhanced solar water splitting on metal-semiconductor photocatalysts," *Chemistry-A European Journal*, Jg. 24, Nr. 69, S. 18322–18333, 2018.
- [4] C. Clavero, "Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metaloxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices," *Nature Photo*nics, Jg. 8, Nr. 2, S. 95–103, 2014.
- [5] P. Christopher, H. Xin, A. Marimuthu und S. Linic, "Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures," *Nature materials*, Jg. 11, Nr. 12, S. 1044–1050, 2012.
- [6] R. M. Sarhan, W. Koopman, J. Pudell, F. Stete, M. Rössle, M. Herzog, C. N. Schmitt, F. Liebig, J. Koetz und M. Bargheer, "Scaling Up Nanoplasmon Catalysis: The Role of Heat Dissipation," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 123, Nr. 14, S. 9352–9357, 2019.
- [7] R. M. Sarhan, W. Koopman, R. Schuetz, T. Schmid, F. Liebig, J. Koetz und M. Bargheer, "The importance of plasmonic heating for the plasmon-driven photodimerization of 4-nitrothiophenol," *Scientific reports*, Jg. 9, Nr. 1, S. 1– 8, 2019.
- [8] W. W. A. Koopman, R. M. Sarhan, F. Stete, C. Schmitt und M. Bargheer, "Decoding the kinetic limitations of plasmon catalysis: the case of 4-nitrothiophenol dimerization," *Nanoscale*, 2020.
- [9] F. Stete, "Gold at the Nanoscale: Plasmon Exciton Coupling and Optical Heating," doctoralthesis, Universität Potsdam, 2020.
- [10] R. Gross und A. Marx, *Festkörperphysik*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.

- [11] K. A. Willets und R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," Annu. Rev. Phys. Chem., Jg. 58, S. 267–297, 2007.
- [12] H. Weigt und F. Jaiser, M4 Basics of Raman Spectrosopy, on page https: //www.uni-potsdam.de/u/physik/fprakti/ANLEIM4.pdf, 2019.
- [13] S. A. Maier und H. A. Atwater, "Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures," *Journal of applied physics*, Jg. 98, Nr. 1, S. 10, 2005.
- [14] R. M. Sarhan, "Plasmon-driven photocatalytic reactions monitored by surfaceenhanced Raman spectroscopy," doctoralthesis, Universität Potsdam, 2019.
- [15] Y. Liu, Q. Chen, D. A. Cullen, Z. Xie und T. Lian, "Efficient Hot Electron Transfer from Small Au Nanoparticles," *Nano Letters*, 2020.
- [16] L. Kang, P. Xu, B. Zhang, H. Tsai, X. Han und H.-L. Wang, "Laser wavelengthand power-dependent plasmon-driven chemical reactions monitored using single particle surface enhanced Raman spectroscopy," *Chemical Communications*, Jg. 49, Nr. 33, S. 3389–3391, 2013.
- [17] K. Wu, J. Chen, J. R. McBride und T. Lian, "Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition," *Science*, Jg. 349, Nr. 6248, S. 632–635, 2015.
- [18] L.-B. Zhao, J.-L. Chen, M. Zhang, D.-Y. Wu und Z.-Q. Tian, "Theoretical study on electroreduction of p-nitrothiophenol on silver and gold electrode surfaces," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 119, Nr. 9, S. 4949–4958, 2015.
- [19] K. Gigant, "Raman-Spektroskopie hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien: vom Sol bis zur Schicht," doctoralthesis, Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2005.
- [20] H.-K. Choi, W.-H. Park, C.-G. Park, H.-H. Shin, K. S. Lee und Z. H. Kim, "Metal-catalyzed chemical reaction of single molecules directly probed by vibrational spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 138, Nr. 13, S. 4673–4684, 2016.
- [21] Wikipedia, Raman-Streuung, on page https://de.wikipedia.org/wiki/ Raman-Streuung, last access 18.08.2020, 2020.
- [22] E. Le Ru und P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects.* Elsevier, 2008.
- [23] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati und L. Fabris, "A review on surface-enhanced Raman scattering," *Biosensors*, 2019.

- [24] L. electronics, DLnsec User Manual and Programming Reference, 2019.
- [25] Thorlabs, *Principles of Spatial Filters*, on page https://www.thorlabs. com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=1400.
- [26] F. Liebig, R. Henning, R. M. Sarhan, C. Prietzel, M. Bargheer und J. Koetz, "A new route to gold nanoflowers," *Nanotechnology*, Jg. 29, Nr. 18, S. 185 603, 2018.
- [27] F. Liebig, R. M. Sarhan, C. Prietzel, A. F. Thünemann, M. Bargheer und J. Koetz, "Undulated gold nanoplatelet superstructures: in situ growth of hemispherical gold nanoparticles onto the surface of gold nanotriangles," *Langmuir*, Jg. 34, Nr. 15, S. 4584–4594, 2018.
- [28] H.-K. Choi, K. S. Lee, H.-H. Shin und Z. H. Kim, "Identification of the first elementary step in the photocatalytic reduction of nitrobenzenethiols on a metallic surface," *The journal of physical chemistry letters*, Jg. 7, Nr. 20, S. 4099–4104, 2016.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Gregor E. Stockmann, die vorgelegte Bachelorarbeit mit dem Titel *Plasmonen assistierte Katalyse mit zeitlich modulierter Laseranregung* selbst verfasst habe. Es wurde nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Diese Arbeit wurde in dieser oder ähnlicher Form noch keinem anderem Prüfungskomitee vorgelegt.

Ort, Datum

Gregor E. Stockmann

Danksagung

Zunächst danke ich ganz herzlich Matias Bargheer. Er gab mir die Möglichkeit, an einem aktuellen Forschungsgebiet mitzuwirken und infolge dessen meine Arbeit zu verfassen. Darüber hinaus gilt besonderer Dank Wouter Koopman und Felix Stete. Sie hatten stets Zeit für mich gefunden. Herzlichen Dank für ihre Unterstützung und Beratung bei der Ausarbeitung meiner Arbeit. Abschließend danke ich der UDKM-Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre sowie Gesellschaft.

Anhang

Lasersystem

häufige Textbefehle

Befehl	Erklärung
*ON	Einschalten des Lasers
*OFF	Ausschalten des Lasers
PWR?	Leistungsabfrage
PWR < n >	Leistungseingabe
ERR?	Fehlerausgabe und Bereinigung
LAS	Beginn Laserlichtausgabe
STOP	Ende Laserlichtausgabe
EXT	Steuerung über externes Triggersignal
LASE	Kontinuierliche Ausgabe

Tabelle .1: Auswahl Textbefehle Swabianlaser

Python-Skript: Pulsausgabe

#from pulsestreamer import PulseStreamer, findPulseStreamers import pulsestreamer as ps # Connect to Pulse Streamer device = ps.PulseStreamer('10.10.1.103') # A pulse with xxx ns HIGH and xxx ns LOW levels pattern = [(50, 1), (50, 0)] # ip = 'pulsestreamer' # ps = PulseStreamer('169.254.8.2') # Create a sequence object sequence = device.createSequence()

```
# Create sequence and assign pattern to digital channel 0
and 1
sequence.setDigital(0, pattern)
sequence.setDigital(1, pattern)
# Stream the sequence and repeat it indefinitely
n_runs = ps.PulseStreamer.REPEAT_INFINITELY
device.stream(sequence, n runs)
```

Skripte Datenauswertung

Labtalk-Skript: Automatisierung

// Auswahl des aktuellen Arbeitsblattes // Umbenennung des aktuellen Arbeitsblattes zu Raw_Data // setzt Spalte 1 Langname: Ramanshift, Einheit: 1/cm

range wks = !; wks.name = Raw_Data; Col(1)[L] = Ramanshift; Col(1)[U] = 1/cm;

// Ausführung des Python-Skriptes: Clean_Data_4NTP_DMAB1.py

run -pyp clean_data_4NTP_DMAB1.py;

// for Schleife mit Variable a von 2 bis 121, mit jedem Zyklus steigt a um 1 // lineare Interpolation durch X Funktion interp1xy von Spalte (a), Ausgabe in neuem Sheet/Arbeitsblatt der gleichen Arbeitsmappe in neuer Spalte

```
 \begin{array}{l} & \mbox{for}(a=2;a<122;a++) \{ \\ & \mbox{interp1xy iy}:=Clean\_Data!\$(a) \mbox{ method}:=linear \mbox{ npts}:=1600 \mbox{ oy}:=interp1xy!<\!new>; \\ & \mbox{;} \\ & \mbox{;} \end{array} \\ \end{array}
```

//löscht ab Spalte 3 bis letzter Spalte jede zweite Spalte

```
 \begin{array}{l} & \text{for}(b=3 \; ; b <= wks.ncols \; ; b++) \{ \\ & \text{range } r1 = \$(b); \\ & \text{delete } r1; \\ & \}; \end{array}
```

// setzt die erste Spalte als X, und alle restlichen auf Y

```
\label{eq:wks.col1.type} \begin{split} & \text{wks.col1.type} = 4; \\ & \text{for}(\text{ ii} = 2 \text{ ; ii} <= \text{wks.ncols} \text{ ; ii} += 2) \{ \\ & \text{wks.col} = \text{ii}; \\ & \text{wks.col.type} = 1; \\ & \}; \end{split}
```

// setzt Spalte 1 Langname: Ramanshift, Einheit: 1/cm // füllt ab Spalte 2 die Kommentar Sektion mit 5,10,...

```
 \begin{array}{l} Col(1)[L]\$ = Ramanshift;\\ Col(1)[U]\$ = 1/cm;\\ loop(i, 2, wks.ncols) \\ Col(\$(i))[C]\$ = Linear \; interp1xy \; of \; \$((i*5)-5);\\ \\ \\ \end{array}
```

// for Schleife mit Variable c von 2 bis 121, mit jedem Zyklus steigt c um 1 // Glättung durch X Funktion smooth von Spalte (c) mit fft methode, Ausgabe in neuem Sheet/Arbeitsblatt der gleichen Arbeitsmappe in neuer Spalte

```
for(c=2;c<122;c++){
smooth iy:=interp1xy!(c) method:=fft oy:=smooth!<new>;
};
```

// setzt die erste Spalte als X, und alle restlichen auf Y

```
wks.col1.type = 4;
for( ii = 2 ; ii <= wks.ncols ; ii+=2){
wks.col = ii;
wks.col.type = 1;
};
// löscht ab Spalte 3 bis letzter Spalte jede zweite Spalte
```

```
for (b = 3; b \le wks.ncols; b++){
range r1 = $(b);
delete r1;
};
```

// setzt Spalte 1 Langname: Ramanshift, Einheit: 1/cm // füllt ab Spalte 2 die Kommentar Sektion mit 5,10,...

Col(1)[L] = Ramanshift; Col(1)[U] = 1/cm; loop(i, 2, wks.ncols){ Col(\$(i))[C]\$ = \$((i*5)-5); };

// Ausführung der folgenden Python-Skripte: // 1. get_kinetics_4NTP_DMAB.py // 2. kinetics_smooth_4NTP_DMAB.py

run -pyp get_kinetics_4NTP_DMAB.py; run -pyp kinetics_smooth_4NTP_DMAB.py;

```
Python-Skript: utilities.py
import PyOrigin
import pandas as pd
import numpy as np
from scipy.constants import physical constants
from scipy.optimize import curve fit
def get_data_from_wks(wks):
        header = []
        data = []
        for col in wks.Columns():
                 header.append(col.GetComments())
                 data.append(col.GetData())
        data = pd.DataFrame(np.array(data[1:]).transpose(),
           index=data [0], columns=header [1:])
        return data
def get_data_from_active_layer():
        wks = PyOrigin . ActiveLayer()
        header = []
        data = []
        for col in wks.Columns():
                 header.append(col.GetComments())
                 data.append(col.GetData())
        data = pd.DataFrame(np.array(data[1:]).transpose(),
           index=data [0], columns=header [1:])
        return data
def get wks(Page, wks name):
        wks = Page.Layers(wks_name)
                                                           #
           Get worksheet with name "wks name" in active
```
workbook

return wks

#Background Correction Algorithms

def PolyMod(y,degree=3,niter=50):
 ''PolyMod algorithm for correcting fluoresence
 background according to
 LIEBER and MAHADEVAN-JANSEN, Appl. Spectrosc. 57, 1363
 (2003)

y = y.dropna()
for i in range(niter):
 fit = np.polyfit(y.index,y,deg=degree)
 y_fit = pd.Series(np.polyval(fit,y.index), index=y.
 index)
 y.loc[y>y_fit] = y_fit.loc[y_fit<y]</pre>

return y

def FermiMod(x,y,niter=50):
 '''Modified PolyMod algorithm for calculating the
 background in the anti-Stokes signal due to
 inelastic scattering at the Fermi-Dirac distributed
 electrons.
 ,,,

, , ,

kB = physical constants ['Boltzmann_constant $\lim_{\to} eV/K' [0]$ c = physical constants ['speed_of_light_in_ vacuum '] [0] h = physical_constants['Planck_constant_in_ eV/Hz'][0] ${
m v0}~=~12739~~\#Laser$ wavenumber in 1/cm**return** I0 / (np. exp(-1E2*c*h*(x-v0))/(KB*T))+1) y = y.dropna() # drop datasets without valuesp0 = [y.max(), 300] # initial guessfor i in range(niter): fit_params, covar = curve_fit(Fermi_BG, y.index, y. values, p0) $y_{fit} = pd. Series (Fermi_BG(y.index, fit_params[0]),$ fit_params[1]), index=y.index) $y \cdot loc [y>y_fit] = y_fit \cdot loc [y_fit<y]$

```
pO = fit_params
```

return y

- def ALS(y, lam=1e3, p=1e-4, niter=20):
 '''Calculates a basiline for a Raman dataset by
 smoothing the peaks
 - from "Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing" – Paul H. C. Eilers Hans F.M. Boelens

Used lam = 1E3 and p = 1E-4

from scipy.sparse import csc_matrix
from scipy.sparse.linalg import spdiags, spsolve

 $\mathbf{return} \ \mathbf{z}$

```
Python-Skript: Clean Data 4NTP DMAB1.py
import PyOrigin
import pandas as pd
import numpy as np
import utilities as ut
#Works only if utilities.py is located in the same folder!
def get data from wks(wks):
    header = []
    data = []
    for col in wks.Columns():
        header.append(col.GetComments())
        data.append(col.GetData())
    data = pd.DataFrame(np.array(data[1:]).transpose(),
       index=data [0], columns=header [1:])
    return data
Page=PyOrigin.ActivePage()
wks raw = Page. Layers (0)
wks raw.SetName('Raw Data')
wks clean = ut.get wks(Page, 'Clean Data')
wks bg = ut.get wks(Page, 'Background')
data = get data from wks(wks raw) [250:1700]
bg = data.apply(ut.PolyMod,degree=5)
clean = data-bg
wks bg.SetData([bg.index.values],0,0)
wks bg.SetData(bg.values.transpose(),0,1)
wks_clean.SetData([clean.index.values],0,0)
wks_clean.SetData(clean.values.transpose(),0,1)
```

$\mathbf{print}(\operatorname{clean})$

#wks_ clean. SetData ([data.index.values],0,0)
#wks_ clean. SetData (data.values.transpose (),0,1)

```
Python-Skript: get kinetics 4NTP DMAB.py
import PyOrigin
import pandas as pd
from numpy import array, all, float
import utilities as ut
#Works only if utilities.py is located in the same folder!
def get data from wks(wks):
    header = []
    data = []
    for col in wks.Columns():
        header.append(col.GetComments().replace(', ', '. '))
        data.append(col.GetData())
    data = pd.DataFrame(array(data[1:]).transpose(),index=
       data [0], columns=header [1:])
    return data
def extract_kinetcs_as_sum(data,ROI):
    time = data.columns.values
    kinetics = data[ROI].sum().values
    return time, kinetics
def add_data_col(data,wks,name='',units='',comment=''):
    wks. InsertCol(-1, name)
    set col Data (data, wks, wks. GetColCount()-1, name, units,
       comment)
    return True
def set col Data(data, wks, pos, name='', units='', comment=''):
    data_col = wks.Columns(pos)
    data col.SetData(data)
```

```
data_col.SetLongName(name)
data_col.SetComments(comment)
data_col.SetUnits(units)
```

return True

Page=PyOrigin.ActivePage()

```
wks raw = Page. Layers ('Raw Data')
wks clean = Page. Layers ('Clean Data')
ROIs = \{ NTP1': slice(1020, 1085), NTP2': slice(1090, 1115), \}
  DMAB1': slice (1120,1150), 'NTP3': slice (1300,1350),
  DMAB2': slice (1410, 1450), 'DMAB3': slice (1540, 1580) }
if (wks raw = None):
    raise Exception ("Worksheet, 'Raw, Data', does, not, exist")
elif (wks clean == None):
    raise Exception ("Worksheet, 'Clean, Data', does, not, exist"
else:
    data raw = get data from wks(wks raw)
    data_clean = get_data_from_wks(wks_clean)
    wks ckinetics = ut.get wks(Page, 'kinetics')
    for col in wks_ckinetics.Columns():
        index = col.GetIndex()
        if index > 0:
             wks ckinetics.DeleteCol(index)
    for name, ROI in ROIs.items():
        time, kinetics = extract_kinetcs_as_sum(data_clean,
           ROI)
        time = time.astype(float)
        if not all(wks ckinetics.Columns(0).GetData() ==
           time):
```