

Kleine, fluoreszente Goldnanocluster
—
Optimierte Herstellung, Charakterisierung und
Anwendungsmöglichkeiten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Cora Helmbrecht
aus Berlin

Düsseldorf, August 2014

Aus dem Institut für Anorganische und Strukturchemie,
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Walter Frank

Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 23. September 2014

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2009 bis Juli 2014 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und für den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

*Das Wichtigste im Leben finden wir nicht durch intensive Suche.
Im Grunde findet es uns.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Nanowissenschaft	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Nanopartikuläre Systeme – Begriffe und Definitionen	3
2.2	Methoden zur Erzeugung von Metallnanopartikeln	6
2.2.1	Herstellung von Goldnanopartikeln und deren Stabilität	6
2.2.2	Besonderheiten der Mikrowellenchemie.....	9
2.3	Nanoskalige Eigenschaften.....	10
2.3.1	Besonderheiten aufgrund von Größeneffekten.....	10
2.3.2	Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln	12
2.4	Fluoreszenzspektroskopie	17
2.4.1	Spektrometeraufbau und Spektrenkorrektur.....	18
2.4.2	Grundlagen der Messtechnik	20
2.4.3	Methoden zur Quantenausbeutebestimmung.....	23
2.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie	26
2.5.1	XANES und EXAFS.....	29
2.5.2	Synchrotronstrahlung	31
3	Motivation und Problemstellung	33
4	Diskussion der eigenen Ergebnisse	35
4.1	Synthese ligandenstabilisierter Goldnanocluster	35
4.2	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Goldnanoclustern.....	39
4.2.1	Einfluss von Ligand und Lösemittel	40
4.2.2	Einfluss der Nanopartikel, der Temperatur und der MW-Leistung.....	53
4.2.3	Quantenausbeuten fluoreszenter Goldnanocluster	59
4.3	Untersuchungen zur Größe der Goldnanocluster	63
4.3.1	...auf Basis der Fluoreszenzspektroskopie	64

4.3.2	...auf Basis der Massenspektrometrie	72
4.3.3	...auf Basis dynamischer Lichtstreuexperimente.....	73
4.3.4	Weitere Beiträge zur strukturellen Charakterisierung der Goldnanocluster	77
4.4	Untersuchungen zum Oxidationszustand der Goldnanocluster.....	78
4.5	Fluoreszente goldnanoclusterbasierte Hybridmaterialien	88
4.5.1	Einbau der Goldnanocluster in Quarzglas.....	89
4.5.2	Einbau der Goldnanocluster in Polymere.....	95
4.5.3	Bestimmung von Quantenausbeute und Goldgehalt der Hybridmaterialien	104
5	Experimenteller Teil.....	109
5.1	Synthesevorschriften.....	109
5.1.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	109
5.1.2	Synthese fluoreszenter Goldnanocluster	110
5.1.3	Einbau fluoreszenter Goldnanocluster in Quarzglas.....	113
5.1.4	Einbau fluoreszenter Goldnanocluster in Polymere.....	116
5.1.5	Wirt-Gast-Komplexe von Goldnanoclustern	119
5.1.6	Synthese kationischer Goldcluster.....	121
5.2	Analytische Methoden.....	127
5.2.1	UV/Vis-Spektroskopie	127
5.2.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	128
5.2.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	135
5.2.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	137
5.2.5	NMR-Spektroskopie	138
5.2.6	Massenspektrometrie.....	139
5.2.7	Gelpermeationschromatographie	139
5.3	Verwendete Chemikalien und Geräte.....	140
6	Zusammenfassung	145

7	Summary	150
8	Literaturverzeichnis	154
9	Abbildungsverzeichnis	170
10	Tabellenverzeichnis	175
11	Abkürzungsverzeichnis.....	178
12	Anhang	183

Kapitel 1

Einführung in die Nanowissenschaft

Kontrastverstärkende Bildgebung auf Basis von superparamagnetischen Nanopartikeln in der Biomedizin oder nanoporöse Filter für die Autoabgasreinigung – nicht zuletzt zeigen derartige Beispiele, dass das Wissen um nanostrukturierte Materialien und das Interesse an ihrer Anwendung in den letzten Jahren immens gestiegen sind. Die Nanowissenschaft, als sehr junger Wissenschaftszweig, beschäftigt sich mit der Herstellung, der Charakterisierung und der Entwicklung von Systemen, Strukturen oder Materialien auf der Längenskala von 10^{-7} bis 10^{-9} m in mindestens einer Dimension. Nanomaterialien, das können Partikel, Filme, Fasern, poröse Stoffe oder Kristallite sein, zeigen im Vergleich zu makroskopischen Festkörpern neuartige Charakteristika. Über die Variation der Größe dieser nanoskaligen Objekte ist es möglich, außergewöhnliche optische, elektronische, magnetische oder biologische Eigenschaften zu erhalten. Aktuelle Studien zielen darauf ab, Funktionalitäten und Eigenschaften dieser Komponenten auf Hybridmaterialien und Verbundwerkstoffe zu übertragen, um Produkte zu verbessern oder Wege zu neuen Materialien zu eröffnen. Einige Einsatzgebiete sind bereits kratzfeste Lacke, keramische Werkstoffe, UV-Filter und Katalysatoren. Um bei neuen Entwicklungen die Anwendungsmöglichkeiten abschätzen zu können, kommt vor allem der Analyse, der Detektion und der Visualisierung der Nanoobjekte eine besondere Rolle zu. Hierbei werden zur Größenbestimmung Elektronenmikroskopie und Rastersondenverfahren eingesetzt sowie Lichtstreuexperimente durchgeführt. Aussagen zu chemischer

Zusammensetzung und Struktur sind vorrangig über Röntgenbeugungs- und Röntgenabsorptionsverfahren zugänglich. Andere wichtige Aspekte wie die Oberflächenstruktur und die Porengrößenverteilung lassen sich beispielsweise mit Gasadsorptionsmessungen bestimmen. Die stofflichen Besonderheiten von Nanomaterialien und die Vielfältigkeit der Charakterisierungsmethoden veranschaulichen die Entwicklung dieser Wissenschaft zu einem interdisziplinären und interessanten Forschungsgebiet.^[1, 2]

Ein Bereich, welcher für die Materialsynthese^[3], die Katalyse^[4-6] oder die Diagnostik zur Bildgebung^[7-9] vielversprechend ist, umfasst fluoreszente Goldpartikel im Subnanometerbereich (< 2 nm). Trotz steigender Zahlen von Untersuchungen und Veröffentlichungen zu dieser Verbindungsklasse sind viele Fragestellungen zu Syntheseparametern, struktureller Charakterisierung und optischen Eigenschaften unzureichend beantwortet. Es wird aktuell daran gearbeitet das grundlegende Verständnis zu den ultrakleinen Nanopartikeln zu erweitern, um insbesondere Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzudecken, die für ihre größeren Verwandten im Nanometerbereich bereits gut erforscht sind.^[10-13]

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Nanopartikuläre Systeme – Begriffe und Definitionen

Der Begriff Nanopartikel wird in der Literatur oftmals gleichbedeutend mit den Begriffen Kolloid oder Cluster verwendet, obwohl alle drei eigentlich verschiedene Systeme beschreiben. Kolloidale Lösungen sind nach GRAHAM^[14] Suspensionen, deren Phasen sich nicht spontan trennen. Die darin enthaltenen Teilchen bleiben über Monate fein verteilt in der flüssigen Phase, sie besitzen keine definierte stöchiometrische Zusammensetzung und weisen häufig eine breite Partikelgrößenverteilung auf. Im Vergleich dazu zeichnen sich Cluster durch eine wohldefinierte Struktur aus und liegen meist monodispers vor.^[15] Die Ansicht, wie der Begriff Cluster zu definieren ist, hat sich in der Vergangenheit mehrfach verändert.^[16, 17] Die heute verbreitete Meinung beschreibt ihn als eine Spezies mit einer definierten Anzahl an Atomen, die durch direkte Bindungen verknüpft sind. Im Speziellen handelt es sich bei einem Metallcluster um eine Ansammlung von zwei oder mehr Metallatomen, zwischen denen Metall–Metall–Bindungen auftreten.^[18–20] In Abhandlungen, die sich mit Clustern befassen, werden oft die sogenannten *magischen Cluster* oder *full-shell-Cluster* erwähnt. Sie besitzen eine besonders hohe Stabilität und bilden sich bevorzugt, da ihre geometrische Form einem Polyeder hoher Symmetrie entspricht (Fall I) oder sie elektronisch abgeschlossene Schalen besitzen (Fall II).^[21, 22]

Fall I wird durch geometrisch abgeschlossene Schalen einhergehend mit der Minimierung der Anzahl an Oberflächenatomen erreicht. Wird die Schalenstruktur bekannter Goldcluster betrachtet, so bestätigen kleinere Spezies ($m = 2-13$) dieses Konzept, da durch schrittweise Addition eines Atoms (m) Ikosaeder oder Kuboktaeder (Abbildung 2.1) gebildet werden.^[23-25]

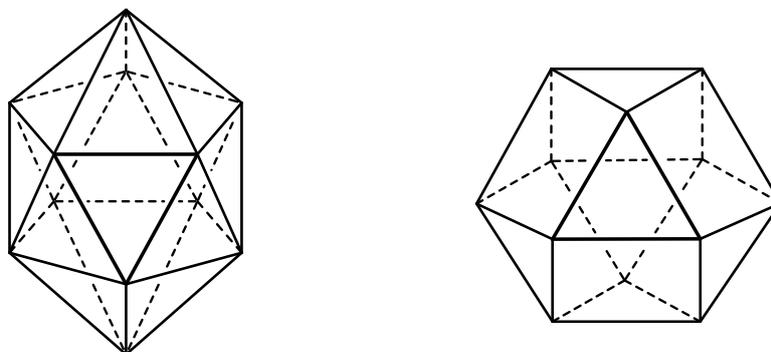


Abbildung 2.1 Platonische Körper. Links Ikosaeder; Rechts Kuboktaeder.

Das Ikosaedermotiv wiederholt sich auch in größeren Clustern in Form von Polyikosaedern, die durch Zusammenschluss der einzelnen Körper an Eckpunkten oder Flächen entstehen. Weitere stabile Clustergrößen ergeben sich bei der schrittweisen Erweiterung der Atomshalen (n). Die Anzahl der Atome in der n -ten Schale errechnet sich gemäß

$$m = 1 + \sum_{n=1}^i 10n^2 + 2 \quad 2.1$$

Die „magischen“ Zahlen (M), die Gesamtzahl der Atome, ergeben sich dementsprechend zu $M = 13, 55, 147, 309, 561$ etc. Diese Werte sind auch bekannt als MACKAY-Zahlen. Sie wurden sowohl für nackte Edelgascluster (Xe_m)^[26] in Elektronenstrahl-Experimenten, als auch für ligandenstabilisierte Metallcluster bspw. $[Rh_{13}(CO)_{24}H_{5-n}]^{n-}$, $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$, $Pt_{309}(phen)_{36}O_{30}$, $Pd_{561}(phen)_{60}(OAc)_{180}$ ($phen = Phenanthrolin$) gefunden.^[27-29]

Fall II, Cluster mit elektronisch abgeschlossenen Schalen, wird gut durch das Jellium-Modell^[30-32] beschrieben. Dieses aus der Kernphysik bekannte Konzept geht bei einem Metallcluster davon aus, dass die positive Ladung nicht auf dem Kern lokalisiert, sondern gleichmäßig „ausgestrichen“ ist. Es vernachlässigt Elektronen-Elektronen- sowie Elektronen-Ionen-Wechselwirkungen, sodass die Valenzelektronen als quasifrei zu betrachten sind. Das Potential eines solchen Elektrons kann gut mithilfe eines dreidimensionalen, harmonischen Oszillators

beschrieben werden. Die differenzierte Betrachtung des winkel- und des radiusabhängigen Teils der SCHRÖDINGER-Gleichung führt im Vergleich zum Coulombpotential, wie es in der Orbitaltheorie Berechnungsgrundlage ist, zu einer anderen Reihenfolge der Energieniveaus.

$$\begin{aligned} H\Psi &= E\Psi \\ \Psi(\theta, \phi, r) &= R(r)Y(\theta, \phi) \end{aligned} \quad 2.2$$

Für ein sphärisches Potential entspricht die Lösung für den Winkelanteil den Kugelflächenfunktionen (s, p, d, f). Die radiale Quantenzahl (1, 2, 3...) gibt die Anzahl der Nullstellen im radiusabhängigen Teil der Wellenfunktion des quantenmechanischen harmonischen Oszillators an. Daraus ergeben sich die Energieniveaus in der Reihenfolge 1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p etc. und die magischen Zahlen, die Anzahl der Atome im *full-shell-Cluster*, entsprechend

$$m = \frac{1}{3}(n+1)(n+2)(n+3) \quad 2.3$$

zu $M = 8, 20, 40$ etc. Erstmals experimentell gefunden haben KNIGHT *et al.* diese Werte für Natriumcluster.^[33] Weitere Untersuchungen bestätigten das Auftreten der magischen Zahlen auch für Kupfer, Silber und Gold.^[30]

Im Vergleich zu den Begriffen Kolloid und Cluster wird der Begriff Nanopartikel in der Literatur verwendet, um jegliche partikuläre Systeme im Nanometer-Bereich zu beschreiben. Zur Begriffserklärung wird meist die folgende Definition verwendet, die sinngemäß auch von Normungsorganisationen^[34, 35] vorgegeben wird: Nanopartikel bezeichnen einen Verbund mehrerer Atome oder Moleküle im Größenbereich von 1–100 nm. Auch gibt es noch andere verbreitete Unterteilungen: sehr kleine (2–20 Atome), kleine (20–500 Atome) und große Nanopartikel (500– 10^7 Atome). Aufgrund der uneinheitlichen Terminologie werden die in dieser Arbeit behandelten Goldpartikel folgendermaßen bezeichnet: Spezies zwischen 2 und 100 nm weisen ähnliche optische Eigenschaften auf (Kap. 2.3.2), weshalb sie unter dem Begriff des Nanopartikels (NP) zusammengefasst werden, sobald sie als Feststoff vorliegen. Liegen sie suspendiert vor, wird im Folgenden von Kolloiden gesprochen. Beide Begriffe sind zu unterscheiden von den fluoreszenten Spezies, die kleiner sind als 2 nm. Sie werden in der englischsprachigen Literatur als *ultrasmall nanoparticles*, *nanoclusters* oder *quantum clusters* sowie als *molecular species* bezeichnet.^[36–38] Die Begrifflichkeiten werden für diese Arbeit adaptiert, da sie die Partikel hinsichtlich

ihrer Größe bzw. ihrer molekülähnlichen Eigenschaften gut beschreiben. Im folgenden Abschnitt wird auf die Herstellung von Nanopartikeln im Allgemeinen und auf die Synthese fluoreszenter Goldnanocluster im Speziellen eingegangen.

2.2 Methoden zur Erzeugung von Metallnanopartikeln

Es existieren zahlreiche Syntheserouten zur Herstellung von Metallnanopartikeln. Hauptsächlich wird zwischen physikalischen und chemischen Methoden oder nach der Wirkrichtung des Herstellungsprozesses zwischen *Top-Down-* und *Bottom-Up-Methoden* unterschieden. Das in dieser Arbeit für die Goldnanopartikel (AuNP) verwendete Verfahren gehört zu den chemischen Methoden, genauer gesagt zur chemischen Fällung.^[39, 40] Beispiele für physikalische Methoden sind Gasphasenabscheidungsverfahren^[41, 42] und Laserablationen.^[43, 44] Für genauere Informationen sei auf die weiterführende Literatur verwiesen.^[45–49]

2.2.1 Herstellung von Goldnanopartikeln und deren Stabilität

Die Darstellung von kolloidalem Gold lässt sich bis in das 17. Jahrhundert zum CASSIUS'schen Goldpurpur zurückverfolgen.^[50] Zu dieser Zeit war noch ungeklärt, welche Form des Goldes diese Farbe hervorruft. FARADAY zeigte 1857, dass in der Lösung fein verteilte Goldpartikel die intensive Rotfärbung verursachen.^[51] Etwa 100 Jahre später wurde die Chemie der Goldkolloide insbesondere von TURKEVICH *et al.* durch Variation der Synthesebedingungen und Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorangetrieben. Er konnte in wässrigem Medium durch verschiedenste Reduktionsmittel Kolloide mit Teilchengrößen von 2 – 50 nm herstellen.^[52, 53] Die verwendeten Reduktionsmittel dienten gleichzeitig als stabilisierende Liganden. Sie wurden auf der Oberfläche der Kolloide adsorbiert, weshalb die Goldpartikel nur in Lösung beständig waren.

Grundsätzlich lässt sich zur Stabilität von Clustern und Nanopartikeln sagen, dass „nackte“ Spezies instabil sind und zur Koagulation neigen, da die äußeren Atome eine hohe Tendenz zur Absättigung der Valenzen aufweisen. Sie können lediglich in einer Edelgasmatrix durch Einfrieren getrennt gehalten und gehandhabt werden. Um Nanopartikel nasschemisch untersuchen zu können, müssen sie entweder elektrostatisch oder durch Koordination sterisch anspruchsvoller Moleküle

stabilisiert werden (Abbildung 2.2).^[54] Wären die Nanopartikel nicht von dieser schützenden Hülle umgeben, so würden sie gemäß der OSTWALD-Reifung^[55] wachsen bzw. agglomerieren.

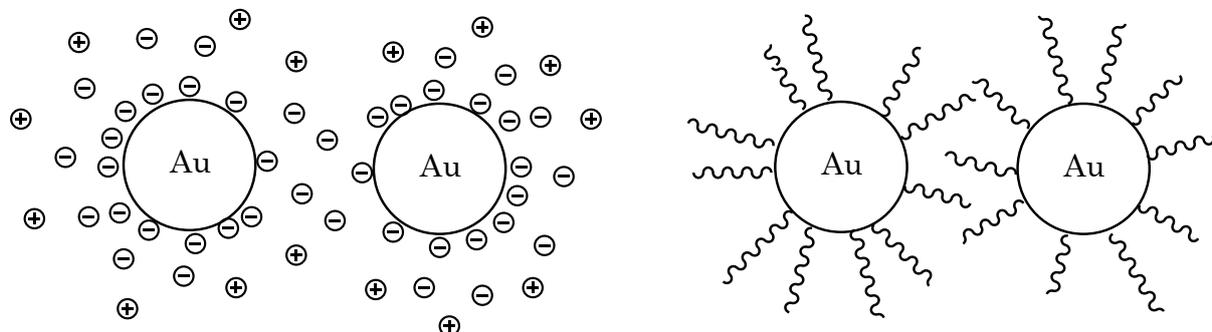


Abbildung 2.2 Elektrostatische und sterische Stabilisierung nanopartikulärer Systeme.

Seit TURKEVICH wurden verschiedenste Reduktionsmittel und Reaktionsbedingungen wie Reaktionszeit, Art des Liganden, Temperatur und das Liganden-Gold-Verhältnis variiert. Zahlreiche Untersuchungen zeigen den Einfluss dieser Parameter auf die Stabilität, den Partikelradius und das chemische Verhalten.^[6, 56–60] Die Stabilisierung der Kolloide mittels Phosphanen oder Thiolen ermöglichte ihre Isolierung als Feststoff. Besonderes Interesse galt dem Au_{55} -Cluster, der strukturell analysiert werden konnte.^[61] Einen weiteren entscheidenden Beitrag zur Herstellung von Metallnanopartikeln leisteten BRUST *et al.* 1994.^[62] Über die Synthese in einem Zwei-Phasen-System ermöglichten sie die Nanopartikel-Herstellung aus organischen Lösemitteln. Gleichzeitig eröffneten BRUST *et al.* Wege stabilisierte AuNP mit unpolaren Liganden zu erhalten. Diese Methode bildet die Grundlage für den ersten Teil der bei den Versuchen zu dieser Arbeit verwendeten Syntheseroute und wird daher im Folgenden genauer erläutert. Mithilfe des Phasentransferkatalysators Tetraoctylammoniumbromid (TOABr) überführten BRUST *et al.* $[\text{AuCl}_4]^-$ aus der wässrigen Phase in die Toluol-Phase. Zur Stabilisierung der AuNP wurde Dodecanthiol eingesetzt. Es wurde lange Zeit angenommen, dass sich bei Zugabe des Liganden polymeres Gold(I)-thiolat bildet und anschließend mithilfe von NaBH_4 die Reduktion zu Au^0 erfolgt.^[63] Neuere Studien^[64, 65] haben jedoch gezeigt, dass die Zugabe des Thiols zunächst die Reduktion von $[\text{AuCl}_4]^-$ zu $[\text{AuCl}_2]^-$ bewirkt (Abbildung 2.3). Es bilden sich Micellen der Zusammensetzung $[\text{TOA}][\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$. Erst durch das Reduktionsmittel NaBH_4

erfolgt die Reduktion zu Au^0 , während sich die Goldatome eingekapselt in der TOA-Micelle befinden. Die Liganden, sowohl Thiol als auch gebildetes Disulfid, diffundieren durch die TOA-Hülle, sodass sich an der Grenzfläche von Wasser/Toluen aufgrund der stärkeren Au-S-Wechselwirkungen die stabilisierten AuNP bilden. Gleichartige Ergebnisse konnten LI *et al.* auch für Silber- und Kupfer-Nanopartikel erzielen.

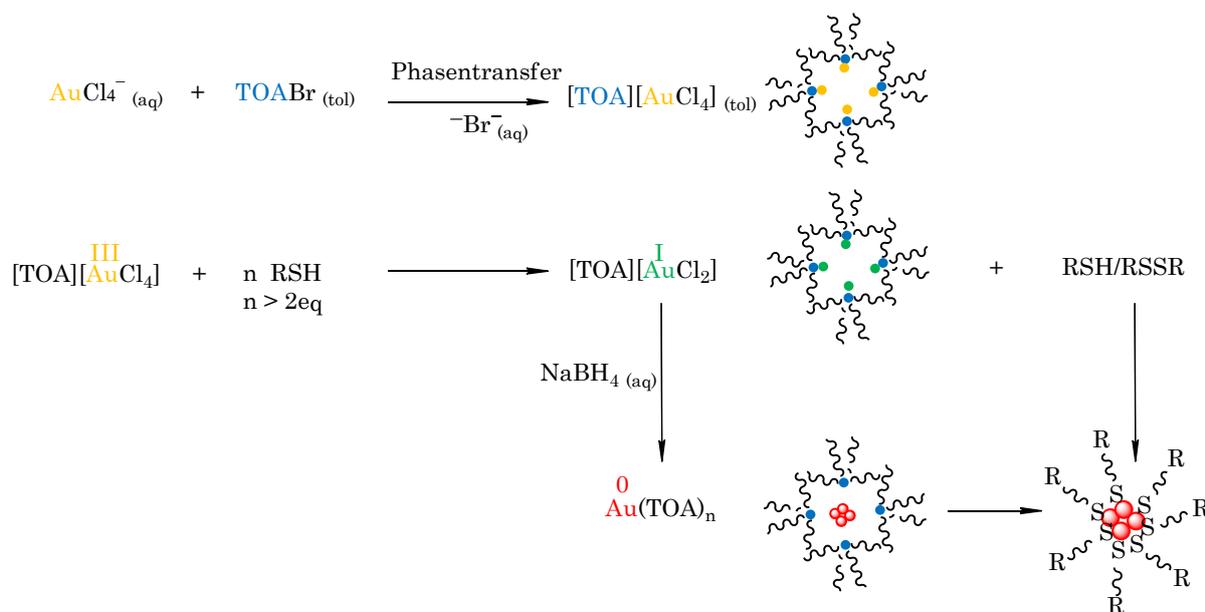


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Goldnanopartikel-Synthese nach BRUST^[62] einschließlich neuer mechanistischer Erkenntnisse.

Von LENNOX *et al.* wurde neben der Existenz des polymeren Gold(I)-thiolats auch die zugegebene Menge an Thiol untersucht. Werden weniger als zwei Äquivalente des Thiols hinzugegeben, so liegen sowohl Au^{3+} - als auch Au^+ -Precursoren für die Nanopartikel-Bildung und das entsprechende Disulfid RSSR vor. Wird ein Überschuss an Thiol ($> 2\text{eq.}$) zum Reaktionsgemisch gegeben, so existiert neben dem Disulfid auch freies Thiol. Bei Existenz beider Spezies erhöht sich die Polydispersität der Goldnanopartikel.^[65, 66] Dies ist grundsätzlich auf verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten in Nukleations- und Keimwachstumsprozessen zurückzuführen, kann aber auch zur Erzeugung verschiedener Formen und Radien ausgenutzt werden.^[52, 67]

Nicht nur hinsichtlich der Gestalt können Nanopartikel modifiziert werden. In der Vergangenheit wurden auch vielfältige Untersuchungen zum Ligandenaustausch^[68–71] und zur Verknüpfung bifunktioneller Liganden mit

weiteren Molekülen unternommen.^[50, 63, 72] Dabei wird die unterschiedliche Neigung der Schutzmoleküle zur Gold–Ligand–Wechselwirkung ausgenutzt. Aufgrund hinreichender Ergebnisse^[73] und mithilfe des HSAB–Prinzips^[74] lässt sich eine Reihenfolge für die am häufigsten verwendeten Donoratome, in Bezug auf ihre Fähigkeit die Nanopartikel zu stabilisieren, aufstellen: $S > P > N > O$.

Die Stabilisierung über aurophile Gruppen wird auch im zweiten verwendeten Syntheseschritt, der Konvertierung der Goldnanopartikel in die kleineren fluoreszenten Nanocluster, ausgenutzt. In der ursprünglichen Synthese nach JIN *et al.*^[75] wurden die Goldnanopartikel thermisch gecrackt, um die ultrakleinen Spezies zu erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Absorptionsbande der Goldkolloide im UV/Vis–Spektrum bei $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{AuNP}} = 525$ nm in Abhängigkeit von der Zeit verschwindet und sich eine neue Absorptionbande bei $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{AuNC}} = 305$ nm ausbildet. Die zugehörigen, neu entstandenen Spezies wurden mittels Massenspektrometrie (MALDI–TOF) untersucht und als Au₃–Cluster identifiziert. Sie zeigten fluoreszente Eigenschaften mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{EM}} = 340$ nm. Dieser Crackvorgang war in der Vergangenheit durch SCHÄFER^[76] weder thermisch, noch mithilfe von Mikrowellenstrahlung reproduzierbar. Es konnten jedoch andere Spezies mit einer Clustergröße von acht Goldatomen identifiziert werden. Basierend auf der Arbeit von SCHÄFER wird der Einsatz der Mikrowellenstrahlung zur Herstellung fluoreszenter Goldnanocluster in dieser Arbeit weiter erforscht. Im folgenden Abschnitt werden deshalb einige Grundlagen der Mikrowellenchemie beschrieben.

2.2.2 Besonderheiten der Mikrowellenchemie

Mikrowellen repräsentieren den Frequenzbereich von 0.3 bis 300 GHz des elektromagnetischen Spektrums. Werden sie von einem Material absorbiert, so regen sie Moleküle zur Rotation bzw. Ionen zur Ionenleitung an. Das elektrische Feld der Mikrowellen polarisiert Moleküle, sodass sich deren Dipole entsprechend der Oszillation der elektrischen Komponente immer wieder neu ausrichten. Aufgrund der hohen Frequenz der Mikrowellen können sich die Dipole jedoch nicht homogen orientieren und es kommt zu Stößen und Reibung. Verbunden damit ist die Erwärmung der Materie, weshalb dieser Effekt auch dielektrisches Heizen genannt wird.^[77] Da die Wärme innerhalb des Reaktionsgefäßes entsteht, sind Mikrowellen

eine äußerst effiziente Heizquelle. Reaktionen laufen im Vergleich zu klassischen Heizmethoden oftmals beschleunigt ab.^[78, 79] Des Weiteren können Nebenreaktionen an den Gefäßwänden vermindert werden. Ein weiterer Vorteil von Mikrowellenreaktionen ist, dass auch in überhitzten Flüssigkeiten gearbeitet werden kann. Bei dem sogenannten Super-Heating^[80, 81] können Lösemittel bis zu 40 K über ihren Siedepunkt hinaus erhitzt werden. Es wird vermutet, dass aufgrund des umgekehrten Temperaturgradienten bzw. der niedrigeren Temperatur an der Gefäßwand im Vergleich zum konventionellen Heizen und damit einhergehend der Abwesenheit von Siedekeimen der Siedevorgang gehemmt ist. Andere Erscheinungen, die nur bei der Verwendung der Mikrowelle und nicht unter klassischen Bedingungen auftreten, werden in der Literatur als athermische Effekte zusammengefasst. Dazu zählen gesteigerte Produktausbeuten oder Synthesen, die unter alternativen Reaktionsbedingungen nicht ablaufen.^[78] Für ein Lösemittel bzw. Material wird die Fähigkeit unter Mikrowellenbestrahlung aufzuheizen, also der Leistungsentnahme aus dem eingestrahnten Feld, mit dem Verlustfaktor $\tan \delta$ beschrieben (Gleichung 2.4). Er entspricht dem Quotienten aus dem dielektrischen Verlust ϵ'' und der Dielektrizitätskonstanten ϵ' . Der erste Ausdruck bezeichnet die Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in Wärme, der Zweite die Polarisierbarkeit der Moleküle durch das elektrische Feld.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad 2.4$$

2.3 Nanoskalige Eigenschaften

2.3.1 Besonderheiten aufgrund von Größeneffekten

Die Eigenschaften von Metallnanopartikeln unterscheiden sich stark von jenen der makroskopischen Festkörper. Systeme mit Eigenschaften, die zwischen denen von Molekülen (≈ 0.1 nm) und denen von Festkörperstrukturen ($\gg 100$ nm) liegen, werden oft als nanoskopisch oder mesoskopisch bezeichnet. Vor allem der Größeneinfluss, das heißt das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen und die Entwicklung der Zustandsdichten vom Festkörper hin zum Molekül erklären die Andersartigkeit der Nanopartikel.^[82, 83] Abbildung 2.4 zeigt beide Effekte graphisch. Links oben im Bild wird ersichtlich, dass bei Verkleinerung eines Körpers das

Verhältnis von Oberflächen- (O) zu Volumenatomen (V) stark ansteigt. Die Atome an der Oberfläche, hier am Beispiel eines Würfels, sind koordinativ nicht abgesättigt. Sie weisen eine andere Koordinationssphäre auf als die Atome im Inneren des Materials, sie befinden sich demnach in einem energetisch ungünstigeren Zustand. Aus diesem Grund bestimmen mit kleiner werdendem Partikel zunehmend die Oberflächenatome ihre Eigenschaften.^[82] Ein anschauliches Beispiel ist die katalytische Aktivität von Nanopartikeln, die mit kleiner werdendem Radius deutlich erhöht ist.^[84–86] In gleichem Maße verändert sich auch der Schmelzpunkt. Gold mit einem Partikelradius von 10 nm verhält sich nahezu wie der makroskopische Festkörper. Nimmt der Radius jedoch einige Nanometer ab, halbiert sich der Schmelzpunkt.^[39]

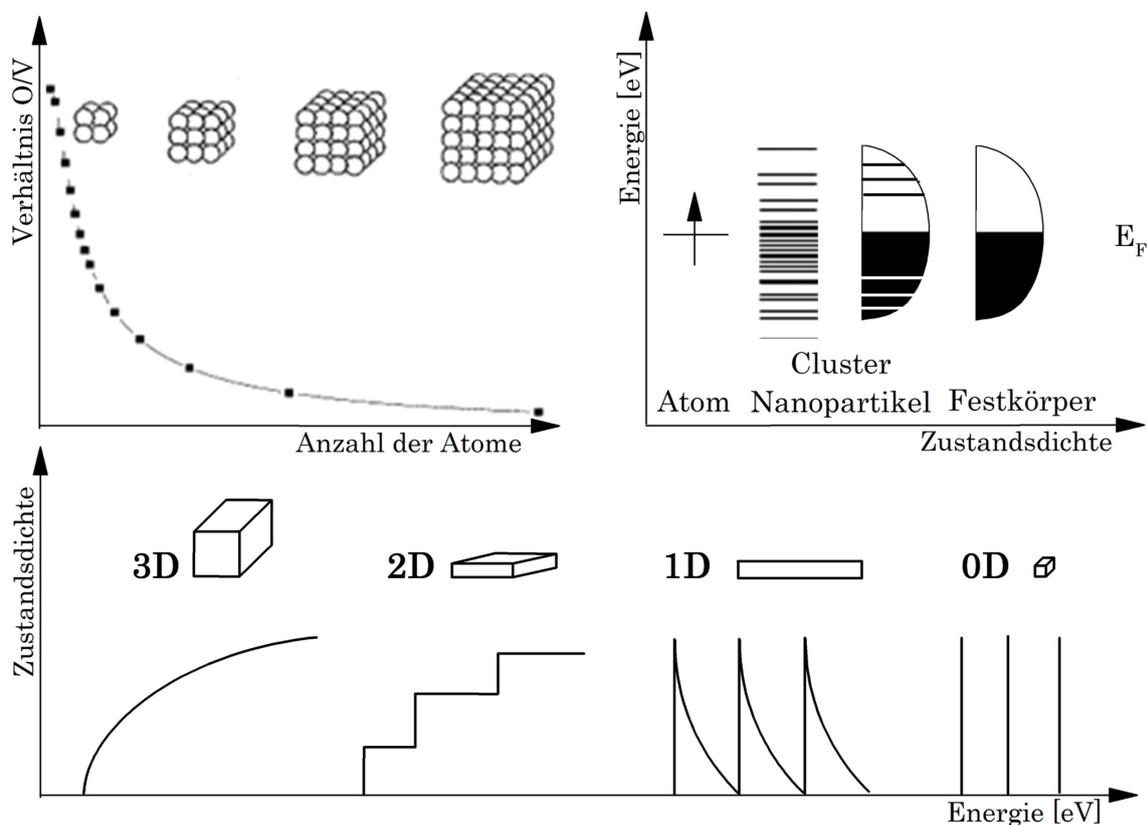


Abbildung 2.4 Links oben: Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen mit zunehmender NP-Größe, Rechts oben: Zustandsdichten vom Atom hin zum Festkörper;^[82] Unten: Idealisierte Darstellung von Zustandsdichten von Nanoobjekten in Abhängigkeit ihrer Dimensionalität.^[87]

Im Teilbild oben rechts ist zu erkennen, dass sich vom Molekül hin zum Festkörper die Molekülorbitale periodisch kombinieren. Das führt insbesondere im Zentrum der Energiebänder auf Höhe des FERMI-Niveaus E_F zu einer hohen Dichte der Zustände und entwickelt sich im Metall-Festkörper zu Leitungs- und

Valenzbändern. Wird die Dimension des Materials reduziert, verändern sich die elektronischen Zustände vom bulk-Material hin zu dünnen Schichten oder Quantendrähten (Abbildung 2.4, unten). Das hat zur Folge, dass sich die Ladungsträger lediglich in zwei bzw. einer Raumrichtung frei bewegen können. Bei der Begrenzung aller drei Dimensionen, also bei Nanopartikeln und -clustern, kommt es zur Ausbildung diskreter Energieniveaus. Dieser Sachverhalt wird häufig als Größenquantisierungseffekt bezeichnet und anhand des „Teilchen im Kasten“-Modells veranschaulicht.^[88]

Dabei wird der Ladungsträger mithilfe einer Wellenfunktion in einem potentialfreien Raum der Länge (L) zwischen zwei unendlich großen Potentialwänden charakterisiert. In diesem Potentialtopf können nur solche Teilchen existieren, für die L ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge ist. Folglich nehmen sie nur bestimmte Zustände ein und diskrete Energiewerte an (Gleichung 2.5):

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad 2.5$$

Zusammenfassend bedeutet das, je kleiner der Potentialkasten ist, L entspricht dabei der Größe des Nanopartikels, desto größer sind die Energie des Teilchens und die Abstände der Energieniveaus. Für Goldnanopartikel werden dabei zwei kritische Größenbereiche betrachtet: Bereich I umfasst Partikel der Größen 2 – 100 nm und Bereich II Partikel kleiner als 2 nm. Beide Größenbereiche werden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften in Kapitel 2.3.2 vorgestellt, da sie den verschiedenen Synthesestufen der Goldnanocluster entsprechen.

2.3.2 Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln

Die Wechselwirkung von Strahlung und Materie ist einer der fundamentalsten Prozesse der Physik. Je nach Energiegehalt der einfallenden elektromagnetischen Strahlung kann es lediglich zu Rotationsbewegungen und Schwingungen im Molekül kommen oder bei höherenergetischem Licht zu Streu- und Absorptionsprozessen. Wird die aufgenommene Energie nicht in Schwingungsenergie transformiert oder in Form von Wärme abgegeben, so werden photolumineszente Prozesse relevant. Diese Vorgänge sind stark größenabhängig. Gold in seinen verschiedenen Formen ist dafür ein anschauliches Beispiel. Der makroskopische Festkörper zeigt eine

gelblich-glänzende Farbe, während Goldkolloide in Form roter Sole vorliegen und die ultrakleinen Goldnanocluster fluoreszent sind.

Oberflächenplasmonenresonanz von Goldkolloiden

Die rote Farbe der Goldkolloide, auch mit dem Begriff der Plasmonenresonanz verbunden, ist charakteristisch für Partikel aus dem Größenbereich I. Die Farbe rührt daher, dass die Partikel als gedachte Kugeln im elektrischen Feld des eingestrahnten Lichtes eine Polarisierung erfahren. Die positiv geladenen Atomrümpfe werden dabei als starr angenommen. Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen mit den frei beweglichen Elektronen verursacht ihre kollektive Oszillation relativ zu den Atomrümpfen. Grund dafür ist die rückstellende Kraft, die durch Energiezufuhr sowie COULOMB-Abstoßung und -Anziehung entsteht. Die Schwingungen breiten sich longitudinal aus und werden als Quasiteilchen (Plasmonen) betrachtet. Diese Beschreibung gilt jedoch nur, falls der Durchmesser der Nanopartikel ($d \ll \lambda$) im Vergleich zur Wellenlänge des eingestrahnten Lichts klein ist (quasistatischer Zustand).

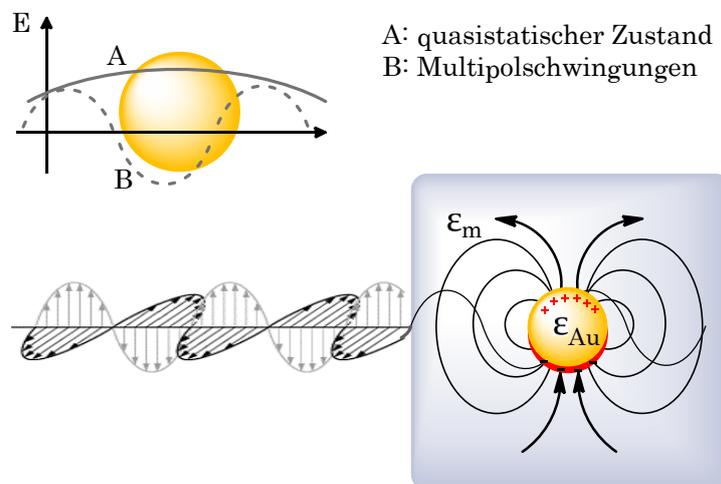


Abbildung 2.5 Anregung eines Nanopartikels in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts (oben) und das resultierende Oberflächenplasmon-Polariton (unten).

Größere Partikel können nicht mehr homogen polarisiert werden, sie schwingen nicht mehr in Phase und es kommt zur Ausbildung von Multipolen. Diese führen zur Schwächung des internen elektrischen Feldes und äußern sich in der niederenergetischen Verschiebung der Plasmonenresonanz. Ab welcher Teilchengröße die quasistatische Näherung verworfen werden muss, wird in der Literatur unterschiedlich betrachtet.^[89–91] Die erste Beschreibung der

elektrodynamischen Eigenschaften von sphärischen Partikeln geht auf MIE zurück.^[92] Er berechnete das Absorptionsmaximum der Plasmonenresonanz für Goldkolloide ($d_{\text{AuNP}} = 20 \text{ nm}$) bei $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}} = 520 \text{ nm}$. Der Extinktionsquerschnitt $\sigma_{\text{ext}}(\omega)$ lässt sich aber auch für andere neutrale, sphärische Metallnanopartikel beliebiger Größe berechnen. Im quasistatischen Fall werden die MAXWELL'schen Gleichungen unter Einbeziehung der dielektrischen Funktionen des Partikelmaterials $\varepsilon(\omega)$ und des Umgebungsmediums $\varepsilon_m(\omega)$ sowie des Partikelvolumens $V_0 = (4/3)\pi R^3$ gelöst:^[93]

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \cdot \varepsilon_m^{3/2} \cdot V_0 \cdot \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad 2.6$$

Die Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von den Parametern^[94–99] der Gleichung 2.6 sei beispielhaft für Größe und Form der Goldnanopartikel visuell verdeutlicht (Abbildung 2.6). Für sphärische Goldnanopartikel mit zunehmendem Durchmesser ist das Absorptionsmaximum rotverschoben und die Dipol-Mode verbreitert. Die Farbe des Goldsols kann von tiefrot bis blauviolett reichen. Anisotrope, also ellipsoide und stäbchenförmige, Partikel zeigen im UV/Vis-Spektrum mehrere Resonanzen.^[100, 101] Es tritt eine Bande für die transversale Oszillation auf, die unabhängig vom Größenverhältnis ist und jener für sphärische Spezies gleicht, und eine Bande für die longitudinale Oszillation bei höheren Wellenlängen. Sun et al. geben eine kleine Übersicht, wie sich die Plasmonenresonanz für verschiedene Formen ändert.^[102]

Das Umgebungsmedium ist, je nachdem wie sehr es bei der Polarisation des Partikels selbst polarisiert wird, mitentscheidend für die Lage der Absorptionsbande. Die Veränderung wird anhand der Brechungsindizes n verschiedener Lösemittel ersichtlich. Mit steigenden Werten für n reichen die Farben der Goldsole bei gleichbleibendem Durchmesser der Goldnanopartikel ($d = 16 \text{ nm}$) von orange bis violett.^[103]

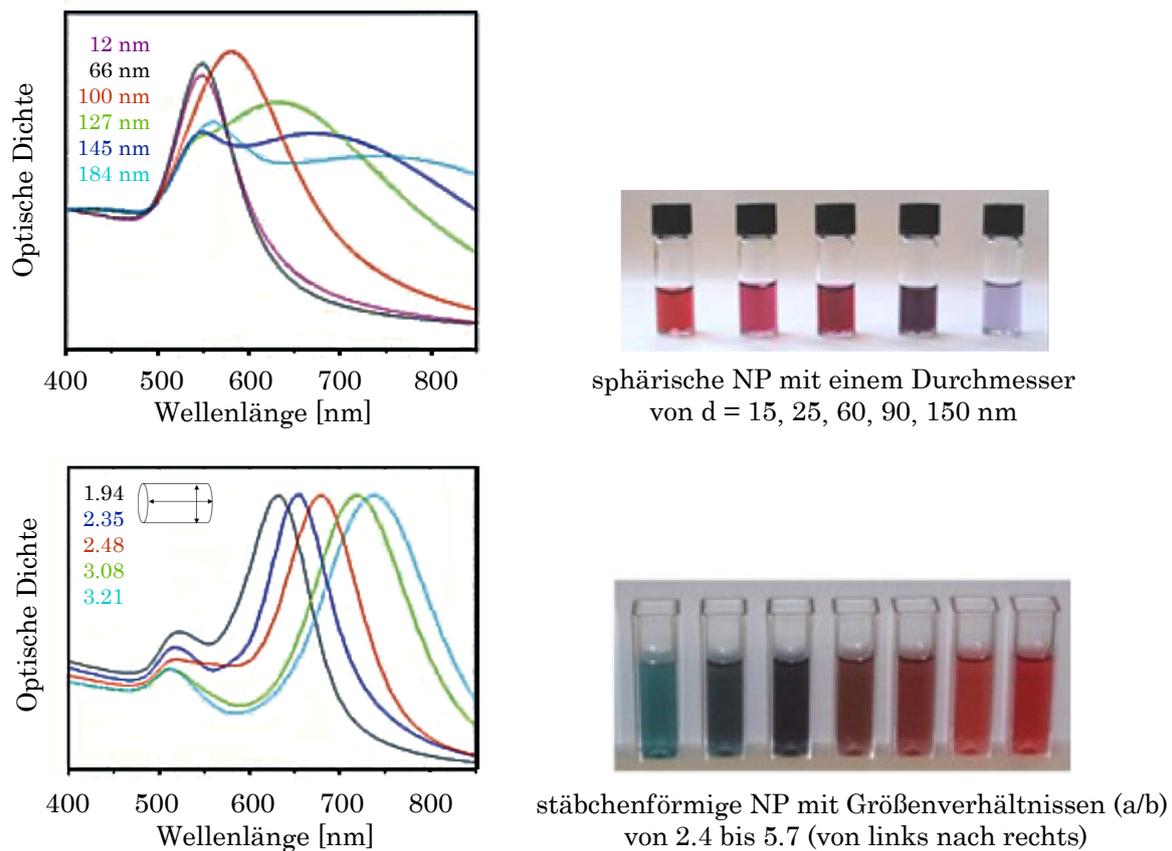


Abbildung 2.6 Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von Größe und Form der Goldkolloide. Links: UV/Vis-Spektren für sphärische und stäbchenförmige Goldkolloide,^[104] Rechts: Fotos kolloidaler Lösungen.^[105, 106]

Für immer kleiner werdende Partikel ist die dielektrische Funktion nicht mehr unabhängig von der Größe und entspricht nicht mehr der des makroskopischen Materials. Aufgrund der reduzierten freien Weglänge der Elektronen und der zusätzlichen Streuung an der Partikeloberfläche kommt es zur Dämpfung der Oberflächenplasmonenresonanz.^[91] Diese äußert sich in den UV/Vis-Spektren in der zunehmend geringeren Intensität der Absorptionsbande mit abnehmender Größe der Nanopartikel. JIN berechnete anschaulich die kritische Grenze von 1.7 nm für das Verschwinden der Plasmonenbande und das Auftreten des Quantisierungseffekts.^[107]

Fluoreszenz ultrakleiner Goldnanocluster

Die Quantisierung der Energieniveaus geht im Falle des Goldes mit der Emission von elektromagnetischer Strahlung einher. Die folgenden Beschreibungen beziehen sich ausschließlich auf das Fluoreszenzphänomen.

Das Konzept von Absorption und anschließender Emission geht auf STOKES zurück. 1852 veröffentlichte er zu diesem Thema eine umfassende Abhandlung^[108], in der er auch die Wellenlängenverschiebung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht, den STOKES-Shift, beschrieb. Neben Auswahlregeln, die bestimmen, ob ein Übergang überhaupt erlaubt ist (Spinverbot, Symmetrieverbot, Paritätsverbot), müssen drei Bedingungen erfüllt sein, damit es zur Lichtabsorption kommt: die EINSTEIN'sche Resonanzbedingung, die besagt, dass Absorptions- und Emissionsprozesse nur gequantelt stattfinden können; der Betrag des Übergangmomentes zwischen den Wellenfunktionen der beteiligten Energiezustände muss verschieden von Null und der Zustand, aus dem die Anregung stattfinden soll, muss besetzt sein.^[109] Sind diese Bedingungen erfüllt, werden Valenzelektronen vom Grundzustand S_0 in einen angeregten Schwingungszustand der möglichen elektronischen Zustände S_n gehoben. Aufgrund von Schwingungsrelaxationen gelangen sie strahlungslos in den S_1 -Zustand und von hier durch thermische Equilibrierung in den Grundzustand des angeregten Moleküls (Internal Conversion). Kann aufgrund der Molekülstruktur die Energiedifferenz nicht auf gleiche Weise abgegeben werden, um in einen angeregten Schwingungszustand des Grundzustands S_0 zu gelangen, so kommt es entsprechend dem FRANCK-CONDON-Prinzip zu einem vertikalen elektronischen Übergang unter Emission von Licht. Dem Prinzip liegt die Überlegung zugrunde, dass Licht, welches die Elektronen anregt, schneller schwingt, als die Atomkerne folgen können und ihre Positionen nahezu unverändert bleiben (BORN-OPPENHEIMER-Näherung). Unter dieser Prämisse sind die Elektronenübergänge am wahrscheinlichsten, bei denen sich die Kernabstände nicht ändern und die mit der höchsten Intensität einhergehen. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist demzufolge hoch, sofern die Wellenfunktionen der involvierten Zustände am gleichen Ort ein Maximum haben. Die beschriebenen photophysikalischen Prozesse können gut anhand des JABŁOŃSKI-Schemas^[110] verstanden werden (Abbildung 2.7).

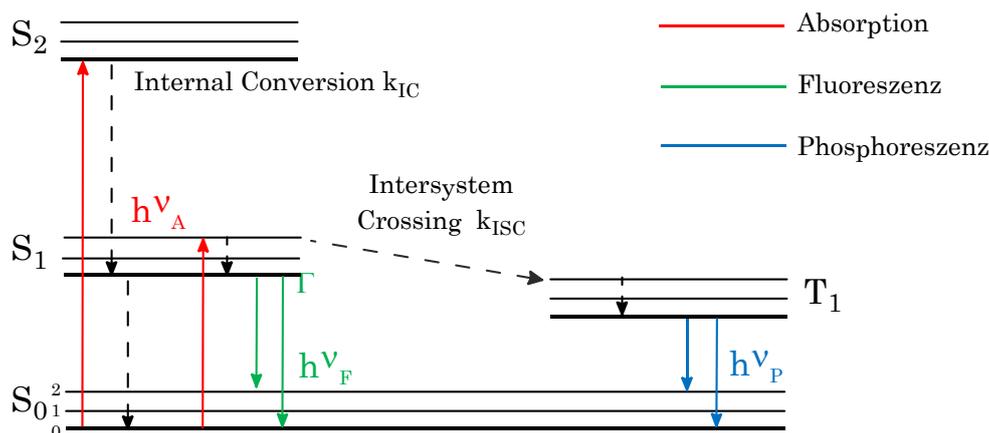


Abbildung 2.7 Jablonski-Schema: Absorptions- und Emissionsprozesse sind mit durchgezogenen, strahlungslose Prozesse mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet.

Bei Vergleich von Emissions- und Absorptionsspektren ist das Emissionsmaximum in Bezug auf die Anregungswellenlänge immer zu niedrigeren Energien verschoben. Dieser Energieverlust lässt sich aufgrund der beschriebenen strahlungslosen Desaktivierungsprozesse erklären. Auch können unter anderem Lösemittelleffekte und Energietransferprozesse (sensibilisierte Fluoreszenz, Förster-Resonanzenergietransfer, Excimeren-Bildung) den STOKES-Shift beeinflussen. Ein zusätzliches Merkmal von Fluoreszenzspektren ist die Unabhängigkeit der Lage des Emissionsmaximums von der Anregungswellenlänge (KASHA-Regel).^[111] Aufgrund der schnellen Desaktivierung ($10^{-11} - 10^{-14}$ s) findet bis auf wenige Ausnahmen die Fluoreszenz immer aus dem Grundzustand von S_1 statt. Für ein Molekül mit zwei Absorptionsbanden, bspw. Anregung in S_1 und S_2 , resultiert aufgrund der schnellen Relaxation für $S_{2 \rightarrow 1}$ demnach nur ein Emissionsmaximum. Auch leitet sich von dieser Regel die Spiegelbildlichkeit der Fluoreszenzemissions- zu den entsprechenden Absorptionsspektren ab. Ursache dafür ist, dass identische elektronische Übergänge $S_{0 \rightarrow 1, v=0}$ und $S_{1 \rightarrow 0, v=0}$ nacheinander erfolgen und sich die involvierten Schwingungszustände sehr ähnlich sind.^[112]

2.4 Fluoreszenzspektroskopie

Mit heutigen Möglichkeiten erreicht die Fluoreszenzspektroskopie eine bis zu drei Größenordnungen höhere Empfindlichkeit und Selektivität gegenüber der

Absorptionsmessung. Für die Fluoreszenzuntersuchungen dieser Arbeit wird ein klassisches Fluoreszenzspektrometer verwendet, dessen Aufbau sich seit den 1950er Jahren, seit der Entwicklung intensiverer Anregungsquellen und empfindlicherer Detektoren, nicht grundlegend verändert hat.^[113] Das Spektrometer besitzt eine Xenonlampe als Lichtquelle. Das von ihr emittierte Licht passiert einen Anregungsmonochromator und trifft auf einen Strahlteiler, der einen festen Anteil des Lichtstrahls zum Referenzphotomultiplier reflektiert. Der andere Teil des Lichtstrahls fällt auf die Probe und regt diese an. Die entsprechende Fluoreszenz wird senkrecht zur Anregung gemessen und das emittierte Licht wird durch den Emissionsmonochromator hin zum Photomultiplier geführt.^[114]

Dabei gibt es zwei verschiedene Messmodi. Bei der ersten Variante wird die Anregungswellenlänge (λ_{EX}) konstant gehalten und die Intensität der verschiedenen Emissionswellenlängen (λ_{EM}) gemessen oder umgekehrt. Bei der zweiten Variante wird die Fluoreszenz für jede mögliche $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}$ -Kombination detektiert, so dass ein 2D- bzw. 3D-Spektrum entsteht. Die Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums mit dem skizzierten Ablauf führt zu einem sogenannten technischen Spektrum, welches jedoch durch apparativ bedingte Effekte beeinträchtigt ist. Um ein ideales Fluoreszenzspektrum zu erhalten, müsste, um nur ein Beispiel anzuführen, die Lampe bei jeder Wellenlänge ihres möglichen Spektrums eine konstante Photonenzahl aussenden, die dann auch mit gleicher Effizienz den Monochromator passiert. In Wahrheit ist aber die Lichtintensität der Lampe gleichermaßen eine Funktion der Wellenlänge wie die Leistung des Monochromators. Aus diesem Grund werden im Folgenden kurz die Besonderheiten der einzelnen Bauteile des Spektrometers sowie die Notwendigkeit einer Spektrenkorrektur beschrieben.^[115]

2.4.1 Spektrometeraufbau und Spektrenkorrektur

Lichtquelle

Die am häufigsten verwendete Lichtquelle in Fluoreszenzspektrometern ist eine Xenonlampe, da sie über das gesamte Wellenlängenspektrum des ultravioletten und sichtbaren Bereichs hohe Intensitäten aufweist. Lediglich unter 280 nm und über 700 nm nimmt die Intensität stark ab. Die Lampe wird bei mehreren Ampere und einer stabilisierten Spannung verwendet. Dennoch kommt es zu

wellenlängenabhängigen Intensitätsfluktuationen. Mithilfe der Spektrenkorrektur werden sie eliminiert, da sonst scharfe Signale das Messsignal überlagern und verfälschen. Xenonlampen haben Lebensdauern von bis zu 2000 h. Da sich jedoch mit der Zeit ihre Strahlungscharakteristik verändert, muss diese kontinuierlich überprüft werden.

Monochromator

Mithilfe von Beugungsgitter-Monochromatoren werden im Fluoreszenzspektrometer aus polychromatischem Licht Anteile einer bestimmten Wellenlänge herausgefiltert. Die Intensität des vom Monochromator durchgelassenen Lichts ist ungefähr proportional zum Quadrat der Spaltbreite. Das bedeutet, dass mit zunehmender Spaltbreite das Fluoreszenzsignal stärker wird, damit aber auch ein geringeres Signal-Rausch-Verhältnis einhergeht. Ein weiterer wichtiger Punkt, der während der Messungen beachtet werden muss, ist Licht höherer Ordnungen, welches durch Beugung an den Gitter-Monochromatoren auftritt. Um diese zu reduzieren, werden häufig optische Kantenfilter eingesetzt. Es kann jedoch auch darauf verzichtet werden, wenn das Streulicht höherer Ordnung nicht von der Probe absorbiert wird. Da Letzteres für die Proben dieser Arbeit zutrifft, wird von einem solchen Filter bei den Messungen abgesehen.

Photomultiplier

Der Photomultiplier dient dazu, kleine detektierte Signale einzelner Photonen zu verstärken (Faktor 10^6 – 10^8). Beim Auftreffen der Photonen auf die Photokathode werden, als äußerer Photoelektrischer Effekt bekannt, Sekundärelektronen aus der Oberfläche geschlagen. Die Photoelektronen werden im elektrischen Feld beschleunigt und schlagen weitere Sekundärelektronen aus nachgeschalteten Elektroden, den Dynoden. Die Anzahl der Photoelektronen, die am Ende auf die Anode treffen und zur Masse abfließen, steigt deshalb exponentiell an. Bedingt durch die verrichtete positive Verschiebungsarbeit im elektrischen Feld kommt es zu einem Spannungsabfall. Diese Spannung dient als Ausgangssignal. Wird die Spannung erhöht, ist das Fluoreszenzsignal infolge der höheren Anzahl an erzeugten Photoelektronen auch verstärkt, zeitgleich wird das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter.

Spektrenkorrektur und -normierung

Aufgrund der Eigenschaften der Bauteile des Spektrometers ist ersichtlich, dass zum Vergleich der Spektren mit denen literaturbekannter Ergebnisse die spektrale Charakteristik korrigiert werden muss. Für die Anregungsspektren betrifft das insbesondere die Artefakte der Lichtquelle, sowie die Abhängigkeit von der Bestrahlungsleistung. Im Fluoreszenzspektrum verzerren vor allem das wellenlängenabhängige Reflexionsvermögen der optischen Bauteile und die Empfindlichkeit des Detektors das Probenspektrum. Für die Spektrenkorrektur werden Quantenzähler und Lampen mit bekannter Wellenlängencharakteristik eingesetzt, um Sensitivitäts- bzw. Korrekturfaktoren zu bestimmen. Im Rahmen der Kalibrierung wird zur Erhaltung absoluter Spektren das Messsignal durch diese Faktoren dividiert. Die genaue Vorgehensweise der Spektrenkorrektur für das Spektrometer F-2700 wird im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.2) erklärt. Die korrigierten Spektren sind anschließend mit anderen literaturbekannten Spektren hinsichtlich der Bandenlagen vergleichbar. Um darüber hinausgehende Vergleiche zu ziehen, müssen die Spektren normiert werden, da die Fluoreszenz keine quantitative Größe darstellt und die Spektrometer der verschiedenen Hersteller andere Skalen aufweisen. Problematisch ist, dass es verschiedene Normungsverfahren gibt.^[116] Vorwiegend sind deren Ergebnisse nicht ineinander zu überführen. Zum Teil bestehen auch keine detaillierten Beschreibungen darüber, wie die Normierung durchgeführt wird. Durchzusetzen scheint sich die Normierung, bei der der maximale Fluoreszenzintensitätswert einer Matrix ermittelt und auf eins gesetzt wird. Alle anderen Messungen werden dementsprechend mit dem daraus resultierenden Normierungsfaktor multipliziert, sodass die Intensitätsverhältnisse erhalten bleiben.

2.4.2 Grundlagen der Messtechnik

Zu Beginn der Untersuchung einer fluoreszenten Substanz wird für die Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums deren optimale Anregungswellenlänge ermittelt. Eine erste Möglichkeit besteht darin, ein UV/Vis-Spektrum der Verbindung aufzunehmen und mit dem Absorptionsmaximum anzuregen. Sind sowohl Anregungs- als auch Emissionswellenlänge unbekannt, bieten sich auch 2D- bzw. 3D-Spektren an. Es wird die $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}$ -Kombination mit der größten

Fluoreszenzintensität ermittelt. Als dritte Möglichkeit kann bei einem festen λ_{EM} -Wert ein Anregungsspektrum gemessen werden, wenn der ungefähre Emissionsbereich bekannt ist. Bei der Aufnahme der Emissionsspektren von Lösungen ist dabei insbesondere auf deren Konzentration zu achten.^[117] Das Maß für die Konzentration ist die Abschwächung einfallender Strahlung nach Durchqueren einer Probe. Die Extinktion oder auch die Optische Dichte wird durch das LAMBERT-BEER'sche-Gesetz (2.7) beschrieben:

$$OD = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad 2.7$$

Links in Abbildung 2.8 ist die Intensität der Fluoreszenz als Funktion der Optischen Dichte dargestellt (blaue Kurve). Wird eine Probe mit konstanter Lichtintensität bestrahlt, nimmt die Fluoreszenzintensität zunächst mit steigender Konzentration zu, erreicht dann aber ein Maximum und fällt wieder ab. Lediglich in einem kleinen Bereich ($OD \approx 0.05 - 0.1$) verhalten sich Konzentration und Fluoreszenzintensität linear. Bei Nichtbeachtung dieses Messbereiches können Fluoreszenzmessungen durch Konzentrationseffekte verfälscht werden. Es wird vom Prä- bzw. primären Filtereffekt gesprochen, wenn nur ein geringer Teil der einfallenden Strahlung absorbiert wird und einen kleinen Bereich der Probe angeregen kann (Abbildung 2.8, rechts). Der sekundäre Filtereffekt, auch Post-Filtereffekt genannt, tritt auf, wenn Anteile des Lumineszenzlichts von der Probe absorbiert und erneut emittiert werden.^[118]

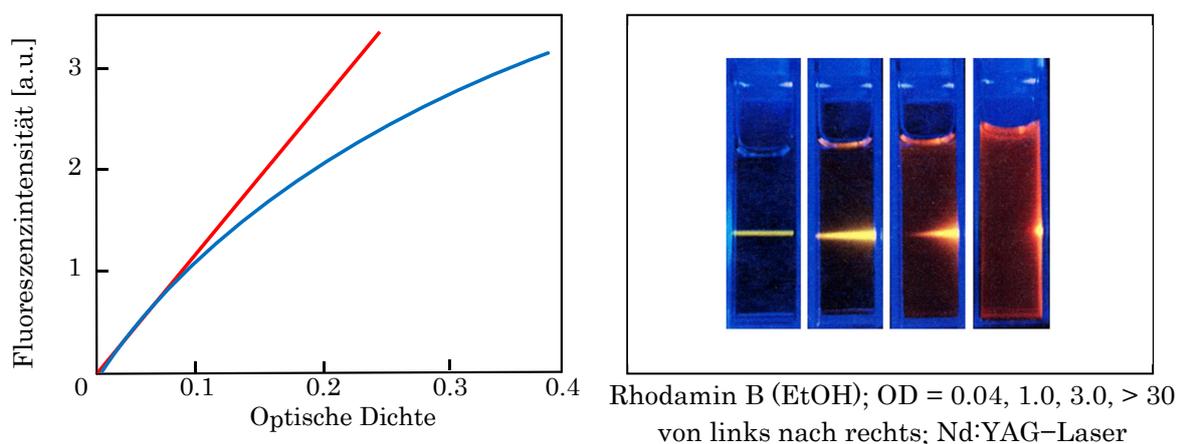


Abbildung 2.8 Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Optischen Dichte. Links: Chininsulfat in 0.1 M H_2SO_4 ^[115]; Rechts: Rhodamin B in Ethanol, Anregung mittels Nd:YAG-Laser.^[119]

Im Spektrum äußern sich die geschilderten Phänomene in rotverschobenen Emissionsbanden. Um derartige Fehler zu vermeiden, werden mathematische Korrekturverfahren^[120, 121] angewandt oder es werden hoch verdünnte Proben untersucht.

Ist die Anregungswellenlänge bekannt, existieren verschiedene Messanordnungen um ein Emissionsspektrum aufzunehmen. Standardmäßig wird eine rechtwinklige Anordnung verwendet, um Streueffekte an Lösung und Zellwänden zu minimieren. Hierbei wird der Anregungsmonochromator so eingestellt, dass sich Anregungs- und Emissionslichtstrahl im 90°-Winkel treffen und die Fluoreszenz im Zentrum der Küvette gemessen wird. Für kleine Probenmengen eignen sich off-center-Messungen unter Verwendung von Küvetten mit Kantenlängen kleiner als 1 cm. Messungen von optisch dichten Lösungen oder Feststoffen erfolgen in der front-face-Anordnung. Hierbei wird der Schnittpunkt des Lichts auf die Probenoberfläche projiziert und in diesem Punkt die Fluoreszenzintensität ermittelt. Als weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Emissionsmaximums hat sich in den letzten Jahren die Untersuchung mithilfe einer sogenannten Ulbrichtkugel sowohl für Messungen an Lösungen^[122] als auch von Feststoffen etabliert.^[123, 124] Bei der Ulbrichtkugel handelt es sich um ein kugelförmiges, hohles Bauelement der Optik, welches mit einer hochreflektierenden Schicht ausgekleidet ist. Früher verwendete man dafür Zinkoxid, heute besteht die Basis der Beschichtung hauptsächlich aus Bariumsulfat (Spectrafect®, Duraflect®) oder gesintertem Polytetrafluorethylen (Spectralon®). Aufgrund des LAMBERT'schen Reflexionsvermögens gewährleistet das Material isotrope Lichtverteilung innerhalb der Kugel. Bei der Messung tritt das Anregungslicht durch eine Öffnung auf die Probe, woraufhin das emittierte Licht mehrfach in der Kugel reflektiert und zum Detektor ausgekoppelt wird. Ein Vorteil dieser Methode ist der Querschnitt über die strahlende Probenoberfläche, sodass Schwankungen herausgemittelt werden. Weiterhin hat die Methode den Vorteil, dass die Quantenausbeuten der untersuchten Proben ermittelt werden können.^[115] Diesen Gesichtspunkt der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung behandelt Abschnitt 2.4.3.

2.4.3 Methoden zur Quantenausbeutebestimmung

Fluoreszente Verbindungen werden vorrangig mithilfe zweier Kennzahlen charakterisiert, der Fluoreszenzquantenausbeute (QY) und der Fluoreszenzlebensdauer (τ). Ausgangspunkt für die Bestimmung beider Kennzahlen ist die Annahme, dass es für eine Verbindung im angeregten Zustand zwei Zerfallswege gibt. Zum einen finden die strahlende Rekombination (Γ) und zum anderen der nichtstrahlende Zerfall (k_{nr}) statt. k_{nr} setzt sich aus den Zeitkonstanten für die innere Umwandlung (k_{IC}) und den Interkombinationsübergang (k_{ISC}) zusammen. Die Fluoreszenzlebensdauer ist der reziproke Wert der Summe der Zeitkonstanten und beschreibt die mittlere Zeit, die die Verbindung im angeregten Zustand verbleibt, bevor sie unter Photonenemission in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt (Gleichung 2.8).^[112] Da sie im Rahmen dieser Arbeit für die erhaltenen Verbindungen nicht bestimmt wird, sei auf die weiterführende Literatur^[125] verwiesen.

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad 2.8$$

$$QY = \Gamma \cdot \tau = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{IC} + k_{ISC}} \quad 2.9$$

Die Quantenausbeute ist definiert als das Verhältnis der beobachteten zur strahlenden Lebensdauer oder, anders ausgedrückt, der Anzahl der emittierten zu den absorbierten Photonen (Gleichung 2.9). Sie ist ein Maß für die Fähigkeit einer untersuchten Substanz die aufgenommene Energie wieder in Form von Licht abzugeben. Die erste zuverlässige Methode, um Quantenausbeuten von Lösungen zu bestimmen, geht auf WAWILOW zurück.^[126] Er verwendete einen Streuer aus Magnesiumoxid mit QY = 1 und verglich die Intensität des gestreuten Lichts der Probe visuell. Einige Verbesserungen erzielten BOWEN^[127] durch die Einführung eines Quantenzählers und FÖRSTER^[128] mit der Korrektur für die Brechungsindizes. Weitere wesentliche Beiträge für die Entwicklung der Fluoreszenzspektroskopie leisteten MELHUISE^[129, 130] mit der Einführung des heute noch verwendeten Rhodamin B-Quantenzählers und WEBER und TEALE^[131], die mit Einsatz eines Streuers, einer optisch dünnen Glykogen-Lösung, die Genauigkeit der Methode wesentlich erhöhten. Grundsätzlich unterscheiden sich die Methoden zur Quantenausbeutebestimmung dadurch, ob das Fluoreszenzlicht oder die frei

werdende Wärme bei der strahlungslosen Desaktivierung detektiert werden. Zu den thermischen Methoden gehören die Kalorimetrie^[132], die photoakustische Spektroskopie^[133] und die Thermal-Blooming-Methode^[134]. Die Intensität der Fluoreszenz kann sowohl über absolute als auch über relative optische Methoden bestimmt werden. Zur ersten Kategorie zählen die bereits erwähnten Methoden nach WAWILOW und WEBER/TEALE sowie die Aktinometrie^[135]. Einen guten Überblick über die verschiedenen Verfahren und notwendigen Korrekturen geben die Arbeiten von CROSBY und DEMAS.^[136, 137] Im Folgenden werden die bekannteste optische Relativmethode, die Optical-Dilute-Methode nach PARKER und REES^[138], und die Ulbrichtkugelmethode vorgestellt, da sie im Folgenden für die Auswertung der Ergebnisse verwendet werden.

Bei der Methode nach PARKER und REES wird die Fluoreszenzquantenausbeute einer Probe (ϕ_P) relativ zu einem Standard mit bekannter Quantenausbeute (ϕ_R) bestimmt.^[139] Der Standard (R) sollte vor allem im gleichen Spektralbereich absorbieren und fluoreszieren wie die Probe (P). Weiterhin sollte er photochemisch stabil und seine Quantenausbeute wellenlängenunabhängig sein. Nach Wahl der Referenz werden Absorptionsspektren der hoch verdünnten Probe als auch des Standards aufgenommen. Die Anregungswellenlänge für die Fluoreszenzuntersuchungen wird möglichst aus einem Plateau-Bereich der Absorptionsspektren ausgewählt. Dabei müssen die Anregungswellenlängen λ_{EX} für Referenz und Probe nicht zwingend übereinstimmen, sie sind dann jedoch in der Berechnung zu berücksichtigen.^[140] Nach diesem Schritt werden Fluoreszenzemissionsspektren von der Referenz als auch der Probe aufgenommen und die Integrale der Banden $F_{P,R}$ bestimmt. In einem letzten Schritt wird mithilfe der ermittelten Werte, dem Photonenfluss der Anregungswellenlänge $I_{P,R}$, den Brechungsindizes der Lösemittel $n_{P,R}$ und der Anzahl der absorbierten Photonen $A_{P,R}$, die Quantenausbeute berechnet:

$$\phi_P = \phi_R \cdot \frac{F_P}{F_R} \cdot \frac{I_R(\lambda_{EX,R})}{I_P(\lambda_{EX,P})} \cdot \frac{A_R(\lambda_{EX,R})}{A_P(\lambda_{EX,P})} \cdot \left(\frac{n_P}{n_R}\right)^2 \quad 2.10$$

Bei Pulvern oder dünnen Filmen erschweren anisotrope und morphologische Effekte die Messungen mittels Relativmethode. Aufgrund der Abhängigkeit der Probengestalt vom Herstellungsprozess kann sich je nach Messwinkel die Emission ändern. Aus diesem Grund kann ein geeigneter Standard nur schwer gefunden

werden und die Verwendung einer Ulbrichtkugel ist zu bevorzugen. Grundsätzlich erfolgt die Messung in drei Schritten (Abbildung 2.9). Nach der Bestimmung der Korrekturfaktoren für die Ulbrichtkugel $f(\lambda)$ (Abschnitt 5.2.2) wird mithilfe eines hochreflektierenden Materials (Spectralon®, Aluminiumoxid) ein Referenz-Anregungsspektrum gemessen. Es ist auch möglich ein anderes Material zu verwenden, wenn die Probe bspw. in eine Matrix inkorporiert ist und deren probenspezifische Effekte aus dem Probenspektrum eliminiert werden sollen. Im Anschluss wird für die Probe ein Emissionsspektrum aufgenommen.

Die Berechnung der Quantenausbeute erfolgt anhand der korrigierten Spektren durch Integration der entsprechenden Banden (A – D). Hierbei ist B nur für den Fall eingezeichnet, dass auch die Referenz eine Emissionsbande aufweist. Es können sowohl die interne (Φ_P^{int}), als auch die externe Produktquantenausbeute (Φ_P^{ext}) berechnet werden. Der Unterschied besteht darin, dass die interne Quantenausbeute nur die absorbierten und nicht die eingestrahnten Photonen einbezieht und demnach Reabsorptionseffekte berücksichtigt werden. Wird ein Teil des Anregungslichts von der Probe reflektiert, kann es erneut auf die Probe treffen und die Elektronen anregen. Diese indirekte Anregung kann das Ergebnis verfälschen. Daher werden die erhaltenen Werte für Φ_{dir} um den Wert für Φ_{indir} korrigiert. Die Probe wird dafür wie in Abbildung 2.9 (Mitte) vermessen und gemäß Gleichung 2.11 die entsprechende Gesamtquantenausbeute (Φ_{Ges}) berechnet.

$$\phi_{\text{Ges}} = \phi_{\text{dir}} - (1 - A_{\text{dir}}) \phi_{\text{indir}} \quad 2.11$$

A_{dir} beschreibt hierbei die Absorption in direkter Messposition. Ein detaillierter Berechnungsweg findet sich in Kapitel 5.2.2.

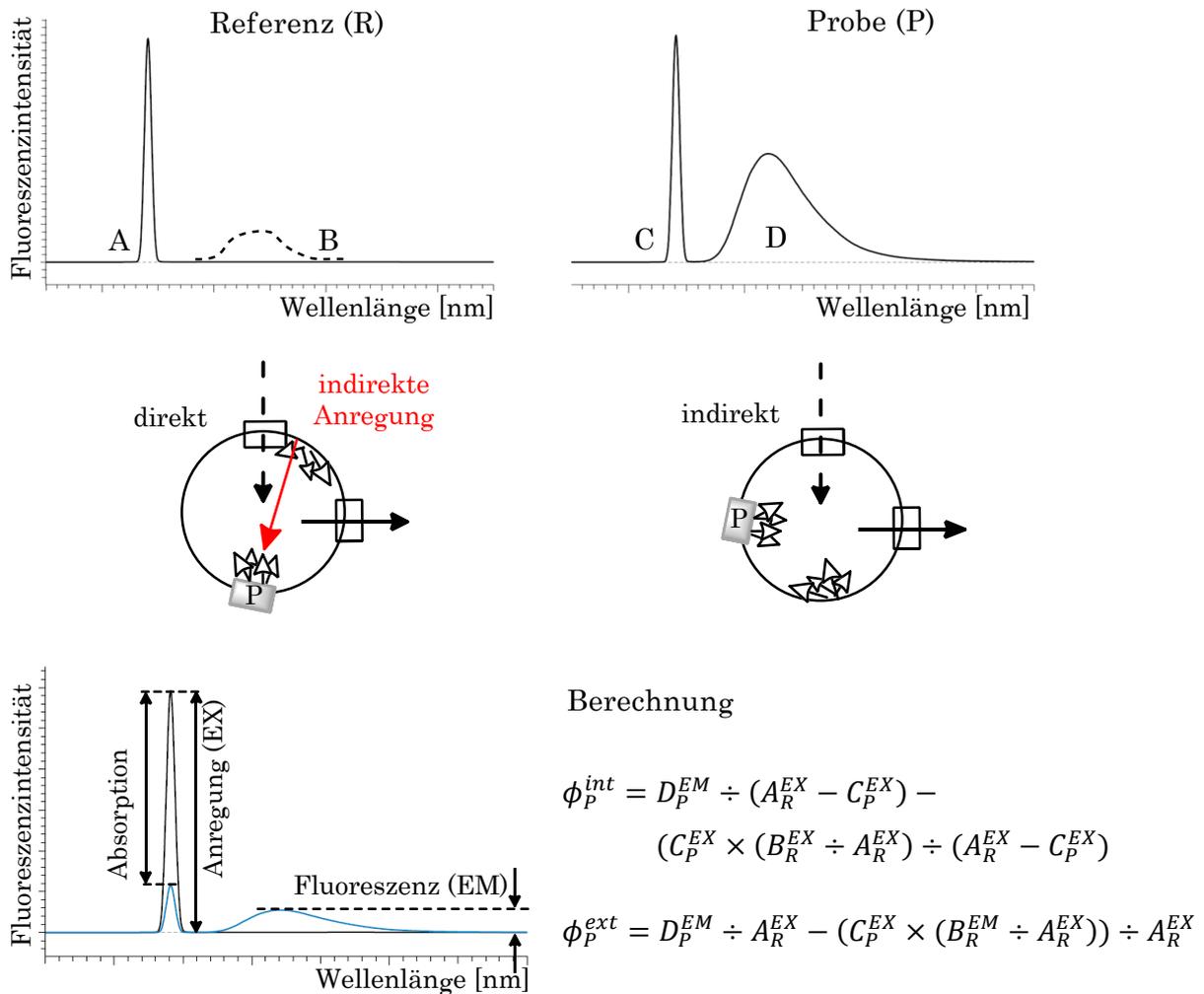


Abbildung 2.9 Schema der Quantenausbeutebestimmung. Oben: exemplarisches Referenz- und Probenspektrum; Mitte: Probenposition (P) in der Ulbrichtkugel für die Korrektur der indirekten Anregung; Unten: Berechnung der internen und externen Quantenausbeute.

2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Der Wirkungsquerschnitt für höherenergetische Strahlung (500 eV – 500 keV) ist größer als bei den beschriebenen Vorgängen in Kapitel 2.3.2. Durchdringt monochromatische Röntgenstrahlung Materie, passiert sie den durchstrahlten Körper nicht verlustfrei und es entstehen Sekundärteilchen. In diesem Energiebereich wird die Gesamtabschwächung der Strahlung hauptsächlich durch kohärente (RAYLEIGH-Streuung) und inkohärente Streuung (COMPTON-Streuung) sowie durch Photoabsorption verursacht. Da bei üblichen Röntgenabsorptionsexperimenten die Photoabsorption mehrere Größenordnungen

über denen von Streuprozessen liegt, werden diese im Weiteren vernachlässigt. Die Schwächung der Primärstrahlung I_0 bei der Propagation durch Materie der Schichtdicke d wird durch das LAMBERT-BEER'sche-Gesetz (Gleichung 2.12) beschrieben. Dabei ist μ der lineare Absorptionskoeffizient, der abhängig von der Dichte ρ des Materials und seiner relativen Atommasse A ist (Gleichung 2.13). μ ist proportional zu $Z^4 E^{-3}$ (Z = Ordnungszahl, E = eingestrahlte Photonenenergie).^[141, 142]

$$I(d) = I_0 \times e^{-\mu d} \quad 2.12$$

$$\mu(E) = \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad 2.13$$

Die Wahrscheinlichkeit der Photoabsorption sinkt als Funktion der Photonenenergie $\mu(E)$ stetig. Bei Überschreiten bestimmter Energiewerte steigt sie jedoch stufenartig an und nimmt zu höheren Energien wieder kontinuierlich ab. Diese Energiesprünge werden als Absorptionskanten bezeichnet. Ihre Bezeichnung setzt sich konventionsgemäß aus dem Ursprungsniveau der angeregten Elektronen entsprechend der Schale (K, L, M...) und bei Vorhandensein von Drehimpulsunter-niveaus, der entsprechenden Nebenquantenzahl (I, II, III...) zusammen. So bezeichnet beispielsweise L_3 oder L_{III} den Zustand der $2p_{3/2}$ -Elektronen. Die $\mu(E)$ -Werte von Gold sind der Literatur^[143] entnommen und in Abbildung 2.10 gezeigt.

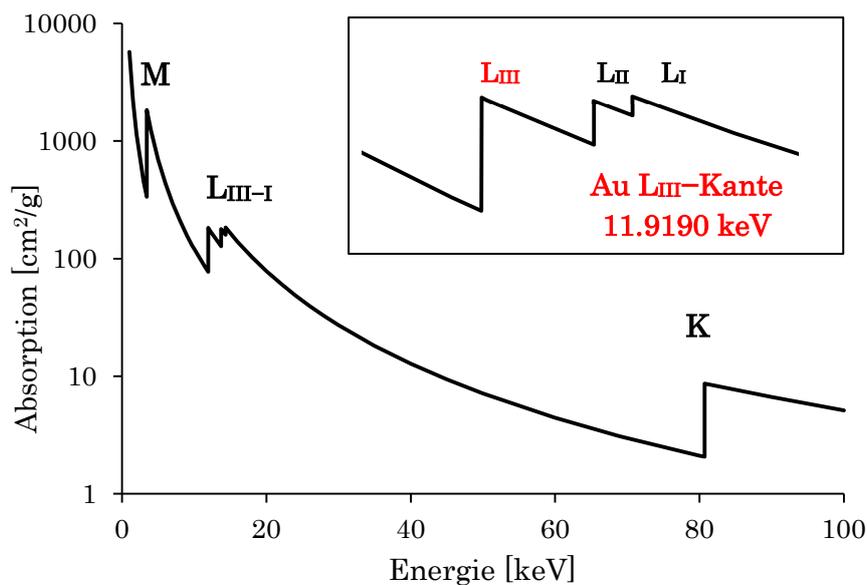


Abbildung 2.10 Darstellung der Absorptionskanten von Gold. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit werden an der AuL_{III} -Kante durchgeführt.

Die Vorgänge, die an der Absorptionskante stattfinden, sind in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt. Bei Absorption von Röntgenstrahlen mit der Energie (E) größer als der Bindungsenergie des kernnahen Elektrons (E_0) entstehen ein unbesetzter Zustand und ein Photoelektron mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = E - E_0$. Innerhalb von Femtosekunden zerfällt dieser Zustand unter Konkurrenz zweier Prozesse (Abbildung 2.12): Der erste mögliche Zerfallsweg entspricht der Röntgenfluoreszenz. Hierbei wird das Loch in der Elektronenhülle durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, bspw. von einem Elektron der M- oder L-Schale. Beim Zurückfallen auf die K-Schale wird charakteristische niederenergetische Fluoreszenzstrahlung frei (K_{α} - oder K_{β} -Strahlung im Beispiel). Der zweite Zerfallsweg kommt dem AUGER-Effekt gleich. Dabei fällt ein Elektron aus einem höheren Niveau zurück und ein zweites Elektron, das AUGER-Elektron, wird in das Kontinuum emittiert.^[144]

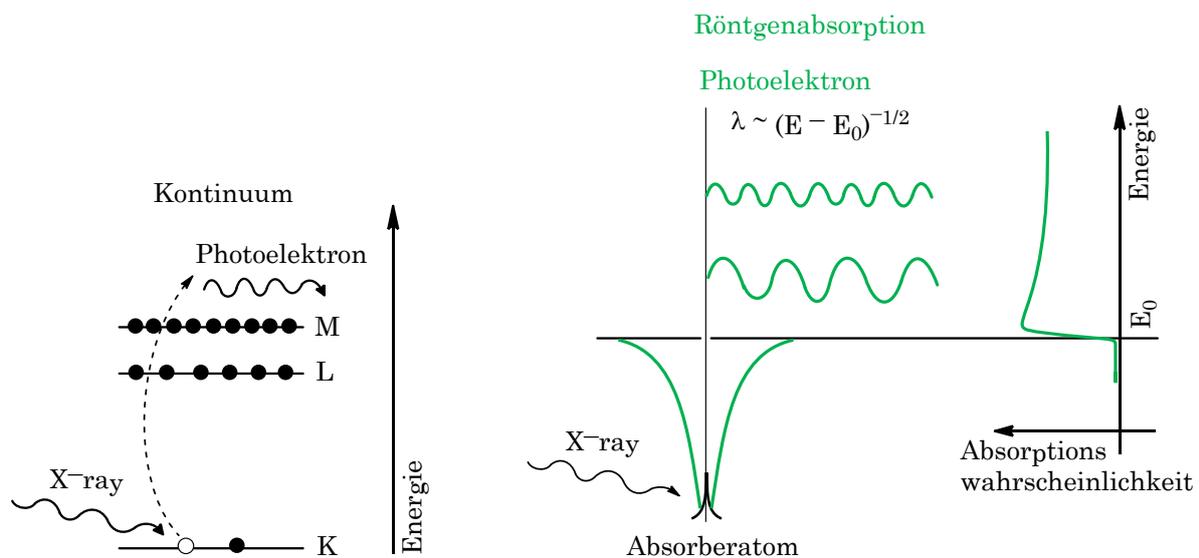


Abbildung 2.11 Links: Der Photoelektrische Effekt bei der Absorption der Röntgenstrahlung. Rechts: Das erzeugte Photoelektron bewegt sich als Welle mit $\lambda \sim (E - E_0)^{-1/2}$.

Bei diesen Prozessen sind nicht alle Übergänge erlaubt. Unter Vernachlässigung des Elektronenspins und der Wechselwirkung der Elektronen untereinander ergeben sich die Dipolauswahlregeln mit der Nebenquantenzahl $\Delta l = \pm 1$ und der Magnetquantenzahl $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Da die Abnahme des Drehimpulses im Vergleich zu der Zunahme jedoch unwahrscheinlich ist, wird sie vernachlässigt. Auch die Übergangswahrscheinlichkeiten für magnetische und Quadrupolübergänge sind um mehrere Größenordnungen kleiner, sodass an der L_{III} -Kante hauptsächlich

Übergänge aus Anfangszuständen mit p-Charakter in Endzustände mit d-Charakter stattfinden ($2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$).^[145]

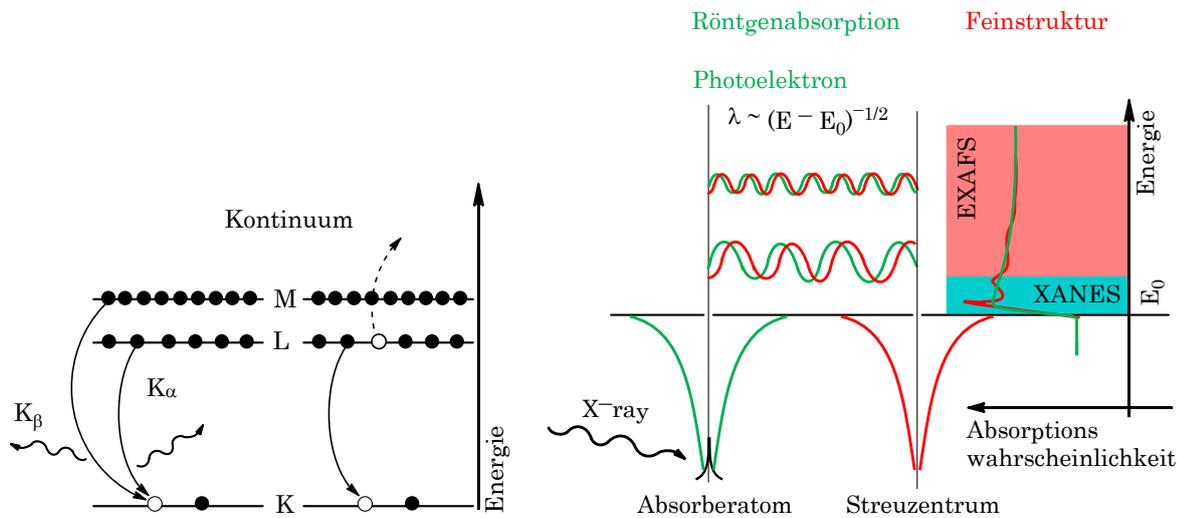


Abbildung 2.12 Linkes Bild: Zerfallswegen nach Photoabsorption. Röntgenfluoreszenz (links), AUGER-Effekt (rechts); Rechtes Bild: Entstehung der Feinstruktur aufgrund von Streuung des emittierten Photoelektrons an Nachbaratomen.

Um $\mu(E)$ zu bestimmen, wird die Energie der Röntgenstrahlung im Bereich der Ionisierungsenergie des zu untersuchenden Elementes variiert. Bei Auftragung dieser Energie gegen den Absorptionskoeffizienten ergibt sich das elementspezifische Röntgenabsorptionsspektrum. Bei genauerer Betrachtung der Absorptionskante zeigt diese eine Feinstruktur in Form einer oszillatorischen Modulation. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (**X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy) befasst sich mit der Untersuchung der Absorptionskante und der Aufklärung ihrer Feinstruktur. Die Ursache und der Informationsgehalt werden im folgenden Abschnitt erläutert.

2.5.1 XANES und EXAFS

In einem Röntgenabsorptionsspektrum werden, basierend auf der unterschiedlichen Bedeutung von Streuprozessen, zwei Messbereiche unterschieden: der kantennahe (**X**-ray **a**bsorption **n**ear **e**dge **s**tructure) und der kantenferne Bereich (**E**xtended **X**-ray **a**bsorption **f**ine **s**tructure).^[146, 147]

Im Energiebereich von 50 bis zu einigen 100 eV oberhalb der Absorptionskante ist die kinetische Energie des Photoelektrons so groß, dass Vielfachstreuung vernachlässigt werden und lediglich Einfachstreuung betrachtet wird. Der Bereich der EXAFS kann dementsprechend mithilfe eines streutheoretischen Ansatzes vollständig mathematisch beschrieben werden. Die Betrachtung beruht darauf, dass

die entstehende Photoelektronenwelle an der Atomhülle der Nachbaratome gestreut wird und es in Abhängigkeit der Wellenzahl zu konstruktiver und destruktiver Interferenz zwischen auslaufender und gestreuter Welle kommt. Die Interferenzerscheinungen zeigen sich in den angesprochenen Oszillationen, die die Feinstruktur auszeichnen. Sie enthalten Informationen über die Koordinationssphäre des absorbierenden Atoms, genauer gesagt zur Art der Nachbaratome, den entsprechenden Bindungslängen und den Koordinationszahlen. Eine Auswertung des EXAFS-Bereichs erfolgt grundsätzlich über die Anpassung der experimentellen Daten an ein theoretisches Modell und/oder Referenzsubstanzen.^[148] Mit deren Hilfe kann die Aktivität von Katalysatoren^[149] oder die Zusammensetzung von oxidischen Materialien^[150] bestimmt werden. Auch *in situ*-Untersuchungen, bspw. an Produkten, die sich während eines Korrosionsprozesses bilden, sind möglich. Aufgrund der geringen Amplitude der Röntgenabsorptionsfeinstruktur ist ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis über einen weiten Energiebereich vonnöten. Liegt das Absorberelement nur in geringer Konzentration vor, so ist es experimentell äußerst schwierig, eine ausreichend präzise Messung des Absorptionskoeffizienten zu bewerkstelligen.

Das auffälligste Merkmal der XANES ist die Absorptionskante, deren Verlauf keiner scharfen Stufe sondern eher einem arctan-förmigen Verlauf entspricht. Ihre Lage gibt Aufschluss über den Oxidationszustand des Absorberatoms. Der „valence shift“ zu höheren Energien mit steigender Oxidationszahl basiert auf der zunehmenden effektiven Kernladung und damit einhergehend der erhöhten Bindungsenergie eines anzuregenden Elektrons. Aufgrund dessen verhält sich die Valenz des Absorberatoms erfahrungsgemäß linear zur Photonenenergie. Dieser Sachverhalt wird beispielsweise ausgenutzt, um Oxidationszustände und die Zusammensetzung von gemischt-oxidischen Materialien zu bestimmen.^[151, 152] Jedoch kann die Ligandenperipherie des Absorberatoms dessen Ionisierungsenergie substantiell beeinflussen. Dies führt bei vielen Elementen zur Verschiebung der Kantenlage, je nach Element um bis zu einige Elektronenvolt („chemical shift“). Dieser Umstand hilft z. B. bei der Identifizierung unbekannter organischer Schwefel-Spezies.^[153] Die Struktur im XANES-Bereich zeichnet sich durch weitere Charakteristika aus.^[142] Im Vorkantenbereich ist die Energie der Röntgenstrahlung zu gering, um ein Elektron in das Kontinuum anzuregen. Jedoch kann es zu Elektronenübergängen kommen, die sich in Vorkantenpeaks äußern. Sie treten aufgrund unbesetzter

d-Schalen ausnahmslos in Übergangsmetallen auf. Häufig sind die Übergänge entsprechend der angesprochenen Auswahlregeln verboten, können aber infolge verzerrierter Symmetrie und einer von null verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeit dennoch beobachtet werden. Sie werden herangezogen, um Aussagen über die Koordinationsgeometrie zu treffen. Ein anschauliches Beispiel stellt die Vorkante von Cr^{VI} im Vergleich zu Cr^{III} im jeweiligen Oxid dar.^[145] Eine weitere Besonderheit ist die „White Line“, das Absorptionsmaximum an der Kante. Sie spiegelt die elektronische Anregung nahe der Fermikante wider und lässt daher Rückschlüsse auf die Zustandsdichte im Absorberatom zu. Insbesondere lässt sich dieser Effekt an Oxiden und ihren entsprechenden Metallen^[105, 154] oder an der abnehmenden Intensität der White Line mit steigender Besetzung der d-Orbitale innerhalb einer Periode (Bsp. Ta bis Au^[155]) zeigen. Die Wellenlängen der generierten Photoelektronen im XANES-Bereich sind größer als der Abstand zu den Nachbaratomen. Die beträchtliche mittlere freie Weglänge verursacht zahlreiche Streuprozesse, infolge derer eine quantitative Aussage für diesen Bereich ausschließlich über Referenzspektren oder theoretisch berechnete Spektren möglich ist.^[141]

2.5.2 Synchrotronstrahlung

Voraussetzung für die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine Röntgenquelle mit einem kontinuierlichen Energiebereich von mehreren keV und hohem Photonenfluss. Aufgrund des breiten Frequenzspektrums, welches sich vom Infrarot- bis hin zum Röntgenbereich erstreckt, und seiner hohen Strahlungsleistung ist ausschließlich die Synchrotronstrahlung geeignet. Die Teilchenbeschleuniger, die als Strahlungsquelle dienen, haben sich in den letzten Jahrzehnten bemerkenswert weiterentwickelt. Der Unterschied besteht vorrangig in der Brillanz, der Bündelung der emittierten elektromagnetischen Strahlung. Sie ist definiert als die Zahl der Photonen, die von einer Strahlungsquelle pro Zeit, Fläche und Raumwinkel in einem schmalen Wellenlängenbereich emittiert werden.^[146] Dabei beruht die Erzeugung der Strahlung auf folgendem Wirkprinzip: Geladene Elementarteilchen senden Strahlung aus, wenn sie gebremst oder beschleunigt werden. Bewegt sich ein Elektron auf einer Kreisbahn mit gleichbleibender Geschwindigkeit aber mit stetiger Richtungsänderung, so sendet es vor allem

elektromagnetische Wellen in und entgegen seiner Bewegungsrichtung aus. Wird ein Elektron auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt und wird es dabei auf enge Kreisbahnen gezwungen, so gibt es die intensive Strahlung tangential zu seiner Beschleunigungsrichtung ab.

Zunächst stellte Synchrotronstrahlung nur ein Nebenprodukt großer Elektronenbeschleuniger dar. So waren Synchrotronquellen nur vereinzelt interessant für die Teilchen- und Kernphysik. Nach der „parasitären“ Nutzung in der ersten Generation entwickelte sich der Bau von Speicherringen dahingehend, über den Einbau von Ablenkmagneten eine hohe Ausbringung an Synchrotronstrahlung zu generieren (zweite Generation). In Quellen mit Teilchenbeschleunigern der dritten Generation sind Wiggler und Undulatoren verbaut, die die Brillanz auf 10^{18} – 10^{21} Photonen/s/mm²/mrad²/0.1%bw steigern. Erste Anlagen der vierten Generation sind mit Freie-Elektronen-Laser ausgestattet, welche weitere Verbesserungen bewirken.^[156]

Kapitel 3

Motivation und Problemstellung

Nanopartikel oder auch mit Monoschichten geschützte Metallcluster (MPC – engl.: monolayer-protected metal clusters) dienen seit Ende des 20. Jahrhunderts als beispielhafte Objekte zur Untersuchung größenabhängiger Entwicklungen von Metallstrukturen und damit einhergehender Veränderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften.^[63, 94, 157] Ein Augenmerk der Forschung liegt seit jeher auf Goldspezies, die photolumineszente Eigenschaften und Quantenausbeuten aufweisen, die um einige Größenordnungen höher sind als die des bulk-Materials. Zunächst wurden diese Spezies als weitere Vertreter für MPCs betrachtet.^[158–160] Seit Beginn des 21. Jahrhunderts werden sie jedoch einer eigenen Verbindungsklasse zugeordnet, die in der Literatur als *ultrasmall goldnanoparticles* oder *quantum clusters* bezeichnet wird. Je nach Größe emittieren sie elektromagnetische Strahlung im Ultraviolett- bis hin zum Nahinfrarotbereich. Das Verständnis um ihre Gestalt und ihre elektronischen Eigenschaften ist bisher jedoch unzureichend. Ziel dieser Arbeit ist es daher, weitere grundlegende Informationen über Goldnanocluster im Größenbereich der Fermiwellenlänge zu erhalten. Die Charakterisierung der ultrakleinen Goldspezies steht deshalb im Vordergrund der Untersuchungen, bildet jedoch aufgrund von Nachweis- und Auflösungsgrenzen analytischer Methoden zugleich die größte Herausforderung. Ausgangspunkt der experimentellen Studien ist eine vielversprechende Synthese der Goldnanocluster durch Cracken von ligandenstabilisierten Goldnanopartikeln mittels Mikrowellenstrahlung.^[76] Neben der Modifizierung der Goldnanocluster mit

verschiedenen Liganden wird der Einfluss einzelner Reaktionsparameter (Lösemittel, Temperatur, Mikrowellenleistung) auf die Emissionseigenschaften der Goldnanocluster systematisch untersucht. So sollen Schlussfolgerungen zur gezielten Synthese der Goldspezies mit gewünschten Emissionseigenschaften abgeleitet werden. Anhand der Lage der Emissionsbanden wird weiterhin in Verbindung mit Lichtstreuexperimenten die Größe bzw. Nuklearität der ultrakleinen Goldpartikel beurteilt. Ferner ist der Oxidationszustand der Goldatome in den Goldnanoclustern ein wichtiger Aspekt, der in der Literatur umstritten ist. Der Aufbau der Goldnanocluster wird oft als Kern-Schale-Modell diskutiert, in dem Au^{I} -Motive einen Au^{0} -Kern umfassen. Sowohl diese Betrachtungsweise als auch die Art der Wechselwirkung zwischen den Goldatomen und dem stabilisierenden Ligandensystem sollen mithilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie eruiert werden.

Da in Wissenschaft und Wirtschaft großes Interesse an fluoreszenten Hybridmaterialien und Verbundwerkstoffen^[161, 162] besteht, liegt ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit auf dem agglomeratfreien Einbau der Goldnanocluster in verschiedene Materialien. Die Goldnanocluster werden auf Änderungen ihrer fluoreszenten Eigenschaften untersucht, die sie durch den Einbau in ausgewählte Polymere und Gläser erfahren. Abschließender Untersuchungsgegenstand der Arbeit ist die Bestimmung des Goldgehaltes der Hybridmaterialien sowie ihrer Quantenausbeuten. Die Eigenschaften der generierten Materialien werden mit denen bereits bekannter Leuchtstoffe und Fluoreszenzstandards verglichen.

Kapitel 4

Diskussion der eigenen Ergebnisse

4.1 Synthese ligandenstabilisierter Goldnanocluster

Einhergehend mit dem steigenden Interesse an fluoreszenten Goldnanoclustern haben sich in den letzten Jahren verschiedenste Synthesewege für diese Verbindungsklasse etabliert.^[163] Eine Unterteilung der am häufigsten verwendeten Methoden erfolgt oftmals in: (I) Die Reduktion von Goldprecursoren durch Photoreaktion,^[164, 165] chemische Reduktion^[8, 166] sowie mithilfe von Mikrowellen^[167–169] und (II) die Konvertierung größerer Goldnanopartikel in die entsprechenden Nanocluster über das sogenannte *ligand etching*^[170–172].

Die fluoreszenten Goldnanocluster dieser Arbeit sind über eine zweistufige Synthese zugänglich. Der erste Schritt entspricht einer chemischen Reduktion, der Herstellung von Goldnanopartikeln im Größenbereich von 1–8 nm.^[62, 173] Er basiert auf einer gut untersuchten Zwei-Phasen-Reaktion nach BRUST *et al.* Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf. Nach dem Phasentransfer (A) wird in Gegenwart eines Liganden Au^{III} zu Au^I reduziert (B). Im weiteren Verlauf der Reduktion zu Au⁰ schützen Ligandenmoleküle die Goldkolloide vor Koagulation (C).

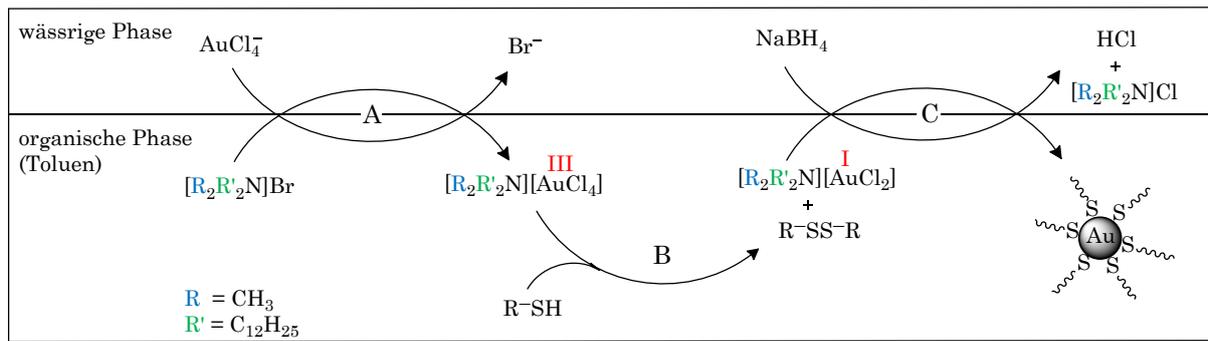
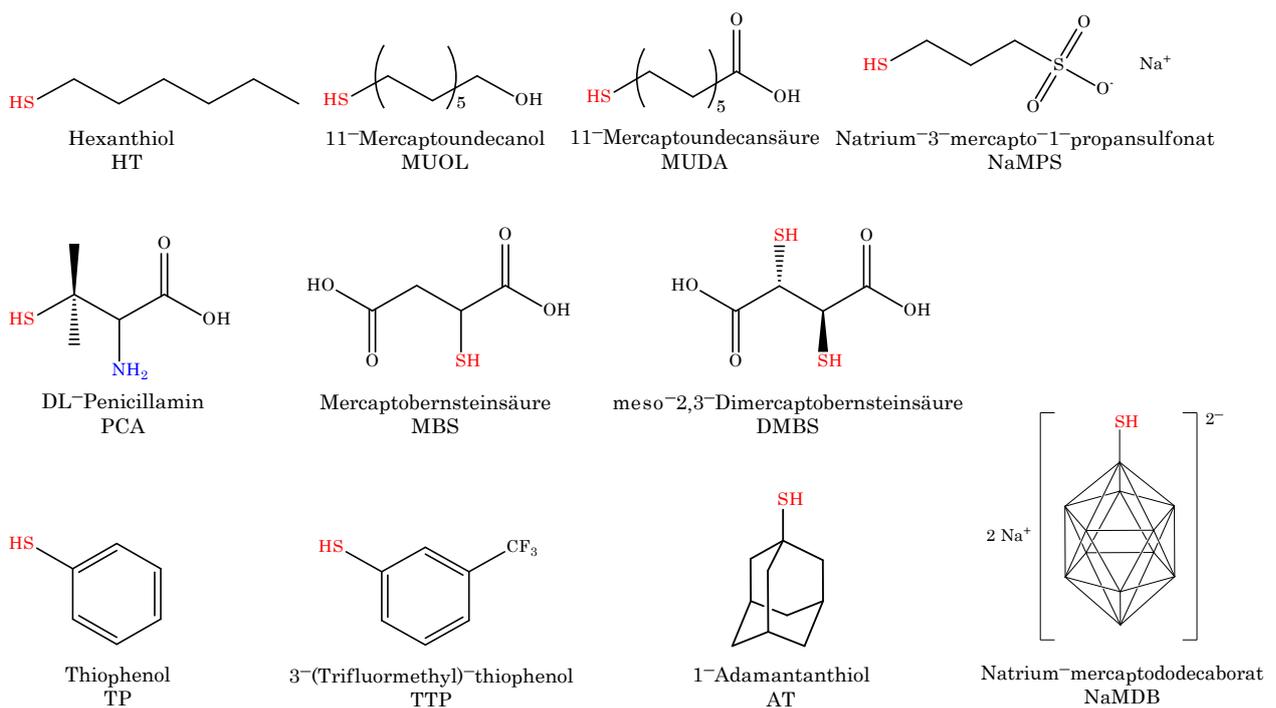


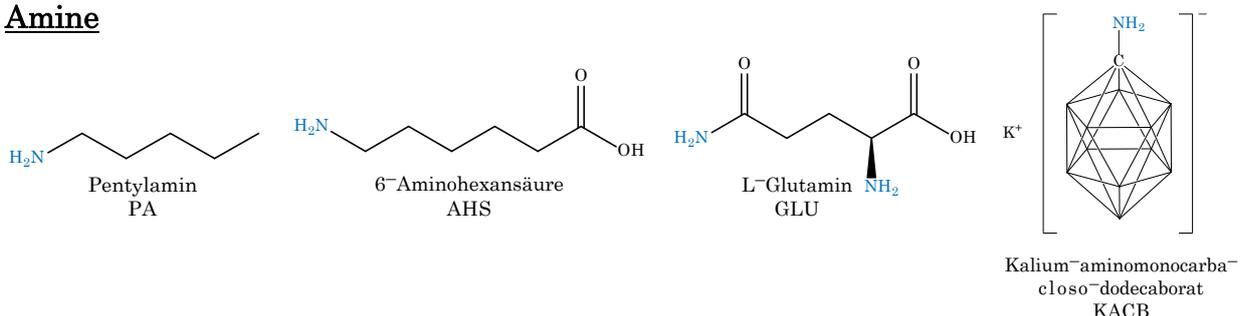
Abbildung 4.1 Reaktionsschema für die Synthese der Goldkolloide in Anlehnung an BRUST *et al.* am Beispiel eines Thiois (R-SH) als Ligand.

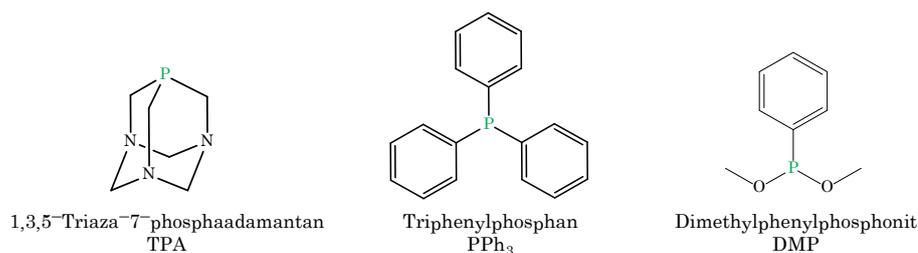
Die stabilisierenden Liganden, die zunächst die Goldnanopartikel und im weiteren Verlauf des Prozesses die Goldnanocluster stabilisieren, werden variiert. Sie verfügen über mindestens eine aurophile Gruppe. In Abbildung 4.2 sind die verwendeten Liganden, sortiert nach ihrer Funktionalität, aufgeführt.

Thiole



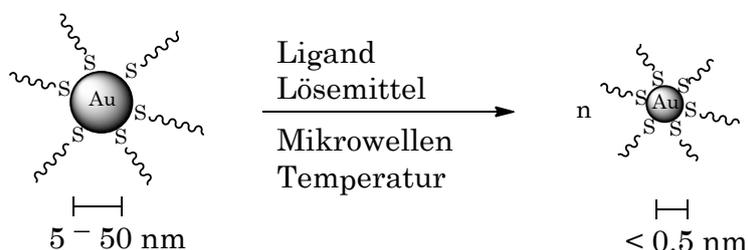
Amine



Phosphane**Abbildung 4.2** Strukturformeln und verwendete Abkürzungen eingesetzter Liganden.

Grundsätzlich werden die Liganden aufgrund ihrer Fähigkeit ausgewählt, die Goldpartikel beider Größenbereiche zu stabilisieren. Dabei ist zum einen die aurophile Gruppe (HSAB-Prinzip, $S > P > N > O$), zum anderen der sterische Anspruch der Alkyl- bzw. Aryl-Reste von Bedeutung. Die Wahl der Liganden erfolgt auch hinsichtlich der systematischen Variation von Kettenlänge und Funktionalität, um die Wechselbeziehungen zu den Fluoreszenzeigenschaften der Goldnanocluster zu erforschen. Die zusätzlichen funktionellen Gruppen sind ferner für den Einbau in Materialien von Bedeutung.

Der zweite Schritt der Synthese, die Herstellung der fluoreszenten Goldnanocluster, basiert auf einer Methode von JIN *et al.* Sie haben über einen thermischen Crackvorgang (Dioctylether, $T = 300\text{ °C}$, 50 min) Goldnanopartikel in fluoreszente Nanocluster überführt.^[75] Eine Verbesserung hinsichtlich der Durchführung und der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur, gelang bereits SCHÄFER^[76] durch Bestrahlung ligandenstabilisierter Goldnanopartikel mit Mikrowellen. In Anlehnung an diese zwei Arbeiten werden die Goldnanocluster unter Veränderung einzelner Reaktionsparameter mithilfe von Mikrowellen hergestellt (Abbildung 4.3).

**Abbildung 4.3** Reaktionsschema für die Konvertierung der Goldkolloide in die fluoreszenten Goldnanocluster. Die Anzahl stabilisierender Liganden ist weder für AuNP noch für AuNC exakt bekannt.

Die Synthese wird hinsichtlich der Lösemittel, der Funktionalitäten und des sterischen Anspruchs der Liganden, sowie der Menge der eingesetzten Goldnanopartikel, der Reaktionstemperatur und der Mikrowellenleistung variiert. Dabei wird die anfängliche Mikrowellenleistung eingestrahlt bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Danach wird nur die Energie in das Reaktionssystem eingebracht, die nötig ist um die Temperatur konstant zu halten. Dieses Verfahren wird gewählt, da es eher einer Bestrahlung im gepulsten als im kontinuierlichen Modus gleichkommt und in der Vergangenheit zu Proben mit höheren Fluoreszenzintensitäten führte.^[168]

Goldkolloide und durch den Crackvorgang erhaltene Goldnanocluster werden zunächst UV/Vis-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 4.4 sind beispielhaft Spektren Aminohexansäure-stabilisierter Goldnanocluster in Diethylglycoldimethylether vor dem Crackvorgang und während der Umsetzung gezeigt. Das Auftreten einer neuen Absorptionsbande ($\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}} \approx 305 - 310 \text{ nm}$) wie bei JIN *et al.* ist deutlich erkennbar. Weiterhin wird die erfolgreiche Konvertierung in die Goldnanocluster fluoreszenzspektroskopisch analysiert.

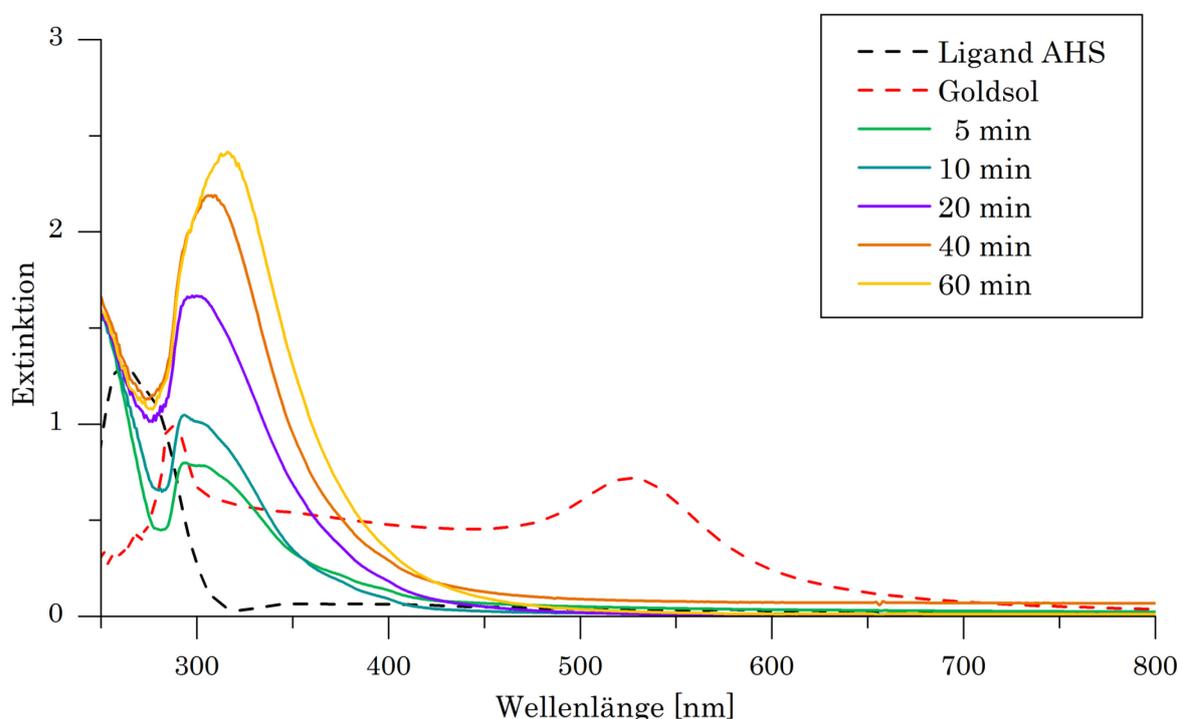


Abbildung 4.4 UV/Vis-Spektren AHS-stabilisierter Goldnanocluster in Diethylglycoldimethylether vor dem Crackvorgang in der Mikrowelle und im Zeitverlauf.

4.2 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Goldnanoclustern

Die Aufnahme der Absorptionsspektren von stark verdünnten Lösungen der Goldnanocluster ($OD = 0.05 - 0.1$) dient neben der Bestimmung der Absorptionsmaxima auch ihrer optimalen Fluoreszenzanregungswellenlängen. Mitunter weisen die Spektren der Goldnanocluster jedoch keine eindeutigen Maxima auf, sondern zeigen einen strukturlosen Abfall (Abbildung 4.5). Infolgedessen werden mithilfe von 3D-Fluoreszenzspektren (Abbildung 4.6) die $\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ -Kombinationen mit der größten Emissionsintensität ermittelt. Ein Vergleich der im Anschluss aufgenommenen Fluoreszenzemissionsspektren erfolgt in den folgenden Teilkapiteln in Abhängigkeit der einzelnen Reaktionsparameter.

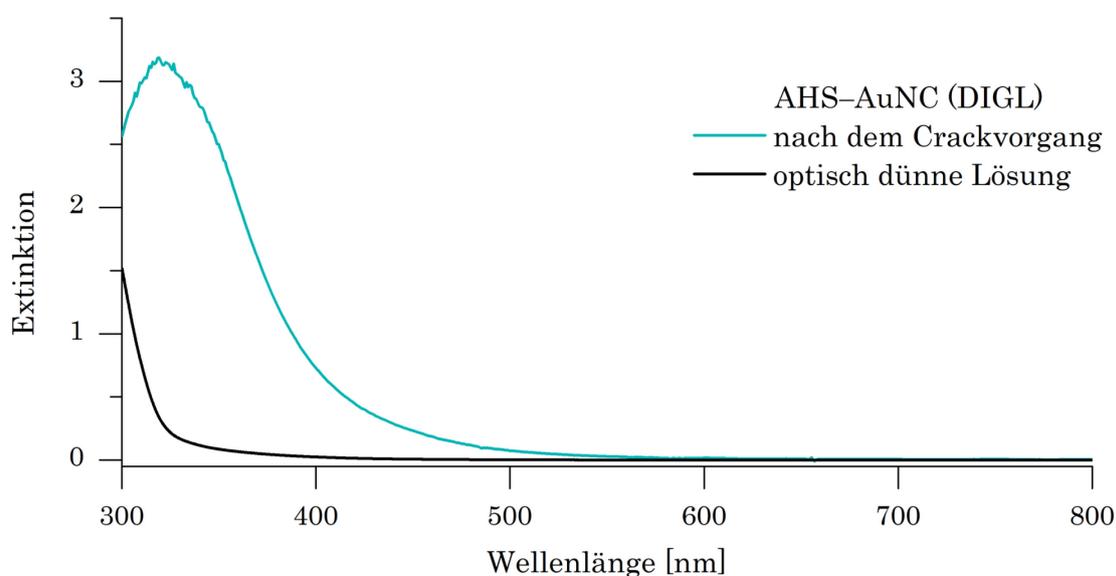


Abbildung 4.5 Vergleich der UV/Vis-Spektren AHS-stabilsierter Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether nach dem Crackvorgang bei 160 °C im Vergleich zur entsprechenden optisch dünnen Lösung.

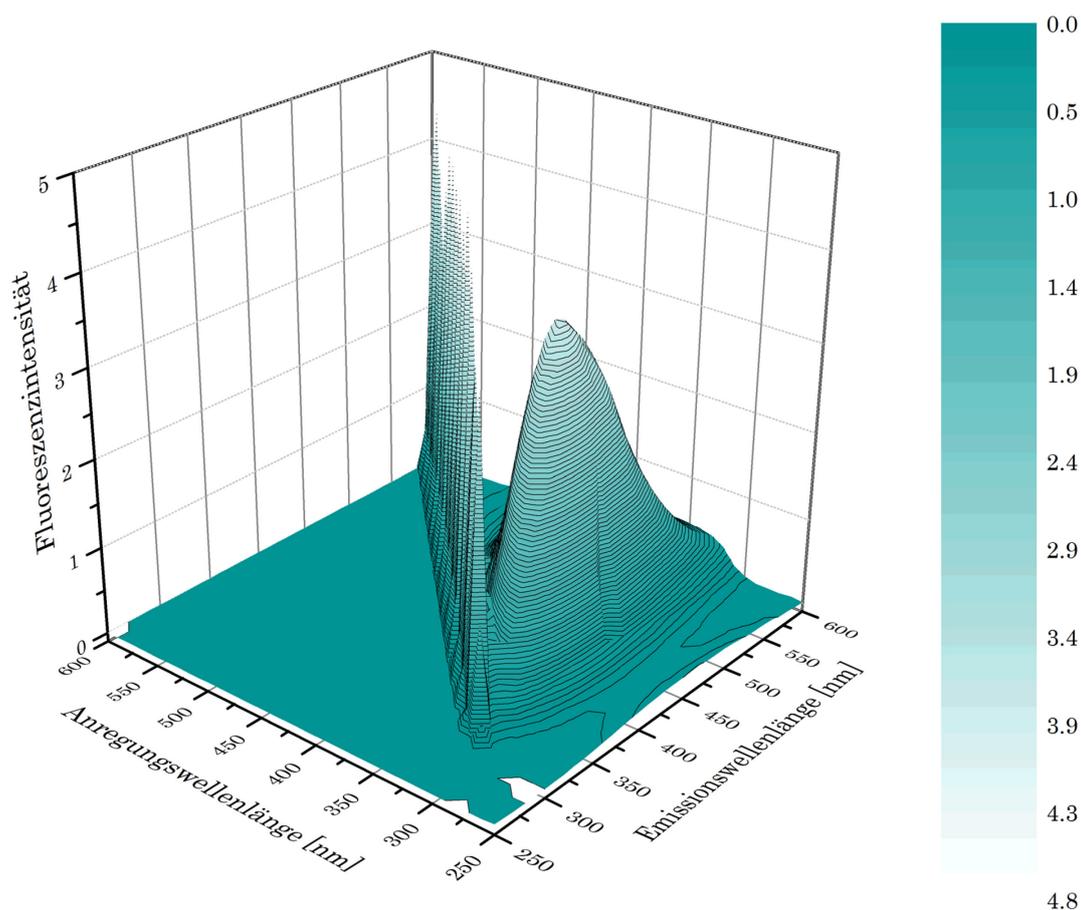


Abbildung 4.6 3D-Fluoreszenzspektrum AHS-stabilisierter Goldnanocluster in Diethylglycoldimethylether.

4.2.1 Einfluss von Ligand und Lösemittel

Die Lösemittel, die bei den Experimenten in Kombination mit den bereits vorgestellten Liganden verwendet werden, sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Sie werden ausgewählt um eine Bandbreite an unterschiedlichen Lösungseigenschaften und Siedepunkten abzudecken.

Tabelle 4.1 Verwendete Lösemittel mit den jeweiligen Siedepunkten.

Acetonitril 81 °C	<i>tert</i> -Butylbenzol 169 °C	Diethylglycoldimethylether 162 °C
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid 165 °C	Dimethylsulfoxid 189 °C	Ethanol 78 °C
1-Hexanol 156–157 °C	Tetrahydrofuran 66 °C	Toluol 110 °C
	Wasser 100 °C	

Ausgangspunkt der ligandenabhängigen Fluoreszenzuntersuchungen ist der langkettige Ligand Mercaptoundecansäure (MUDA), da er sich in der Vergangenheit zur Stabilisierung von Nanopartikeln als geeignet erwiesen hat.^[174, 175] Eine Konversion der Goldnanopartikel in die entsprechenden fluoreszenten Spezies kann in den Lösemitteln Acetonitril, Diethylenglycoldimethylether und Toluol realisiert werden. Goldnanocluster mit dem Liganden Mercaptoundecanol (MUOL) werden nur in Diethylenglycoldimethylether hergestellt, da MUOL ein ähnliches Stabilisierungsverhalten wie dem Liganden MUDA zugeschrieben wird. Die entsprechenden AuNC dienen ausschließlich der Synthese fluoreszenter Hybridmaterialien. Zum Vergleich werden Goldkolloide in Anwesenheit des kurzkettigen Liganden 3-Mercapto-1-propansulfonat (als NaMPS) gecrackt. Aufgrund der schwachen Gold-Ligand-Koordination und schwacher Inter-Ligand-Wechselwirkungen, bedingt durch die ionischen Eigenschaften bzw. die kurze Kettenlänge des Liganden, sind die erhaltenen AuNC nicht stabil. Die fluoreszenzspektroskopischen Daten sind bei mehrfacher Wiederholung der Messung nicht konsistent. Diese Ergebnisse belegen für die Herstellung von Goldnanoclustern sowohl die Notwendigkeit einer stark koordinierenden aurophilen Gruppe als auch sterisch anspruchsvoller Liganden. Die genauere Betrachtung dieser Dualität notwendiger Eigenschaften erfolgt deshalb sinnvollerweise anhand von Liganden, deren Kettenlängen nahezu gleich sind, die sich in sterischem Anspruch und Anzahl funktioneller Gruppen jedoch unterscheiden. Die Untersuchungen beginnen mit dem Liganden 1-Hexanthiol (HT), welcher eine mittlere Kettenlänge und eine aurophile SH-Gruppe besitzt. HT-stabilisierte Goldnanocluster können in keinem der verwendeten Lösemittel hergestellt werden. Dient 1-Hexanthiol gleichzeitig als Ligand und Lösemittel, ist der Versuch der Konvertierung der Goldnanopartikel in die fluoreszenten Spezies ebenfalls nicht erfolgreich. Es werden deshalb Mercapto- (MBS) und Dimercaptobernsteinsäure (DMBS) eingesetzt, die zusätzliche Carboxy- bzw. Thiolgruppen aufweisen. Unter Verwendung beider Liganden können fluoreszente Goldnanocluster generiert werden (Abbildung 4.7). Die Ergebnisse sind dabei stark lösemittelabhängig. Mit MBS und DMBS lassen sich Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether und *N,N'*-Dimethylacetamid herstellen.

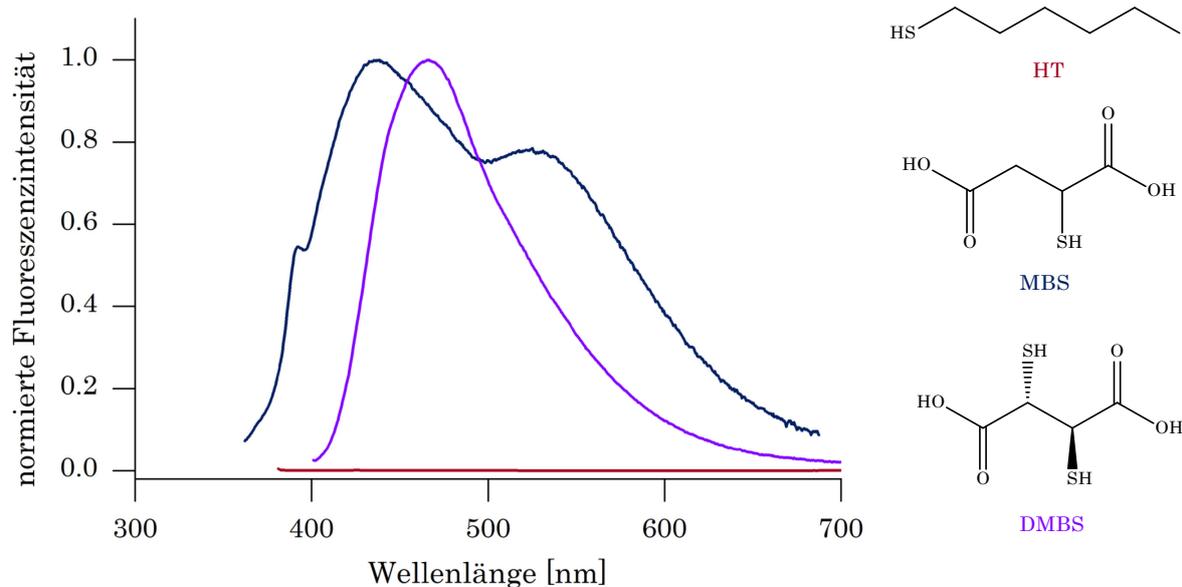


Abbildung 4.7 Vergleich der Fluoreszenzspektren nach dem Crackprozess der AuNP mit den Liganden 1-Hexanthiol (HT), Mercapto- (MBS) und Dimercaptobernsteinsäure (DMBS) im Lösemittel Diethylenglycoldimethylether.

In Diethylenglycoldimethylether zeigen MBS-stabilisierte Goldnanocluster zwei Emissionsmaxima bei $\lambda_1 = 433$ nm und $\lambda_2 = 531$ nm. Im Vergleich dazu entsteht mit Einführung einer weiteren Thiolgruppe lediglich eine Emissionsbande mittlerer Wellenlänge ($\lambda = 466$ nm). Die Ergebnisse lassen vermuten, dass im Falle der DMBS-AuNC durch Wechselwirkungen zweier Thiolgruppen mit den Goldatomen ligandenstabilisierte Nanocluster mit lediglich einem Koordinationsmuster und mittlerer Emissionswellenlänge entstehen. Auch zeigen fluoreszente MBS- und DMBS-stabilisierte AuNC im Lösemittel *N,N'*-Dimethylacetamid (DMA) jeweils nur eine Emissionsbande. Aufgrund dessen wird im Vergleich zu den AuNC in Diethylenglycoldimethylether von einer stärkeren Wechselwirkung zwischen der Ligandenhülle und den Lösemittelmolekülen ausgegangen. Weiterhin deuten die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der MBS- und DMBS-AuNC darauf hin, dass die Wechselwirkung ihrer funktionellen Gruppen mit den Goldatomen bzw. den Lösemittelmolekülen mit einer größeren Stabilisierung einhergeht als im Falle des Liganden Hexanthiol, sodass, im Gegensatz zu den Versuchen HT-stabilisierte Goldnanopartikel zu cracken, eine Umsetzung erfolgt. Diese Ergebnisse werden durch Studien von LIU *et al.* bestätigt. Sie konnten mit 1,6-Hexandithiol, aber nicht mit dem analogen Thiol fluoreszente Goldnanocluster synthetisieren.^[176] Es finden sich lediglich Beispiele in der Literatur für Liganden höherer Kettenlängen (z. B.

C₁₂, Dodecanthiol), bei denen in Abwesenheit einer zweiten Funktionalität lumineszente AuNC erzeugt werden.^[75, 76, 177]

Die Emissionseigenschaften der MBS- und DMBS-AuNC unterscheiden sich für weitere Lösemittel teilweise deutlich. Fluoreszente MBS-stabilisierte Goldnanocluster können in Toluol generiert werden. Das Emissionsspektrum weist zwei breite, flache Emissionsbanden auf, deren Maxima bei $\lambda_1 = 431$ nm und $\lambda_2 = 522$ nm liegen. Diese Werte sind denen für MBS-stabilisierte AuNC in Diethylenglycoldimethylether sehr ähnlich. Das Resultat spricht erneut für schwächere Ligand-Lösemittel-Wechselwirkungen einhergehend mit zwei Koordinationsmustern. Stärkere Wechselwirkungen treten dagegen für DMBS-AuNC in 1-Hexanol auf, welche sich in einer Emissionsbande mittlerer Wellenlänge ($\lambda = 431$ nm) äußern. Grundsätzlich scheint die Anzahl der Emissionsbanden für thiolstabilisierte AuNC von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen der Ligandenhülle und den Goldatomen bzw. den Lösemittelmolekülen abhängig zu sein. Die Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen SH-stabilsierter Goldnanocluster werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

In der Gruppe der Thiole werden neben aliphatischen auch cyclische und käfigartige Liganden verwendet, um weitere Erkenntnisse zum Einfluss der Schutzmoleküle zu gewinnen. Im Falle des Adamantanthiols (AT) ist der Crackprozess in den verwendeten Lösemitteln nicht erfolgreich. Werden die aromatischen Liganden Thiophenol (TP) und 3-(Trifluormethyl)-thiophenol (TTP) verwendet, findet ebenfalls kein Abbau der Nanopartikel zu den kleineren Clustern statt. Die Koordination von TTP wird mithilfe von ¹⁹F-NMR-Spektren verfolgt. In der Literatur ist es weitestgehend gebräuchlich, die Verbreiterung der Signale als Zeichen der Wechselwirkung zwischen Goldoberfläche und Ligand zu deuten.^[178, 179] Diese charakteristische Linienverbreiterung ist sichtbar, wird aber aufgrund fehlender photolumineszenter Eigenschaften auf die Koordination des Liganden der größeren Nanopartikel zurückgeführt.

Die Versuche zur Herstellung der Goldnanocluster mit den Liganden Adamantanthiol, Thiophenol und 3-(Trifluormethyl)-thiophenol deuten im Rahmen einer erfolgreichen AuNC-Synthese erneut auf die Voraussetzung einer zur aurophilen Kopfgruppe zusätzlichen Koordinationsstelle des Liganden hin. Ausschließlich für den Liganden Mercaptododecaborat (als NaMDB) können in Abwesenheit einer zweiten funktionellen Gruppe in Diethylenglycoldimethylether

und Ethanol Goldnanocluster mit fluoreszenten Eigenschaften generiert werden. Analog zum erwähnten Dodecanthiol scheint aufgrund der Größe des Borclusteranions die Konvertierung der Nanopartikel in die Nanocluster möglich.

Tabelle 4.2 Anregungswellenlängen, Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten ausgewählter thiolstabilisierter AuNC.

Liganden R-SH		λ_{EX} [nm]	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{max}}$ [nm]	FWHM [nm]
MUDA	ACN	350	418	88.5
	DIGL	350	435	133.0
	TOL	310	352	54.5
MUOL	DIGL	360	441	119.0
MBS	DIGL	350	433 531	—*
	DMA	350	432	118.0
	TOL	350	431 520	—*
DMBS	DIGL	380	463	90.5
	DMA	350	443	117.5
	HOL	350	431	98.5
NaMDB	DIGL	360	430	98.0
	EtOH	340	394 455	—*

* Halbwertsbreite nicht exakt bestimmbar, da sich Emissionsbanden überlappen.

Weitere Liganden aus der Klasse der Amine und Phosphane werden betrachtet, um sie auf ein ähnliches Verhalten hin zu überprüfen. Analog zu Experimenten mit 1-Hexanthiol wird die Möglichkeit des Crackens der Goldnanopartikel unter Verwendung des Liganden 1-Pentylamin (PA) getestet. Sowohl in verschiedenen Lösemitteln als auch im aliphatischen Amin selbst, ist der Crackvorgang in die Goldnanocluster nicht erfolgreich. In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen bewirkt jedoch die Einführung weiterer Carboxy- oder Aminofunktionen die Herstellung fluoreszenter Goldnanocluster (Abbildung 4.8).

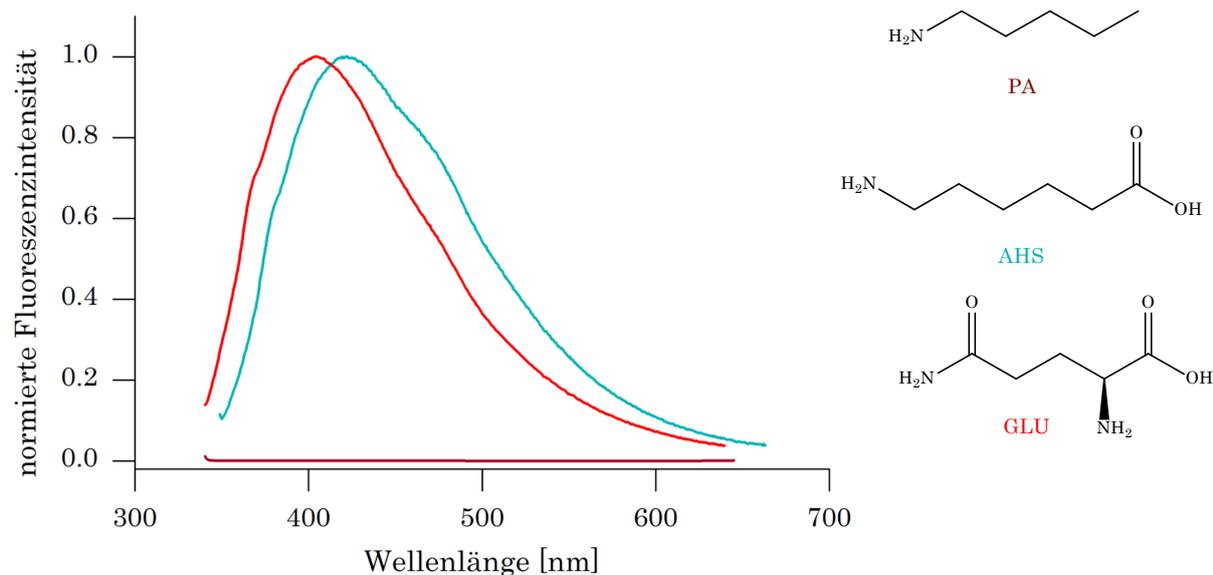


Abbildung 4.8 Vergleich der Fluoreszenzspektren nach dem Crackprozess der AuNP mit den Liganden 1-Pentylamin (PA), 6-Aminohexansäure (AHS) und L-Glutamin (GLU) im Lösemittel Diethylenglycoldimethylether.

Die Mikrowellensynthese gelingt mit den Liganden 6-Aminohexansäure (AHS) und L-Glutamin (GLU) in Diethylenglycoldimethylether, *N,N'*-Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid (Tabelle 4.3). Auffällig sind die nahe beieinander liegenden Emissionsmaxima der AuNC in den unterschiedlichen Lösemitteln. Im Gegensatz zu den Liganden MBS und DMBS, deren unterschiedliches Stabilisierungsverhalten sich in der Anzahl der Emissionsbanden äußert, scheint das Koordinationsverhalten der Liganden Aminohexansäure und Glutamin trotz unterschiedlicher Anzahl an Koordinationsstellen ähnlich zu sein. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf die Au-N-Wechselwirkung zurückzuführen. Werden weiterhin die Emissionsmaxima Aminohexansäure- und Glutamin-geschützter AuNC jenen thiolstabilisierter Goldnanocluster gegenübergestellt, so sind die Emissionsbanden der AuNC gelöst in Diethylenglycoldimethylether hypsochrom verschoben, die der AuNC in *N,N'*-Dimethylacetamid jedoch nicht. Das Ergebnis spricht wiederholt für die Aussage, dass stärkere Wechselwirkungen zur Ligandenhülle in letztgenanntem Lösemittel ausgebildet werden.

Als weiterer Ligand wird das Anion des Kalium-aminomonocarba-*closo*-dodecaborats (KACB) zu Vergleichszwecken für den Liganden Mercaptoceborat bzw. für funktionelle Borclusterliganden bei der AuNC-Synthese verwendet. Die Reaktion wird in den Lösemitteln Diethylenglycoldimethylether und Ethanol vollzogen. In erst genanntem Lösemittel ist die Umsetzung erfolgreich. Wie bereits bei anderen aminstabilisierten

Goldnanoclustern festgestellt, ist das detektierte Emissionsmaximum im Vergleich zum Thiolanalogon zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Tabelle 4.3 Anregungswellenlängen, Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten ausgewählter aminstabilisierter AuNC.

Liganden R-NH ₂		λ_{EX} [nm]	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{max}}$ [nm]	FWHM [nm]
AHS	DIGL	340	422	124.0
	DMA	350	435	89.0
	DMSO	350	440	95.0
	HOL	350	427	87.0
GLU	DIGL	330	405	111.0
	DMA	350	427	114.5
	DMSO	340	442	120.0
	H ₂ O	310	402	92.5
PCA	DIGL	340	406	79.0
	HOL	350	429	95.0
KACB	DIGL	360	407	92.0

Studien an phosphanstabilisierten Goldnanoclustern werden mit den Liganden Dimethylphenylphosphonit (DMP), Triphenylphosphan (PPh₃) und 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan (TPA) durchgeführt. DMP-stabilisierte Goldnanocluster können in keinem der verwendeten Lösemittel erhalten werden. Die Ergebnisse der PPh₃-AuNC sind aufgrund der Autofluoreszenz^[180, 181] des Liganden nicht verwertbar. Die Abweichungen von den Referenzspektren sind zu gering. Die Ergebnisse TPA-stabilisierter Goldnanocluster sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die TPA-AuNC können in den Lösemitteln Acetonitril, Ethanol und Wasser generiert werden. Die entsprechenden Halbwertsbreiten sind in Hinblick auf die Emissionseigenschaften der bisher vorgestellten AuNC gering und hinsichtlich der verschiedenen Lösemittel nahezu identisch. Vergleichsmöglichkeiten liegen derzeit nicht vor. Die Stabilisierung mit dem strukturell verwandten Adamantanthiol ist nicht möglich und Ergebnisse für vergleichbare Liganden, deren Grundgerüst auf einem Adamantankäfig basiert, sind nicht literaturbekannt.

Tabelle 4.4 Anregungswellenlängen, Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten TPA-stabilisierter AuNC.

Ligand R-PR ₃		λ_{EX} [nm]	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{max}}$ [nm]	FWHM [nm]
TPA	ACN	340	411	83.0
	EtOH	370	431	84.0
	H ₂ O	340	413	88.5

Die Herstellung TPA-stabilisierter Goldnanocluster bestätigt die bisherige Schlussfolgerung, dass eine zweite Donorfunktionalität des Liganden Voraussetzung für eine erfolgreiche Goldnanoclustersynthese mit sterisch nicht anspruchsvollen Liganden ist. Des Weiteren könnte die Kombination von P- und N-Funktionalitäten des Liganden darauf hindeuten, dass gleichzeitig vorhandene harte und weiche Koordinationsstellen im Liganden besonders effektiv für die Nanoclustersynthese sind. Dieser Anhaltspunkt wird unter Verwendung des Liganden DL-Penicillamin (PCA) weiter überprüft. PCA vervollständigt die Reihe um L-Glutamin, Aminohexansäure und Mercapto- bzw. Dimercaptobernsteinsäure hinsichtlich der Kombination verschiedener aurophiler Gruppen. Unter UV-Licht zeigen die PCA-AuNC in Diethylenglycoldimethylether sowie in 1-Hexanol fluoreszente Eigenschaften (Tabelle 4.3). Im Vergleich zu Goldnanoclustern dieser Arbeit emittieren die PCA-stabilisierten AuNC weder Licht anderer Wellenlänge noch ist der Crackprozess bei einer größeren Anzahl von Ligand-Lösemittel-Kombinationen erfolgreich. Eine endgültige Aussage, ob Liganden mit aurophilen Gruppen unterschiedlicher Härte und Weichheit eine AuNC-Synthese begünstigen, soll dementsprechend erst nach Vergleich der entsprechenden Quantenausbeuten (Kapitel 4.2.3) erfolgen.

Die bisher geschilderten Ergebnisse bilden eine sehr gute Grundlage für das Verständnis, unter welchen Bedingungen ein Ligand zur Stabilisierung der Goldnanocluster beiträgt und die AuNC-Synthese erfolgsversprechend ist. Neben diesen Betrachtungen wird im Folgenden der Einfluss der Lösemittel auf die Emissionseigenschaften der generierten fluoreszenten Goldnanocluster genauer untersucht. Es wird ferner nach einem Erklärungsansatz gesucht, warum der Crackprozess der Goldnanopartikel in einigen Lösungsmitteln gelingt und in anderen nicht. Grundsätzlich existieren diverse Möglichkeiten, in welcher Form ein Lösemittel die Fluoreszenzemission beeinflussen kann: Konformationsänderungen des Fluorophors im Solvens, Charge-Transfer-Effekte sowie Änderungen der

strahlenden und strahlungslosen Rekombination.^[182] Im Falle der Goldnanocluster scheint ein Zusammenhang zur Polarität des Lösemittels am wahrscheinlichsten. Die Schwierigkeit besteht darin, den Begriff der Polarität exakt zu definieren. Häufig wird die Dielektrizitätskonstante ϵ' als Maß für die Polarität verwendet. Jedoch beschreibt sie die Fähigkeit eines Lösemittels, elektrische Ladungen zu trennen und seine Dipole zu orientieren. Daraus wird ersichtlich, dass die Gesamtheit des Solvatationsvermögens mit allen unspezifischen und spezifischen Wechselwirkungen mithilfe von ϵ' nicht umfassend beschrieben wird. Aus diesem Grund werden diverse Parameter der Lösemittel für die Auswertung betrachtet. Sie sind für alle in dieser Arbeit verwendeten Lösemittel in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5 Vergleich verschiedener Parameter der Lösemittel. Relative Permittivität (ϵ'), Verlusttangens ($\tan \delta$), Donorzahl (DN), Akzeptorzahl (AN), $E_T(30)$ -Werte.

Lösemittel	ϵ' [183, 184]	$\tan \delta$ [183, 185]	DN [186, 187]	AN [186, 187]	$E_T(30)$ [187]
Acetonitril	37.5	0.062	14.1	18.9	45.6
<i>tert</i> -Butylbenzol	2.4 ^[188]	–	–	–	33.7
Diethylenglycol dimethylether	7.2	0.310*	24.0	10.2	38.6
<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	37.8	–	27.3 27.8	13.6	43.7
Dimethylsulfoxid	46.7 45.0	0.825	29.8	19.3	45.0
Ethanol	24.3	0.941	19.0	37.1	51.9
1-Hexanol	13.3 ^[189]	0.344	30.0 ^[190]	–	48.8
Tetrahydrofuran	7.4 7.5	0.047	20.0	8.0	37.5
Toluen	2.4	0.040	0.1	–	33.9
Wasser	80.4 78.4	0.123	18.0	54.8	63.1

* näherungsweise, Wert für Diethylenglycolmethylether.

Tan δ ist der dielektrische Verlustfaktor, d.h. die Leistungsentnahme aus dem eingestrahlten Mikrowellenfeld.^[183] Im Weiteren sind die Donorzahl (DN), als Maß für die Nukleophilie und die Akzeptorzahl (AN), welche das elektrophile Verhalten des Lösemittels beschreibt, aufgeführt.^[186] Zur Charakterisierung der Polarität werden von REICHARDT^[187, 191] auch solvatochrome Effekte betrachtet. Dafür wird

die Absorptionsbande eines gelösten Feststoffes mit der kleinsten Energie über die Messgröße E_T , der molaren Anregungsenergie des π - π^* -Übergangs, analysiert.¹

Prinzipiell können spezifische und nichtspezifische Wechselwirkungen zum umgebenden Solvens Lage und Gestalt von Emissionsbanden verändern (Solvatofluorochromie). Allgemeine Lösemittelleffekte sind dabei von den chemischen Eigenschaften der fluoreszenten Spezies und des Lösemittels unabhängig. Sie resultieren aus der Tatsache, dass ein Fluorophor, betrachtet als Dipol, durch Interaktion mit einem dielektrischen Medium die Energiedifferenz $S_1^* - S_0^*$ zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand beeinflusst. Grund dafür ist die bessere Stabilisierung des einen oder des anderen Zustandes. Die veränderte Energiedifferenz $\Delta\nu_{Stokes}$ führt zu einer hypsochromen oder bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima. Anhand der Lippert–Mataga–Gleichung (Gleichung 4.2) kann die Differenz der Dipolmomente von Grundzustand und angeregtem Zustand $\Delta\mu = \mu_g - \mu_a$ abgeschätzt werden.^[192] Für die Polarität und die Polarisierbarkeit des Lösemittels wird die Orientierungspolarisation Δf (Gleichung 4.1) verwendet. Hierbei wird die elektronische Polarisierbarkeit des Solvens in Form des Brechungsindex n ausgedrückt und seine molekulare Polarisierbarkeit als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ' .

$$\Delta f = \frac{\epsilon' - 1}{2\epsilon' + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad 4.1$$

Des Weiteren entsprechen ν_A und ν_F den Wellenzahlen von Absorption und Emission. a drückt den ONSAGER–Radius des Moleküls aus (60 % der Längsachse) und die Konstante k bezieht die Empfindlichkeit des gelösten Moleküls gegenüber der Lösemittelpolarität mit ein.

$$\Delta\nu_{Stokes} = \nu_A - \nu_F = \frac{2\Delta f}{h \cdot c \cdot a^3} \cdot \Delta\mu^2 + k \quad 4.2$$

Gleichung 4.2 deutet bei Nicht–Linearität zwischen der Lösemittelabhängigkeit der Stokes–Verschiebung $\Delta\nu_{Stokes}$ und der Orientierungspolarisation Δf auf vorherrschende spezifische Lösemittelleffekte hin. Diese können in Form diverser

¹ Insbesondere hat sich für die Messungen der negativ solvatochrome Farbstoff 2,6–Diphenyl–4–(2,4,6–triphenyl–1–pyridinio)–phenolat etabliert, da er sehr empfindlich auf Änderungen des Mediums reagiert. Allgemeingültig wird von $E_T(30)$ gesprochen, da der genannte Farbstoff in der Studie^[191] die Formelnummer 30 trägt.

intermolekularer Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrücken oder Elektronenpaardonor- und -akzeptorwechselwirkungen auftreten.^[182]

Die mögliche Konvertierung der Goldnanopartikel wurde in bis zu 10 Lösemitteln geprüft. Für die ligandenstabilisierten Goldnanocluster, die in mehr als zwei Lösemitteln hergestellt werden konnten, sind in Abbildung 4.9 die Orientierungspolarisation gegen die entsprechende Stokes-Verschiebung aufgetragen. Lediglich für den Liganden *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\nu_{\text{Stokes}}$ und Δf . Auch wenn nur wenige Datenpunkte vorhanden sind, lässt die Darstellung für alle anderen Goldnanocluster-Lösemittel-Kombinationen spezifische Wechselwirkungen zwischen stabilisierender Ligandenhülle und Solvensmolekülen vermuten. Die ermittelten Emissionsmaxima der Goldnanocluster werden infolgedessen mit den Polaritätsparametern aus Tabelle 4.5 verglichen.

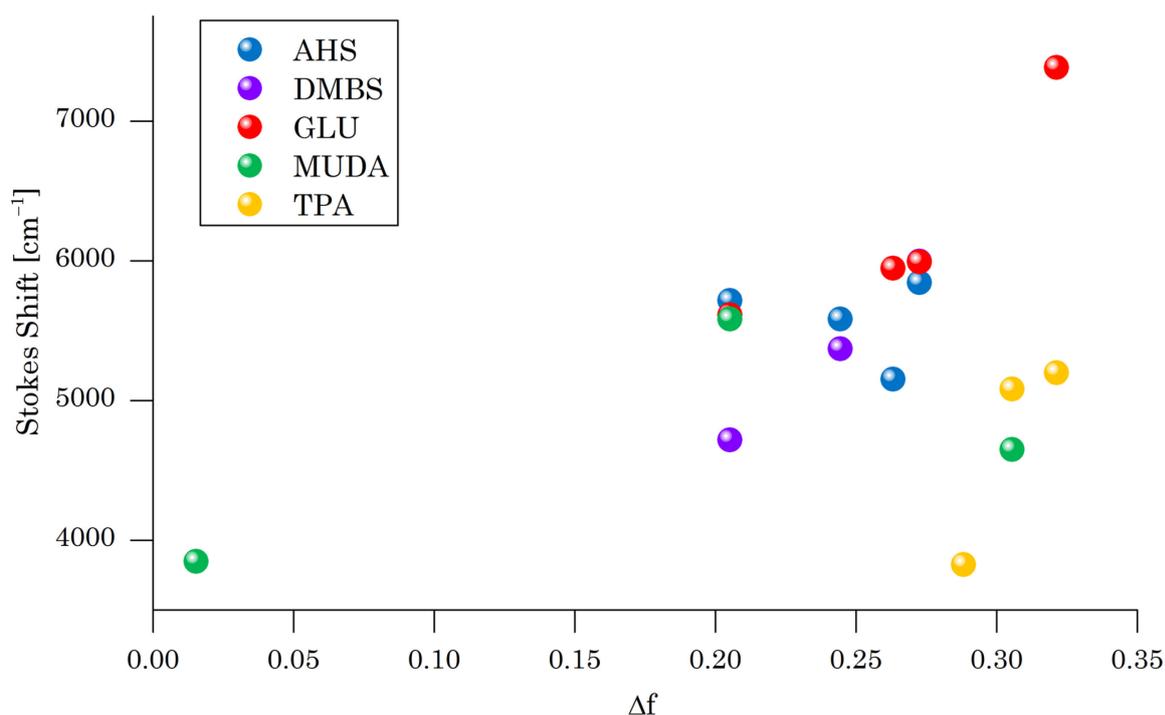


Abbildung 4.9 Lippert–Mataga–Plot ausgewählter Goldnanocluster. Auftragung der berechneten Orientierungspolarisation gegen die entsprechende Stokes-Verschiebung.

Die Gegenüberstellung der Donorzahlen der Lösemittel und der Emissionsmaxima der AuNC zeigt eine mögliche Wechselbeziehung. Im Fall der MUDA-stabilisierten AuNC sind mit steigender Donorzahl die Emissionsmaxima rotverschoben und auch die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden nehmen zu. Für DMBS-stabilisierte Goldnanocluster ist ein entgegengesetzter Trend festzustellen. Die

Emissionsmaxima verschieben sich entgegengesetzt zu den Donorzahlen zu höheren Wellenlängen. Für die Emissionsmaxima der MBS–AuNC ist keine Wechselbeziehung zu den Donorzahlen der Lösemittel zu identifizieren. Das Auftreten mehrerer Emissionsmaxima in Diethylenglycoldimethylether und Toluol ist hierbei mit Vorsicht zu betrachten. Wird als weiterer Ligand Dithiothreitol² (DTT) betrachtet, ist das gleiche Verhalten wie für MUDA–stabilisierte Goldnanocluster zu verzeichnen.^[193] Die ermittelten Daten sind tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 4.6), sie zeigen einen Umkehrpunkt der Beziehung $DN \leftrightarrow \lambda_{EM}^{max}$ bei den MBS–geschützten AuNC.

Tabelle 4.6 Werte für Donorzahl (DN) und Emissionsmaxima (EM) für die thiolstabilisierenden Liganden in verschiedenen Lösemitteln. Korrelationsbeziehungen sind mithilfe der Pfeile $\uparrow\downarrow$ bzw. $\downarrow\downarrow$ gekennzeichnet.

MUDA			DTT ^[193]			MBS			DMBS		
		1xSH			2xSH			2xCO			2xSH
		1xCO			2xOH			2xOH			2xCO
		1xOH									2xOH
LM	DN \downarrow	EM \downarrow [nm]	LM	DN \downarrow	EM \downarrow [nm]	LM	DN	EM [nm]	LM	DN \uparrow	EM \downarrow [nm]
TOL	0.1	352	DMA HOL	27.3 30.0	430 450	DIGL	24.0	379	HOL	30.0	431
ACN	14.1	418				TOL	0.1	431	DMA	27.3	443
DIGL	24.0	435				DMA	27.3	432	DIGL	24.0	463

Ein Erklärungsansatz könnte sein, dass die Anzahl funktioneller Gruppen des Liganden, die mit den Lösemittelmolekülen wechselwirken können, die Fluoreszenzeigenschaften beeinflussen. Diese Idee steht im Einklang mit dem bereits postulierten Einfluss der Ligand–Lösemittel–Wechselwirkungen auf die Anzahl der Emissionsbanden in Abschnitt 4.2.1. Werden die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der PCA–AuNC einbezogen, ist eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima mit steigender Donorzahl ersichtlich. Der Vergleich $DN \leftrightarrow \lambda_{EM}^{max}$ zeigt, dass sich der Ligand DL–Penicillamin mit den vier funktionellen Gruppen in die vorgestellte Reihe der Liganden gut einfügt. Analoge Wechselbeziehungen existieren zwischen den Emissionsmaxima der aminstabilisierten Goldnanocluster und den Donorzahlen der entsprechenden Lösemittel. Die λ_{EM}^{max} –Werte der Glutamin–geschützten Goldnanocluster verschieben sich bathochrom mit steigenden Donorzahlen. Im Gegensatz zu den fluoreszenten Goldnanoclustern mit den Liganden 1,12–Diaminododecan (DADD)²

² Diese Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit Ruth Herrmann im Rahmen der Anfertigung ihrer Bachelorarbeit^[193] gewonnen.

oder DL-Penicillamin (PCA), die eine hypsochrome Verschiebung für steigende Donorzahlen der entsprechenden Lösemittel zeigen, existiert kein Zusammenhang zu dem gewählten Polaritätsparameter für AHS–AuNC. Tabelle 4.7 fasst die Daten zusammen und veranschaulicht die Umkehrung einer möglichen Korrelation bei den AHS–AuNC.

Tabelle 4.7 Werte für Donorzahl (DN) und Emissionsmaxima (EM) für die aminstabilisierenden Liganden in verschiedenen Lösemitteln. Mögliche Korrelationen sind mithilfe der Pfeile \uparrow bzw. \downarrow gekennzeichnet.

DADD ^[193] 2xNH ₂			AHS 1xNH ₂ 1xCO 1xOH			PCA 1xNH ₂ 1xSH 1xCO/1xOH			GLU 2xNH ₂ 2xCO 1xOH		
LM	DN \downarrow	EM \uparrow [nm]	LM	DN	EM [nm]	LM	DN \downarrow	EM \downarrow [nm]	LM	DN \downarrow	EM \downarrow [nm]
DMA	27.3	399	DIGL	24.0	422	DIGL	24.0	406	H ₂ O	18.0	402
DIGL	24.0	407	HOL	30.0	427	HOL	30.0	429	DIGL	24.0	405
			DMA	27.3	435				DMA	27.3	427
			DMSO	29.8	440				DMSO	29.8	442

Die Existenz eines Umkehrpunktes in der Beziehung zwischen Donorzahl des Lösemittels und Emissionsmaximum von Metallnanoclustern ist bislang nicht bekannt. Grundsätzlich wird der Lösemiteleinfluss in bisherigen Studien kaum behandelt. ZHOU *et al.* erwähnen eine solvensabhängige Lumineszenz.^[170] Sie schlagen als Erklärung eine induzierte Elektronenumverteilung an der Clusteroberfläche vor, die durch eine Änderung der chemischen Umgebung bedingt ist und sich in der Verschiebung der Emissionsbanden äußert. Jedoch erwähnen sie keine mögliche Wechselbeziehung zwischen den Lösemiteleigenschaften und den Emissionsmaxima. Für Silbernanocluster bestehen lösemittelabhängige Studien. QU *et al.* zeigen für Polyethylenimin–stabilisierte AgNC einen linearen Zusammenhang zwischen $\Delta\nu_{\text{Stokes}}$ und Δf .^[194] Zwei Aspekte sind jedoch kritisch zu betrachten. Im Vergleich zu den Experimenten dieser Arbeit werden die AgNC nicht in den jeweiligen Lösemitteln hergestellt. Die Silbernanocluster werden wässrigen Lösungen entnommen und zur Untersuchung der Lösemittelabhängigkeit in diversen organischen Lösemitteln suspendiert. Diese Vorgehensweise war im vorliegenden Fall nicht möglich, da zu oft die Liganden oder AuNC ausgefallen sind. Der zweite kritische Aspekt betrifft die Tatsache, dass dennoch Abweichungen von der linearen Regression bestehen.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass Lösemittel und Ligandencharakter die Emissionseigenschaften der Goldnanocluster beeinflussen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind neben allgemeinen Lösemittelleffekten auch spezifische Wechselwirkungen gegeben. Vor allem die Fähigkeit des Lösemittels als Donor zu fungieren, scheint hierbei die Fluoreszenzeigenschaften der AuNC zu beeinflussen. Eine Begründung dafür, warum die Synthese der Goldnanocluster nur in einigen Lösemitteln möglich ist, konnte aus den Untersuchungen nicht abgeleitet werden.

4.2.2 Einfluss der Nanopartikel, der Temperatur und der MW-Leistung

Mit Blick auf die gezielte Herstellung von Goldnanoclustern mit gewünschten Fluoreszenzeigenschaften wird die Abhängigkeit der Emission von der eingesetzten Nanopartikelmenge, der Temperatur und der Mikrowellenleistung (MW-Leistung) untersucht. Die relativen Fluoreszenzintensitäten sind unter folgendem Aspekt zu betrachten: Es ist nicht auszuschließen, dass sich die Zusammensetzung der Goldnanopartikel-Chargen der ersten Stufe geringfügig unterscheidet. Außerdem können Einflüsse auf die Aktivsubstanz während des Crackvorgangs und damit auf die Fluoreszenzintensität nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hinsichtlich der Emissionsbandenlage sind jedoch nicht aufgetreten.

Zunächst wird ein etwaiger Einfluss der Einwaage an Goldnanopartikeln auf die Wellenlänge des emittierten Lichts überprüft. Dafür wird zusätzlich zu einem Ansatz mit einem Verhältnis von 10 mg Nanopartikeln zu 6 ml Lösemittel eine analoge Reaktion mit 5 mg Nanopartikeln durchgeführt. Die weiteren Reaktionsparameter bleiben unverändert. Abbildung 4.10 zeigt die um ein Vielfaches gesteigerte Fluoreszenzintensität für Glutamin-stabilisierte Goldnanocluster in *N,N'*-Dimethylacetamid. Die Lage der Emissionsmaxima ist identisch, lediglich der Umsatz wird beeinflusst. Gleiche Resultate zeigen andere Ligand-Lösemittel-Kombinationen. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentration war auch denkbar, dass sich durch unterschiedliche Agglomerationsneigung bei unterschiedlicher Verdünnung Nanocluster mit differierenden Emissionseigenschaften bilden. Dies ist damit auszuschließen, d. h. die eingesetzte Menge an Nanopartikeln beeinflusst nur die Fluoreszenzintensität.

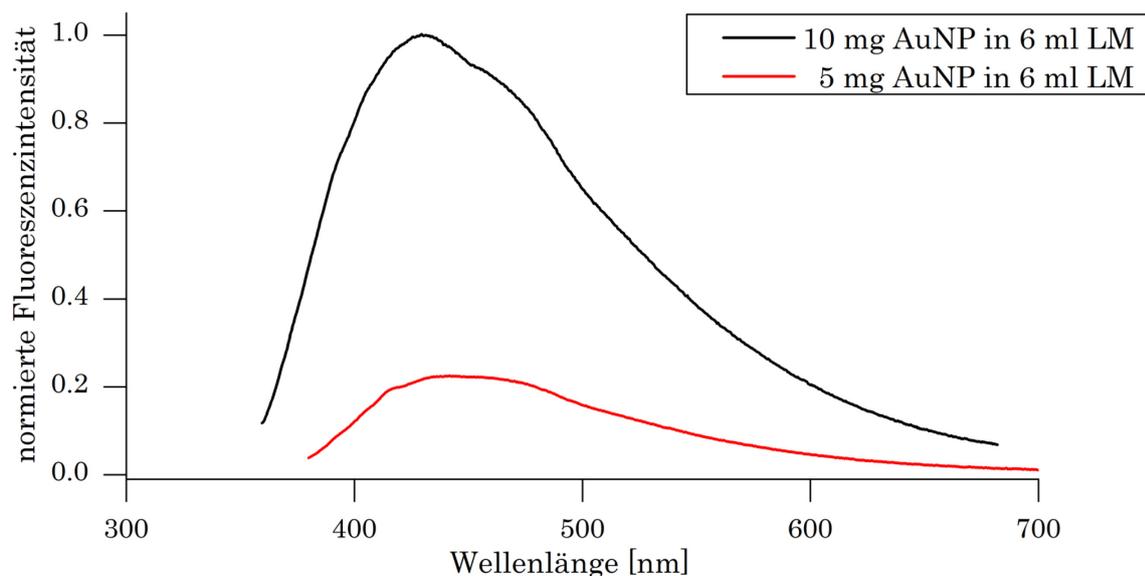


Abbildung 4.10 Fluoreszenzintensität Glutamin-stabilisierter Goldnanocluster in *N,N'*-Dimethylacetamid in Abhängigkeit von der Nanopartikel-Einwaage.

Tabelle 4.8 Konvertierung der Goldnanopartikel in die Goldnanocluster in Abhängigkeit der Temperatur; negativ (-), positiv (+).

Ligand	Lösemittel	ϵ'	T = 100 °C λ_{EM}^{max} [nm]	T = 160 °C λ_{EM}^{max} [nm]
MBS	<i>tert</i> -Butylbenzol	2.38	-	-
	Diethylenglycoldimethylether	7.23	-	+ 433/531
	1-Hexanol	13.3	-	-
	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	37.8	+ 550	+ 432
GLU	<i>tert</i> -Butylbenzol	2.38	-	-
	Diethylenglycoldimethylether	7.23	-	+ 405
	1-Hexanol	13.3	-	-
	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	37.8	+ 430	+ 427

In Anlehnung an vorangegangene Arbeiten, in welchen hochsiedende Lösemittel verwendet oder unter Rückfluss gearbeitet wurde, beruht die Ausgangssynthese auf einer Umsetzung am Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels. Die Konvertierung der Nanopartikel wird aber auch bei geringeren Temperaturen studiert und zeigt sowohl eine Abhängigkeit vom Liganden als auch vom Lösemittel. Tabelle 4.8 zeigt

die Ergebnisse der Untersuchungen für die Liganden Mercaptobernsteinsäure und L-Glutamin in verschiedenen Lösemitteln, die ähnliche Siedepunkte aufweisen, sich aber in ihrer Permittivität unterscheiden. Fluoreszente Lösungen MBS- und GLU-stabilisierter Goldnanocluster werden in Diethylenglycoldimethylether lediglich durch Konvertierung bei $T = 160\text{ °C}$ erhalten, in *N,N'*-Dimethylacetamid hingegen bei $T = 100\text{ °}$ und 160 °C . Nach Temperaturvariation weisen die Fluoreszenzspektren der MBS-AuNC in Diethylenglycoldimethylether zwei Emissionsmaxima, in *N,N'*-Dimethylacetamid ein lokales Maximum auf. Die wiederkehrenden Wellenlängen $\lambda_1 = 432/433\text{ nm}$ und $\lambda_2 = 531/550\text{ nm}$ bekräftigen die oben ausgeführte Annahme, dass es für MBS-stabilisierte Goldnanocluster zwei Koordinationsmotive gibt und sie je nach Lösemittel und Reaktionstemperatur bevorzugt gebildet werden. Überdies existiert für MBS-stabilisierte Goldnanocluster in DMA eine Temperaturabhängigkeit der Emissionseigenschaften. Bei geringeren Reaktionstemperaturen treten Emissionsbanden bei höheren Wellenlängen auf, während Temperaturen am Siedepunkt zu blauverschobenen Banden führen. Hingegen sind für GLU-stabilisierte AuNC im Lösemittel *N,N'*-Dimethylacetamid unabhängig von der Temperatur nahezu identische Emissionswellenlängen festzustellen. Für GLU-AuNC in DMA bestätigen die analogen Synthesen bei $T = 120\text{ °}$ und 140 °C , dass sich die Emissionseigenschaften nicht ändern, lediglich die Fluoreszenzintensität korreliert nachweislich (Abbildung 4.11). Zusätzlich belegt der Vergleich der Emissionsspektren, dass eine Synthese nahe dem Siedepunkt bzw. unter Rückfluss optimal ist. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen je nach Ligand-Lösemittel-Kombination zur Steigerung der Fluoreszenzintensität und/oder zur Entstehung zweier Emissionsbanden kommen kann.

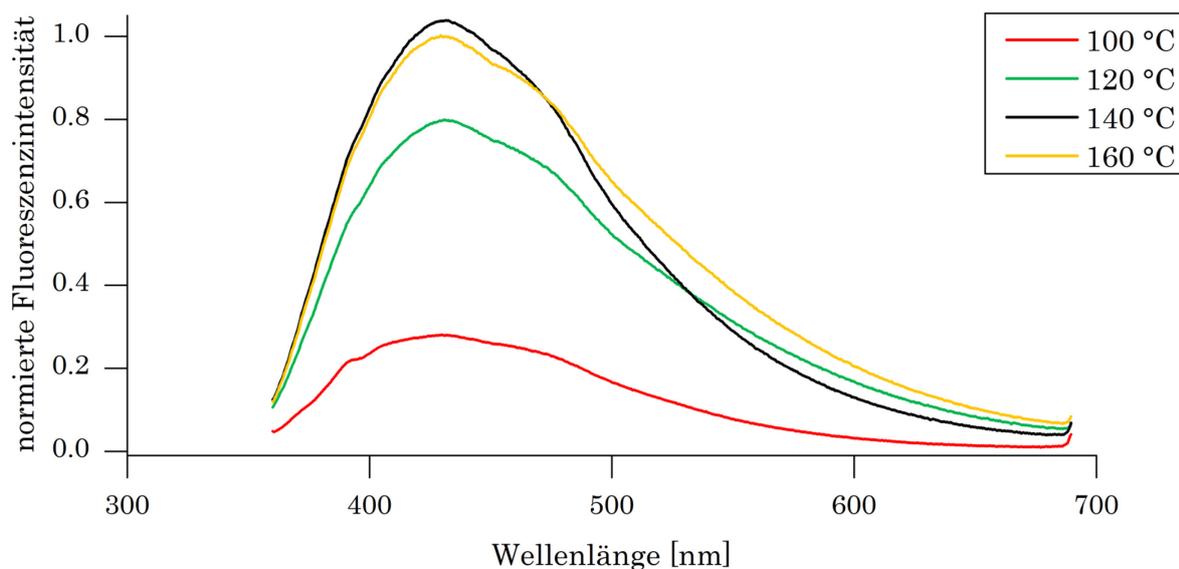


Abbildung 4.11 Fluoreszenzintensität Glutamin-stabilisierter Goldnanocluster in *N,N*-Dimethylacetamid in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 ersichtlich wurde, besteht kein Zusammenhang zwischen den erfolgreichen Ligand-Lösemittel-Kombinationen aus Tabelle 4.8 und den entsprechenden ϵ' -Werten der Lösemittel. Weder bei geringen noch bei hohen Dielektrizitätskonstanten läuft der Crackvorgang durchweg erfolgreich ab. Dessen ungeachtet fällt bei Betrachtung der Mikrowellenleistung über die Zeit auf, dass die maximale Auslenkung ihres Verlaufs für Lösemittel, in denen fluoreszente AuNC hergestellt werden können, wesentlich größer ist als für jene, in denen die Nanoclustersynthese nicht gelingt. Abbildung 4.12 zeigt das am Beispiel der Lösemittel Diethylenglycoldimethylether und *N,N*-Dimethylacetamid, in denen Glutamin-stabilisierte Goldnanocluster generiert werden können und für 1-Hexanol, in dem die Synthese nicht möglich ist. Da sich die Wechselwirkungen zwischen Lösemittelmolekülen und Mikrowellenfeld bei gleichbleibender Temperatur nur unwesentlich verändern, ist offensichtlich, dass der Crackprozess maßgeblich vom verwendeten Liganden abhängen muss. Vor allem wird das am Beispiel des Lösemittels 1-Hexanol deutlich. In Kombination mit dem Liganden 6-Aminohexansäure lassen sich fluoreszente AuNC synthetisieren, jedoch nicht unter Verwendung des strukturell verwandten Liganden L-Glutamin.

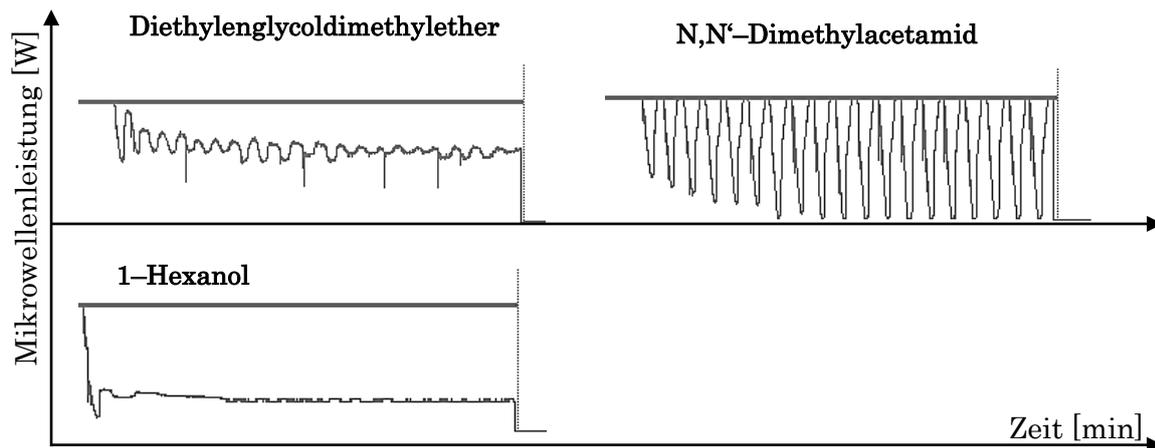


Abbildung 4.12 Verlauf der Mikrowellenleistung innerhalb einer Stunde für verschiedene Lösemittel. Temperatur $T = 160\text{ °C}$.

Eine Änderung der Mikrowellenleistung wirkt sich für alle betrachteten Lösemittel nicht auf den Verlauf der Kurve über die Zeit aus. Weiterhin verursacht die Änderung der Mikrowellenleistung im Falle der Glutamin-stabilisierten AuNC keine Verschiebung der Emissionsbande, nur abweichende Fluoreszenzintensitäten (Abbildung 4.13). Beginnt die Mikrowellenbestrahlung des Reaktionsgemisches mit 80, 100 oder 200 W sind die Emissionsspektren nahezu gleich. Kleine Abweichungen können auf die angesprochene Uneinheitlichkeit der Goldnanopartikel zurückgeführt werden. Lediglich die gepulste Bestrahlung, $3 \times 200\text{ W}$, führt zu einer merklichen Steigerung der Fluoreszenz. Dieser Sachverhalt wird durch weitere Experimente zur Herstellung GLU-stabilsierter Goldnanocluster in wässriger Lösung bestätigt (Abbildung 4.14). Andere Untersuchungen von YAN *et al.*^[168] führen mit kontinuierlicher Mikrowellenbestrahlung zu geringeren Fluoreszenzintensitäten.

Die Ergebnisse zeigen, dass unter Verwendung gleichbleibender Liganden und Lösemittel die Mikrowellenleistung nur mit der Fluoreszenzintensität korreliert. Unter gleichzeitiger Variation von Ligand und Lösemittel bzw. Temperatur verändern sich die Emissionsmaxima, sodass die Parameter für jede individuelle Kombination betrachtet werden müssen. Letztendlich wird deutlich, dass der Crackvorgang der Goldnanopartikel statt von einem vom Zusammenspiel mehrerer Reaktionsparameter abhängt.

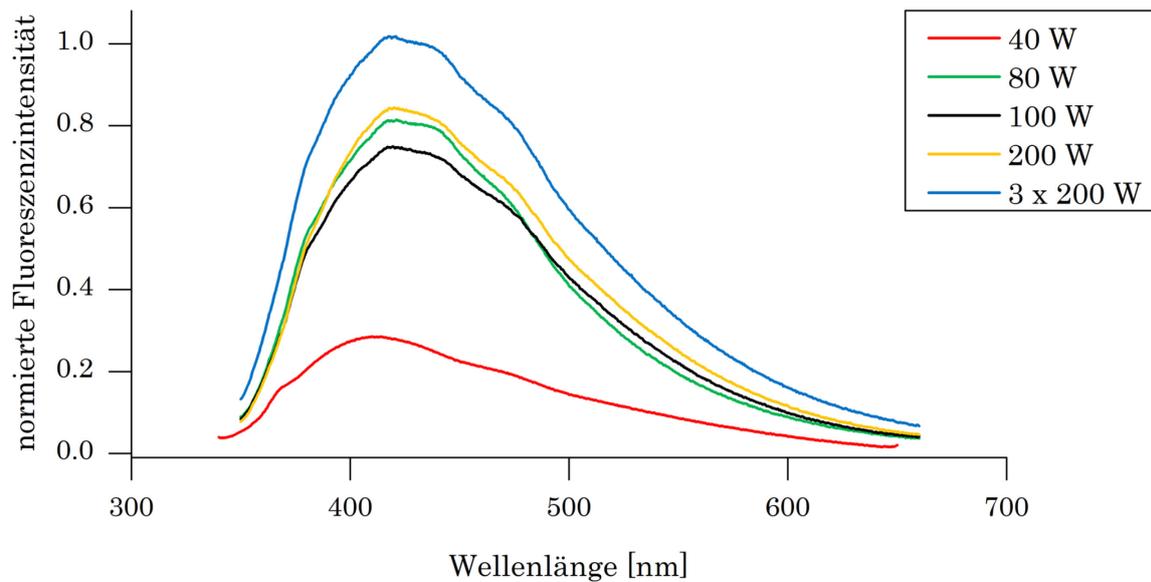


Abbildung 4.13 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten Glutamin-stabilerter Goldnanocluster in *N,N*-Dimethylacetamid in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung.

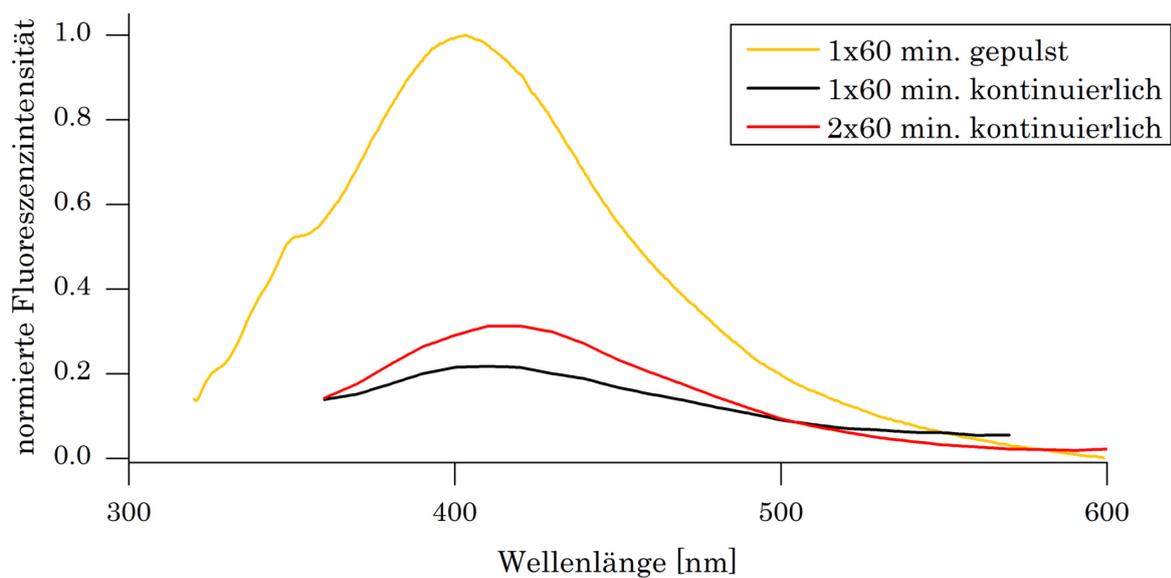


Abbildung 4.14 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten Glutamin-stabilerter Goldnanocluster in wässriger Lösung in Abhängigkeit von Bestrahlungsmodi und Zeit.

4.2.3 Quantenausbeuten fluoreszenter Goldnanocluster

Die Bestimmung der charakteristischen Quantenausbeuten fluoreszenter Goldnanocluster in Lösung erfolgt nach der Methode von PARKER und REES relativ zu einem Standard.^[138] Es wird Chininsulfat in Perchlorsäure als Referenzfarbstoff verwendet. Er wurde vom US-amerikanischen National Institute of Standards and Technology für die Fluoreszenzquantenausbeutebestimmung zertifiziert (SRM 936a).^[195] Chininsulfat eignet sich insbesondere, da es breite Absorptions- (280–380 nm) und Emissionsbanden (380–580 nm) aufweist. Weiterhin ist es in Lösung stabil und die Quantenausbeute wird nicht durch Sauerstoffquenchen beeinflusst. Die Referenz zeigt nur eine minimale Fluoreszenzabnahme durch Konzentrationsunterschiede. In Schwefelsäure ist die Quantenausbeute von Chininsulfat abhängig von der Säurekonzentration (1 mol/l H₂SO₄ 54.6 %, 0.1 mol/l H₂SO₄ 50.8 %), in Perchlorsäure hingegen nicht. Für den Bereich von 0.1–1 mol/l HClO₄ beträgt die Quantenausbeute konstant 60±0.02 %.^[139, 196]

Den Quantenausbeuteberechnungen werden die fluoreszenzspektroskopischen Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2 zugrunde gelegt. Die Berechnungen erfolgen zum Vergleich einerseits mit den fluoreszenzspektroskopischen Daten von Chininsulfat (λ_{350}) und andererseits mit jenen für die Goldnanocluster (λ_{EX}). Mithilfe dieser Werte und der Optischen Dichte, entnommen aus den UV/Vis-Daten der fluoreszenten Lösungen, werden gemäß Gleichung 2.10 die Quantenausbeuten der ligandenstabilisierten Goldnanocluster berechnet. Für die Berechnung mit gleicher Anregungswellenlänge für Probe und Referenz kürzt sich der Quotient $I_R(\lambda_{EX,R})/I_P(\lambda_{EX,P})$ heraus. Die ermittelten Quantenausbeuten fasst Tabelle 4.9 zusammen. Entsprechende Werte für temperatur- und leistungsabhängige Synthesemethoden werden jedoch nicht aufgeführt, da ihr Einfluss auf die Ligand-Lösemittel-Kombinationen zu individuell erscheint und eine Vergleichbarkeit nicht gewährleistet ist.

Tabelle 4.9 Quantenausbeuten ausgewählter fluoreszenter Goldnanocluster relativ zu Chininsulfat.

Liganden R-SH		Quantenausbeute [%]	
		λ_{350}	λ_{EX}
MUDA	ACN	0.39	0.39
	DIGL	1.11	1.11
	TOL	1.09	1.00
MUOL	DIGL	2.01	1.88
MBS	DIGL	0.36	0.36
	DMA	1.46	1.46
	TOL	0.94	0.94
DMBS	DIGL	0.30	0.24
	DMA	0.36	0.36
	HOL	1.17	1.17
Liganden R-NH ₂		Quantenausbeute [%]	
		λ_{350}	λ_{EX}
AHS	DIGL	2.28	2.08
	DMA	6.41	6.41
	DMSO	5.64	5.64
	HOL	7.29	7.29
GLU	DIGL	1.94	1.74
	DMA	3.54	3.54
	DMSO	2.64	2.41
	H ₂ O	0.46	0.43
PCA	DIGL	0.62	0.62
	HOL	4.66	4.66
Liganden R-PR ₃		Quantenausbeute [%]	
		λ_{350}	λ_{EX}
TPA	ACN	4.84	4.41
	EtOH	3.71	3.07
	H ₂ O	5.33	4.86

Die berechneten Quantenausbeuten bezogen auf die verschiedenen Anregungswellenlängen sind nahezu identisch, die Abweichungen liegen im Toleranzbereich der Messgenauigkeit.^[140] Auffällig sind die geringeren Quantenausbeuten für thiolstabilisierte AuNC. Zunächst könnten die geringen Werte auf das Liganden : Au³⁺-Verhältnis zurückgeführt werden, welches die

Quantenausbeuten stark beeinflusst.^[197] Da jedoch dieses Verhältnis für alle Liganden gleich ist, bleibt festzuhalten, dass Goldnanocluster deren Liganden harte oder hart–weiche aurophile Gruppen besitzen, gesteigerte Quantenausbeuten im Vergleich zu AuNC mit Liganden ausschließlich weicher Substituenten zeigen. Die Quantenausbeuten von AuNC mit Liganden harten Charakters liegen in der Größenordnung 10^{-2} . Diese Ergebnisse scheinen aufgrund bereits veröffentlichter Daten der Goldnanopartikel und des weichen Charakters von Gold und Schwefel erstaunlich. Sie sprechen dafür, dass sich entweder der Charakter von Gold hinsichtlich der Weichheit verändert hat und/oder die Steigerung der Quantenausbeuten nicht primär durch die Au–L–Wechselwirkung, sondern durch intermolekulare Kräfte zwischen Ligand und Lösemittel herbeigeführt wird.

Mit Blick auf die systematische Variation des aurophilen Charakters der Liganden mit ausschließlich weichen bis hin zu ausschließlich harten Gruppen werden die relevanten Nanocluster nur in Diethylenglycoldimethylether erhalten (Tabelle 4.10). Die Quantenausbeuten widerlegen anhand der PCA–stabilisierten AuNC, dass gemischt–funktionalisierte Liganden am besten geeignet sind. Vielmehr rückt auch dieser Vergleich die Liganden mit harten koordinierenden Gruppen für weitere Betrachtungen in den Vordergrund. Bezüglich der PCA–stabilisierten Goldnanocluster ist jedoch seit jüngsten Studien^[198] bekannt, dass möglicherweise die Goldnanocluster mit einem enantiomerenreinen Liganden herzustellen sind, jedoch nicht mit dem racemischen Gemisch.

Tabelle 4.10 Quantenausbeuten [%] der Goldnanocluster in Abhängigkeit des aurophilen Charakters der Liganden und der Lösemittel.

Lösemittel	GLU 2xNH ₂	AHS 1xNH ₂	PCA 1xNH ₂ /1xSH	MBS 1xSH	DMBS 2xSH
DIGL	2.05	2.34	0.70	0.36	0.28
DMA	3.54	6.41	–	1.58	0.36
DMSO	2.71	5.64	–	–	–
HOL	–	7.29	4.66	–	–

Zum Vergleich der erhaltenen Quantenausbeuten mit literaturbekannten Werten sind in Tabelle 4.11 ausgewählte Daten zu bereits untersuchten Goldnanoclustern aufgeführt.

Tabelle 4.11 Ausgewählte Daten der Literatur zu untersuchten fluoreszenten Goldnanoclustern, sortiert nach Veröffentlichungsjahr.

Ligand	Herstellungsmethode	$\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}$ [nm]	QY [%]	Lit.
Glutathion	Reaktionsgemisch rühren	330–730/ 413–885	10^{-4}	[199]
Hexandithiol	Reaktionsgemisch rühren Ultraschall	344/386 359/407	10–20	[140]
Polyamidoamin Dendrimer (G4OH)	Inkubator	387/458 450/540 500/570 550/610	38 15 12 9	[200]
Diverse Liganden	Erhitzen unter Rückfluss ligand etching	350/450	5–8	[201]
Glutathion	Reaktionsgemisch rühren pH-abhängig	370/465 535/700	15 0.19	[178]
Histidin Glutathion	Ultraschallbad	365/450	5 10	[170]
Glutathion	ligand etching	514/690	0.19	[202]
1-Hexanthiol		514/730	0.01	
Dodecanthiol Phenylethylthiol			10^{-3} 10^{-3}	
Rinderalbumin	Mikrowellenbestrahlung	365/613	6	[167]
PTMP-PMMA*	UV-Bestrahlung	365/680	2.6–4.8	[8]
PTMP-PMMA*	UV-Bestrahlung	360/610	5.3	[164]
Dodecylamin	Reaktionsgemisch rühren	360/436	19	[172]
Glutathion	Reaktionsgemisch rühren	590/745	5.3	[171]
Mercaptobernsteinsäure Tiopronin	Reaktionsgemisch rühren	470/785	3.4 3.8	[9]
Dihydroliponsäure	MW-Bestrahlung	580/725	2.9	[169]
Diverse Polymere	UV-Bestrahlung	375/412 375/433	20.1	[203]
L-Penicillamin D-Penicillamin	Reaktionsgemisch rühren	410/630	1.0 5.4	[198]

* Pentaerythritol-funktionalisierte Poly(methylmethacrylat)

Die Übersicht zeigt insbesondere für den oft verwendeten Liganden Glutathion inhomogene QY-Werte. Auch wird deutlich, dass in anderen Arbeiten sterisch anspruchsvollere Liganden wie Polymere und Peptide zur Generierung fluoreszenter Goldnanocluster eingesetzt werden. Eventuell ist der geringere sterische Anspruch

der in dieser Arbeit verwendeten Liganden ein möglicher Erklärungsansatz, weshalb der Versuch der Konvertierung für einige Ligand-Lösemittel-Kombinationen fehlschlug. Auffällig ist auch, dass polymerstabilisierte AuNC grundsätzlich höhere Quantenausbeuten besitzen. Werden diese außer Acht gelassen, so liegen die Quantenausbeuten der hier vorgestellten Goldnanocluster jedoch im erwarteten Bereich (10^{-5} – 10^{-1}). Weiterhin untermauert die beträchtliche Quantenausbeute Dodecylamin-stabilsierter Goldnanocluster^[172] die guten Ergebnisse der hier verwendeten Aminoliganden, sodass eine Änderung des weichen Charakters von Gold in den ultrakleinen Nanoclustern nahe liegt. Tieferegehende Vergleiche der erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur sind aufgrund der unterschiedlichen strukturellen Charakteristik literaturbekannter und in der Arbeit verwendeter Liganden nicht möglich.

4.3 Untersuchungen zur Größe der Goldnanocluster

Die Größe von Nanopartikeln wird klassischerweise mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Literaturdaten für Goldnanocluster mit einer Größe < 1 nm sind allerdings kritisch zu betrachten. Einige Arbeitsgruppen berichten davon, dass die ultrakleinen Spezies nicht unter einem hochauflösenden Mikroskop zu sehen sind.^[171] Andere beschreiben den Effekt, dass Nanocluster, die wenige Sekunden dem Elektronenstrahl (~ 200 keV) ausgesetzt sind, zu größeren Nanopartikeln agglomerieren.^[178, 179] Schlussendlich können TEM-Untersuchungen für diesen Größenbereich keine vertrauenswürdigen Ergebnisse liefern. Weiterhin ist die 3D-Struktur von Partikeln kleiner als 4–5 nm mittels Röntgenbeugungsverfahren nicht zuverlässig bestimmbar, da sie die Mindestgröße um kohärente Strahlung zu detektieren, unterschreiten. Derartige Beispiele offenbaren die Schwierigkeiten, die bei der Analyse der Goldnanocluster mithilfe konventioneller Methoden auftreten. Oftmals scheitern Untersuchungen an Auflösungs- bzw. Nachweisgrenzen oder an der Notwendigkeit kristalliner Proben. Um dennoch eine Aussage über die Größe der ligandenstabilisierten Goldnanocluster zu treffen, werden die Ergebnisse verschiedener Auswerteverfahren der Fluoreszenzspektroskopie, der Massenspektrometrie und der dynamischen Lichtstreuung gegenübergestellt.

4.3.1 ...auf Basis der Fluoreszenzspektroskopie

Goldnanoclustern werden aufgrund ihrer geringen Anzahl an Goldatomen und besetzten Zuständen molekülähnliche Eigenschaften zugesprochen, zu denen auch die vorgestellten Fluoreszenzeigenschaften zählen. Die Clustergröße, bei der es im Gold zur Diskretisierung der Energiezustände und möglicher Fluoreszenz kommt, hat KUBO 1962 mithilfe der FERMI-Energie abgeschätzt.^[204] In einem Partikel mit N Atomen lässt sich der Abstand zwischen den Energieniveaus über den Zusammenhang $\delta \approx E_{\text{FERMI}}/N$ bestimmen. Sind die Abstände kleiner als die thermische Energie $k_{\text{B}}T$ (BOLTZMANN-Konstante k_{B}), so ist eine Anregung von Elektronen ohne sofortigen strahlungslosen Zerfall und eine Steigerung der Quantenausbeute im Vergleich zum bulk-Material ($QY_{\text{Au}} = 10^{-10}$) möglich. Für Gold mit einer FERMI-Energie von $E_{\text{F}} = 5.5$ eV liegt diese Grenze bei einer Clustergröße von Au_{214} ($T = 298$ K). Ähnliche Rechnungen zeigte auch JIN^[17], der eine Grenze von ca. 1.7 nm-großen Nanopartikeln ermittelte. Insbesondere für Goldnanocluster, welche in der Größenordnung der FERMI-Wellenlänge liegen ($d_{\text{Au}} \approx \lambda_{\text{F}} \approx 0.5$ nm, Berechnungen im Anhang), werden intensive Fluoreszenzeigenschaften erwartet. Seit Beginn des 21. Jahrhunderts haben zahlreiche Arbeitsgruppen experimentelle Daten zur Größe von Goldnanoclustern und ihrer Quantenausbeute veröffentlicht, die diese Berechnungen belegen. Ausgewählte Beispiele zeigt Tabelle 4.12.

Erste fluoreszente, ligandenstabilisierte Goldnanocluster wurden von WILCOXON *et al.*³ 1998 erwähnt.^[205] Ausführlichere Untersuchungen zu Fluoreszenz und Größe stammen von LINK *et al.* (2002)^[206], JIN *et al.* (2004)^[75] sowie von Zheng und Mitarbeitern.^[32, 207] Insbesondere mit den Berichten von Zheng *et al.* wurde großes Interesse an den ultrakleinen Goldspezies und ihrem strukturellen Charakter geweckt. Sie haben unter Verwendung von amidofunktionalisierten Dendrimeren fluoreszente Gold- und Silbernanocluster stabilisiert. Eine Untersuchung zu deren Größe erfolgte massenspektrometrisch. Da in den hergestellten Substanzproben fluoreszente neben nichtfluoreszenten Spezies vorlagen, bestimmten sie die Größe der Nanocluster über die Korrelation der Fluoreszenzintensität ($\lambda_{\text{EM}}^{\text{max}}$) mit den entsprechenden Massenspektren. Mittels Elektrosprayionisation (ESI) identifizierten sie auf diese Weise Au_5 , Au_8 , Au_{13} , Au_{23} und Au_{31} als Spezies mit

³ Wilcoxon *et al.* berichteten von kleinen Goldnanopartikeln blauer Fluoreszenz ($\lambda_{\text{EM}} = 440$ nm). Aufgrund der Heterogenität der Probe wurde die exakte Bestimmung der emittierenden Spezies nicht vorgenommen.

außergewöhnlich hoher Quantenausbeute. Die Cluster mit 8 bzw. 13 Goldatomen zählen hierbei zu den bereits erwähnten „magischen“ Clustergrößen.

Tabelle 4.12 Übersicht ausgewählter Literaturdaten bekannter Goldnanocluster hinsichtlich Fluoreszenzemission, Clustergröße und Größenbestimmungsmethode.

Anzahl Goldatome	Methode zur Größenbestimmung	$\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ [nm]		Lit.
Au ₃	MALDI (ohne Matrix)	305	340	[75]
Au ₃	MALDI (DHBA)	410	630	[198]
Au ₅	MALDI (CHCA)	360	610	[164]
Au ₅	MALDI (CHCA)	375	412/433	[203]
Au ₈	ESI	365	450	[170]
Au ₈	MALDI (AZA)	360	436	[172]
Au ₈	MALDI (HABA+DHBA); DLS	365	465	[166]
Au ₈	ESI	370	465	[178]
Au ₂₅	UV/VIS	535	700	
Au ₈	Jellium-Modell	387	458	[200]
Au ₁₃		450	540	
Au ₁₇			570	
Au ₂₃			610	
Au ₈	MALDI (MBA)	385	476	[208]
Au ₁₃		433	496	
Au ₁₁	ESI	350	450	[201]
Au ₁₈	MALDI (CHCA); ESI	590	745	[171]
Au ₂₅	Vergleich mit bekannten Au ₂₅ -Clustern	500	800/1100	[206]
		514	690/730	[202]
		527	680	[179]
Au ₁₀₋₃₉	ESI	330-730	413-885	[199]

Zheng *et al.* wiesen auf der Basis dieser Ergebnisse eine Korrelation zwischen den Abständen der Energieniveaus und der FERMI-Energie in Abhängigkeit vom Wigner-Seitz-Radius r_s bzw. der Anzahl der freien Elektronen nach. Sie formulierten eine Abhängigkeit von Emissionsmaxima und Größe der N-atomigen Goldnanocluster entsprechend Gleichung 4.3.⁴

$$\hbar\omega_0 \cong \Delta E_{Emission} = \frac{E_F}{N^{1/3}} = \frac{E_F r_s}{R} \quad 4.3$$

⁴ Entsprechend der Elektronenkonfiguration von Gold gilt N = Anzahl der Valenzelektronen.

Der mathematische Zusammenhang $N = \left(\frac{E_F}{E_{EM}}\right)^3$ findet in der Literatur fortwährend Anwendung zur Ermittlung der Clustergröße.^[200, 208] Er wird im Folgenden verwendet, um von den bereits vorgestellten Fluoreszenzemissionsspektren der Goldnanocluster Rückschlüsse auf ihre Nuklearität zu ziehen. Aufgrund der großen Halbwertsbreiten der Emissionsbanden liegt die Vermutung nahe, dass fluoreszente Goldnanocluster verschiedener Größen nebeneinander vorliegen und ihre Banden überlappen (Abbildung 4.15).

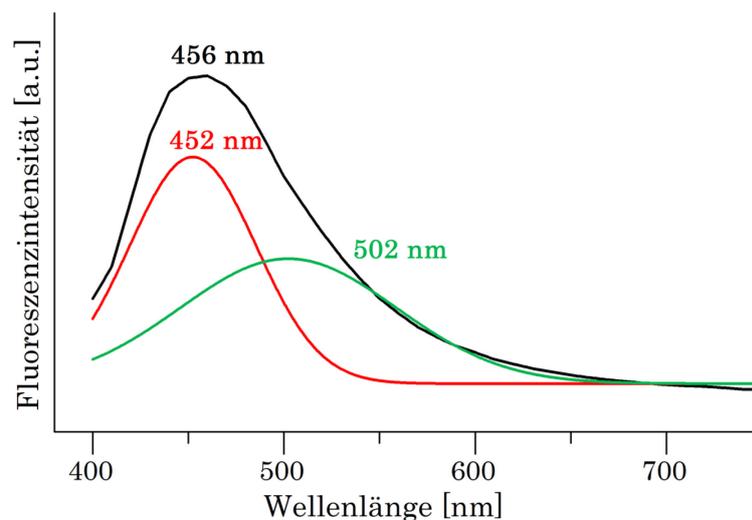


Abbildung 4.15 Mögliche spektrale Überlappung zweier Goldnanoclustergrößen.

Um diese mögliche spektrale Überlappung zu überprüfen, werden vor der Berechnung anregungswellenlängenabhängige Spektren der Proben betrachtet und die Emissionsmaxima gegenübergestellt. Gleichung 4.3 ist zu entnehmen, dass bei einer Verschiebung des Emissionsmaximums um mehr als 30 nm von mehreren Spezies bzw. einer breiten Partikelverteilung auszugehen ist (siehe 2.3.2, Regel von KASHA). In Abbildung 4.16 sind exemplarisch die wellenlängenabhängigen Emissionsspektren AHS-stabilsierter Goldnanocluster in verschiedenen Lösemitteln gezeigt.

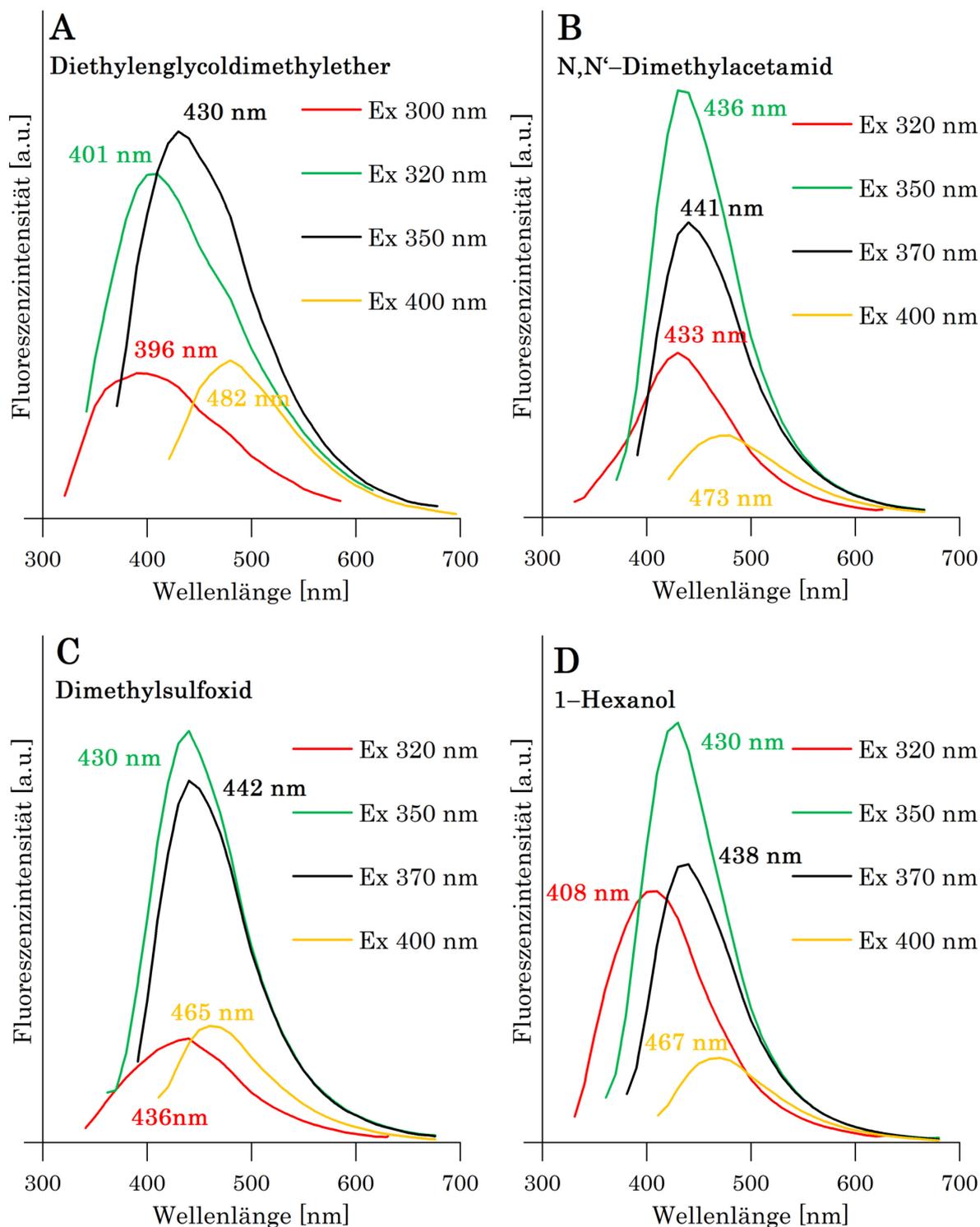


Abbildung 4.16 Anregungswellenlängenabhängige Emissionsspektren für AHS-stabilisierte Goldnanocluster in den Lösemitteln A) Diethylenglycoldimethylether, B) *N,N'*-Dimethylacetamid, C) Dimethylsulfoxid, D) 1-Hexanol.

Die Spektren zeigen eindeutig das Vorliegen verschiedenartiger Spezies. Teilbild A lässt für $\lambda_{\text{EX}} = 300 - 320$ nm auf Cluster der Größe Au_5 schließen. Des Weiteren ist den Halbwertsbreiten der Emissionsbanden zu entnehmen, dass hauptsächlich Au_8 - und geringe Anteile Au_{13} -Cluster vorhanden sind. Die Emissionsbanden in Teilbild

B zeigen im Vergleich zu jenen in Teilbild A eine geringere Größenverteilung. Vorherrschende Spezies sind Au₈-Cluster, lediglich die Anregung bei $\lambda_{\text{EX}} = 400$ nm weist auf einen geringen Anteil an Au₁₃-Clustern hin. Im Teilbild C signalisieren im Rahmen der Genauigkeit alle Maxima eine einheitliche Clustergröße von Au₈. Geringe Anteile an Au₅ und Au₁₃ könnten vorhanden sein. In Teilbild D geben die Emissionsbanden Hinweise auf Spezies der Größe Au₅, Au₈ und Au₁₃. Die ermittelten Clustergrößen aller bereits vorgestellten ligandenstabilisierten Goldnanocluster sind in Tabelle 4.13 für die verschiedenen Lösemittel aufgeführt. Dabei sind die dominierenden Spezies rot hervorgehoben.

Tabelle 4.13 Größe der ligandenstabilisierten Goldnanocluster in verschiedenen Lösemitteln, berechnet gemäß $N = \left(\frac{E_{\text{F}}}{E_{\text{EM}}}\right)^3$.

Ligand	Lösemittel	λ_{EX} [nm]	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{max}}$ [nm]	Au _n
AHS	DIGL	300	396	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃
		320	401	
		350	430	
		400	483	
	DMA	320	433	Au ₈ Au ₁₃
		350	436	
		370	441	
		400	473	
	DMSO	320	430	Au ₈
		350	436	
		370	443	
		400	465	
HOL	320	408	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃	
	350	430		
	370	438		
	400	467		
GLU	DIGL	300	361	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃
		320	392	
		350	426	
		400	474	
	DMA	320	385	Au ₅ Au ₈
		350	427	
		370	449	
		400	475	
	DMSO	320	428	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃
		350	439	
		370	455	
		400	474	

	H ₂ O	300 320 350 400	403 399 437 463	Au ₅ Au ₈		
MUDA	ACN	300 320 350 400	412 411 415 470	Au ₅ Au ₈		
		DIGL	320 350 370	408 430 432	Au ₅ Au ₈	
			TOL	300 320 350 400	351 359 420 485	Au ₃ Au ₅ Au ₈
				DIGL	320 370 400 450	375/430/530 461/522 488 523
	DMA	300 350 370 400			400 432/514 454 484	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃
		TOL			320 350 370 400	400/524 431/520 438/510 515
DIGL			320 350 400		358/425/510 437/507 463	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃
			DMA	320 350 370 400	429 443 458 487	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃
	HOL			320 350 370 400	428 431 441 462	Au ₅ Au ₈
DIGL		320 350 370		390 416 423	Au ₅ Au ₈	
		HOL		320 350 370	425 426 440	Au ₅ Au ₈ Au ₁₃

		390	463	
TPA	ACN	280	407	Au ₅ Au ₈
		300	407	
		350	411	
		380	438	
	H ₂ O	280	411	Au ₅ Au ₈
		330	409	
		370	440	
		400	465	

Bei der Bewertung der ermittelten Clustergrößen sollten folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Die dem angewendeten mathematischen Zusammenhang zugrunde gelegten Daten von Zheng *et al.* folgen einer $N^{-1/3}$ -Proportionalität (Jellium-Modell) und nicht wie von KUBO erwartet gemäß N^{-1} . Aus diesem Grund wird diese Proportionalität für weitere Literaturdaten überprüft. In Abbildung 4.17 ist die Anzahl der Goldatome sowohl gegen die Emissionsmaxima der Arbeitsgruppe um ZHENG aufgetragen, als auch gegen ihre prognostizierte Abhängigkeit (■). Des Weiteren werden die Werte nach KUBO (■) sowie die der vorgestellten Literaturdaten in die Grafik aufgenommen. Für größere Cluster ($N > 23$) ist herauszustellen, dass die Anharmonizität des Energiepotentials zunimmt, weshalb ZHENG *et al.* einen entsprechenden Parameter eingeführt haben. Die dazugehörige Funktion ($-\cdot\cdot-$) ist ebenfalls im Diagramm kenntlich gemacht. Es ist ersichtlich, dass die Emissionsmaxima bekannter Goldnanocluster nicht der N^{-1} -Abhängigkeit des Kubo-Kriteriums gehorchen. Kritisch betrachtet entsprechen aber auch nur wenige Werte exakt dem Kurvenverlauf für $E_F/N^{-1/3}$. Sie zeigen eine signifikante Abweichung von den erwarteten Emissionsmaxima. Möglicherweise ist dieses Phänomen mit der Inhomogenität der Nanoclustergröße in den untersuchten Proben zu erklären. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Tatsache, dass LEE *et al.* in Abwesenheit von Goldspezies und nur allein mit Polyamidoamin-Dendrimern ähnliche Ergebnisse wie ZHENG erhalten haben.^[209]

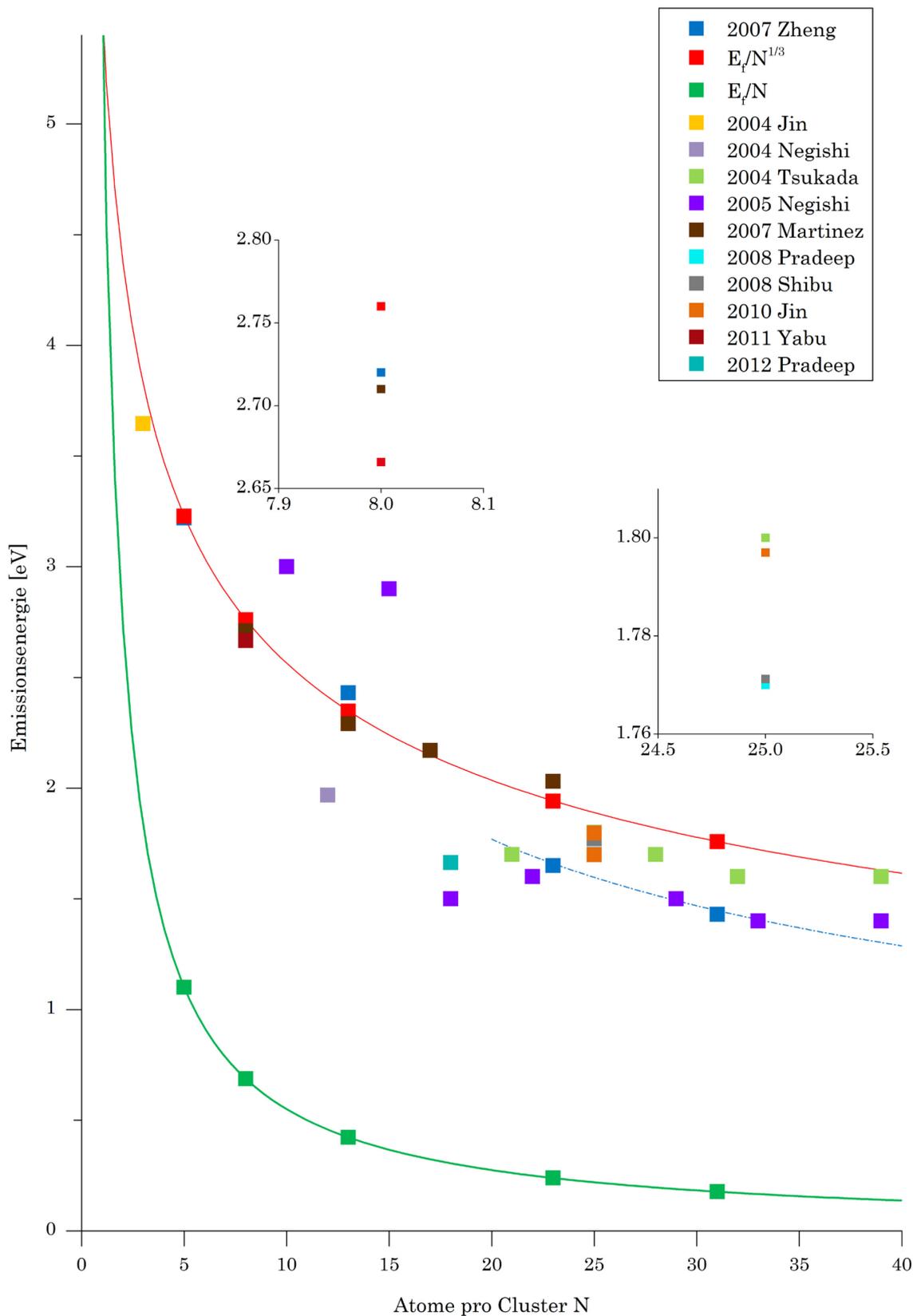


Abbildung 4.17 Literaturwerte für gemessene Emissionsmaxima von Goldclustern unterschiedlicher Atomanzahl. Prognostizierter Verlauf der Abhängigkeit zwischen E_{Emission} und N , der Anzahl an Goldatomen im Cluster nach KUBO und nach ZHENG.

Zusammenfassend ist eine Skalierbarkeit gemäß Gleichung 4.3 nicht zweifelsfrei bewiesen, jedoch scheint der mathematische Zusammenhang ein anwendbares Modell zur ersten Abschätzung von Nanoclustergrößen zu sein. Demzufolge stellt sich die Frage nach weiteren potentiellen Analysemethoden, die zur Größenbestimmung der Goldnanocluster herangezogen werden können.

4.3.2 ...auf Basis der Massenspektrometrie

In der Literatur finden sich massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI-TOF und ESI-MS), die der Größenbestimmung von Goldnanoclustern zugrunde gelegt werden. Kritisch dabei ist jedoch, dass vollständige Cluster in kleinere Fragmente gespalten werden. Detektiert werden vorrangig ionische Spezies der Form $[\text{AuL}_2]^+$, $[\text{AuL}_2\text{-H}]^-$ und $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{-H}]^-$. Speziell bei Thiol-Liganden wird häufig die S-C-Bindung gespalten und verschiedene Cluster der Zusammensetzung $[\text{Au}_n\text{S}_m]^-$ werden erfasst.^[171, 179, 210] Eigene Untersuchungen bestätigen diese Fragmentierungsneigung für verschiedene Matrizes. Die Vielfalt der möglichen Fragmente in Abhängigkeit von der verwendeten Matrix wird anhand der TPA-stabilisierten Goldnanocluster in Tabelle 4.14 gezeigt.

Tabelle 4.14 Erhaltene Fragmente TPA-stabilsierter Goldnanocluster unter Verwendung verschiedener Matrizes bei massenspektrometrischen Untersuchungen (MALDI-TOF).

Lösemittel AuNC	Matrix		m/z	Fragment
EtOH	DCTB	THF	512	$[\text{Au}(\text{TPA})_2]^+$
	AZA	EtOH	551	$[\text{Au}_2(\text{TPA})]^+$
H ₂ O	DHB	ACN/H ₂ O	–	–
	DCTB	THF	663	$[\text{Au}_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
	MBT	MeOH/ H ₂ O	–	–

Ansatzpunkte für die Verbesserung der Analysemethode ergeben sich aus dem Befund, dass die Fragmentierung lediglich bei Untersuchungen in orthogonaler Messgeometrie auftritt.^[178, 199] Weitere Möglichkeiten vollständige Cluster zu detektieren, sehen NEGISHI *et al.* in der Optimierung der Messbedingungen hinsichtlich des Aufheizens der Kapillare und des Desolvationsprozesses.^[211] Auch spielt die Messmethodik bei der Detektion unterschiedlicher Goldnanoclustergrößen

eine wichtige Rolle. Es existieren MALDI–Untersuchungen für Au₈– und Au₂₅–Nanocluster, bei denen trotz identischer Ligandenstabilisierung ausschließlich die größeren Au₂₅–Spezies detektiert werden.^[212]

Obwohl die massenspektrometrischen Analysemethoden häufig mit dem Ziel der absoluten Größenbestimmung eingesetzt werden (vgl. Tabelle 4.12), zeigen die genannten Probleme, dass die Ergebnisse oft nur ergänzend zu verwenden sind bzw. fundierte Aussagen zur Clustergröße letztendlich einer speziellen Messtechnik bedürfen.

4.3.3 ...auf Basis dynamischer Lichtstreuexperimente

Das Prinzip dieses Größenbestimmungsverfahrens beruht darauf, dass das von Goldnanoclustern gestreute Laserlicht aufgrund der BROWN'schen Molekularbewegung Fluktuationen in der Streuintensität zeigt. Diese stetigen Bewegungen beinhalten Informationen darüber, mit welcher Geschwindigkeit sich die Teilchen bewegen. Demzufolge ist es möglich, ihren Diffusionskoeffizienten und ihren hydrodynamischen Radius zu bestimmen. Die Angaben der Gerätehersteller zum Bereich bestimmbarer Teilchengrößen belaufen sich auf 0.3 nm – 1 µm, wobei allerdings Werte kleiner als 1 nm mit großer Unsicherheit behaftet sind. Obwohl sich die Größen der untersuchten Goldnanocluster im unteren Grenzbereich bewegen, werden anschauliche Ergebnisse für TPA–stabilisierte AuNC in wässriger Lösung erhalten. Die TPA–stabilisierten Goldnanocluster werden direkt nach dem Mikrowellen crackprozess und nach einem Jahr untersucht. Die Farbänderung der Lösung und die entsprechenden UV/Vis–Spektren (Abbildung 4.18) veranschaulichen die Veränderung des Systems bzw. der Goldnanocluster im Laufe der Zeit. Nach dem Crackvorgang ist die Lösung nicht mehr dunkelrot und das Absorptionsmaximum der Goldkolloide ist nicht mehr vorhanden. Das UV/Vis–Spektrum, der optisch dünnen, farblosen Lösung, weist eine neue Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{Abs}} = 330 \text{ nm}$ auf, die den fluoreszenten Goldnanoclustern zuzuordnen ist. Nach einem Jahr hat sich neben dieser Absorptionsbande die Plasmonenbande der Goldkolloide zurückgebildet. Neben fluoreszenten liegen agglomerierte Partikel in der Lösung vor. Nach einem weiteren Jahr kommt es zur Sedimentation der Goldpartikel.

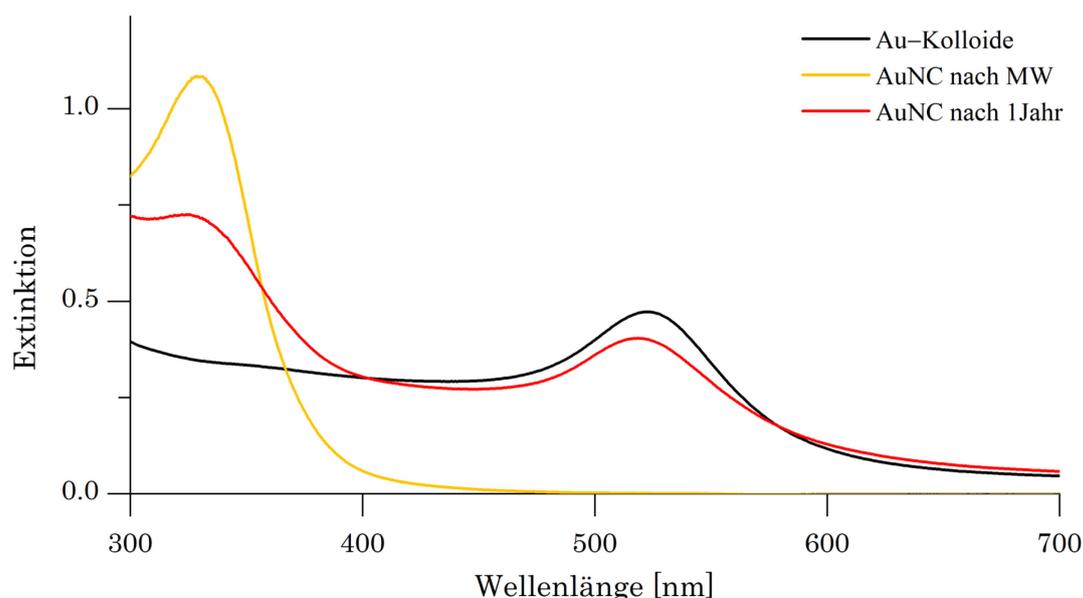
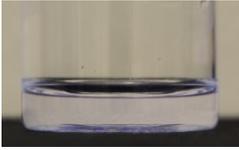
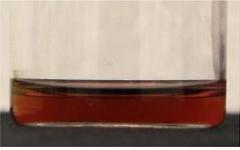
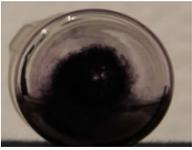


Abbildung 4.18 UV/Vis-Spektren TPA-stabilisierter Goldkolloide und -nanocluster nach dem Crackprozess und nach 1 Jahr.

Diese Beobachtungen werden durch Dynamische Lichtstreuexperimente bestätigt. Tabelle 4.15 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen sowie die entsprechenden Fotos der Substanzen.

Tabelle 4.15 Ermittelte Durchmesser der TPA-AuNC und TPA-AuNP auf Grundlage dynamischer Lichtstreuexperimente.

	Nach MW	Nach 1 Jahr	Nach 2 Jahren
Durchmesser [nm] TPA-AuNC	1.086 ± 0.41	8.625 ± 3.10 8.765 ± 2.55	> 100 nm
Fotos der Substanzproben			

Für den ermittelten Durchmesser TPA-stabilisierter Goldnanocluster ($d_{\text{AuNC}} = 1.086 \pm 0.41$ nm) wird ein mögliches Strukturmodell aufgestellt. Unter der Annahme, dass die Anordnung der Goldatome im Nanocluster kleinen Ausschnitten der Metallpackung entspricht, wären unter Einbeziehung der ermittelten fluoreszenzspektroskopischen Daten mögliche Au_5 - oder Au_8 -Cluster entsprechend Abbildung 4.19 aufgebaut.

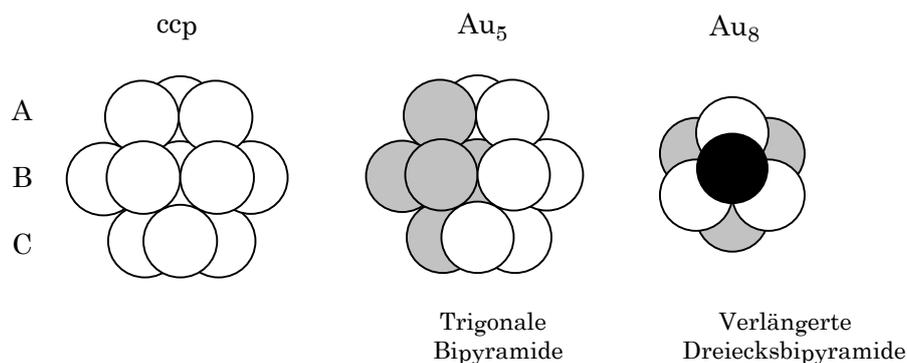


Abbildung 4.19 Mögliche Au_5 - und Au_8 -Goldnanocluster als Ausschnitte aus der kubisch dichtesten Kugelpackung.

Entsprechend der vorherrschenden Goldspezies in der Substanzprobe TPA-AuNC wird von einem Au_5 -Kerngerüst ausgegangen und eine kubisch flächenzentrierte Kugelpackung wie im Festkörper zugrunde gelegt. Als Strukturmotiv ist dann von einer trigonalen Bipyramide auszugehen. Um die mögliche Anzahl an Liganden zu konstatieren, werden für experimentell untersuchte und theoretisch berechnete Strukturen thiolgeschützter Goldcluster die Anzahl der Liganden gegen die Anzahl der Goldatome aufgetragen.^[36, 213–218] Werden die Werte approximiert, ergibt sich in sehr guter Näherung eine Potenzfunktion, die für fünf Goldatome eine Anzahl von fünf Ligandenmolekülen prognostiziert.

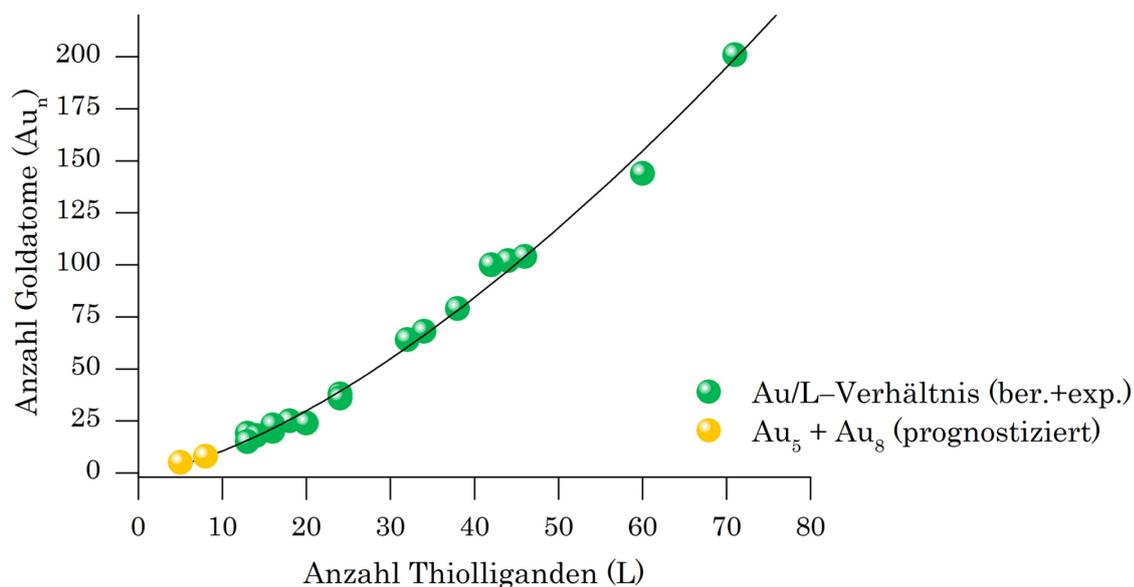


Abbildung 4.20 Verhältnis der Anzahl an Goldatomen zur Anzahl an Thiolliganden für experimentell bestimmte und theoretisch untersuchte Goldnanocluster. Prognostizierte Werte für hypothetische Au_5 - und Au_8 -Cluster.

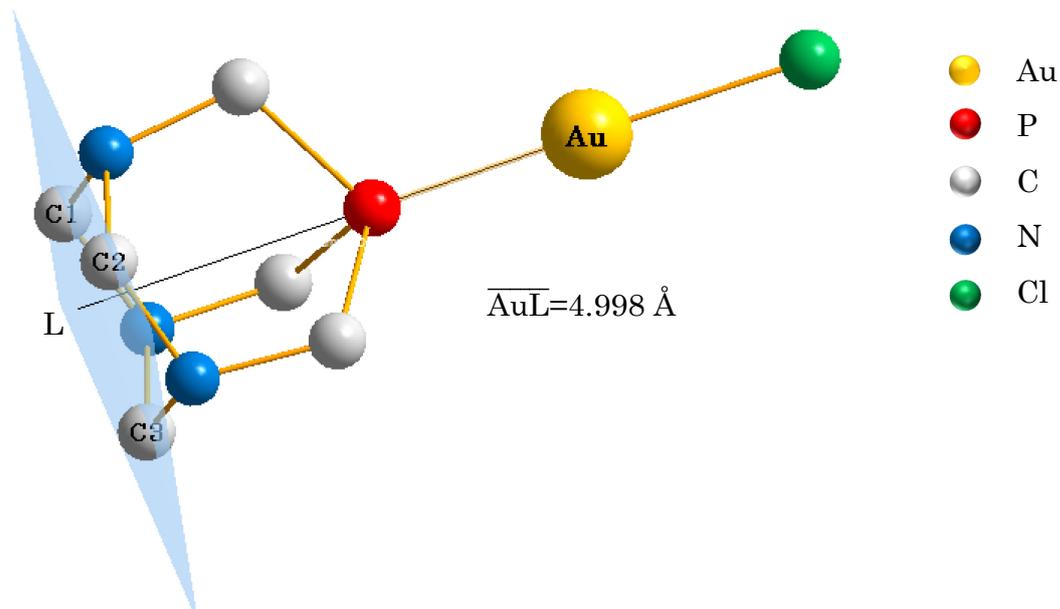


Abbildung 4.21 Abstand des Goldatoms zur Ebene $C_1C_2C_3$ in der Verbindung $Au(TPA)Cl$.

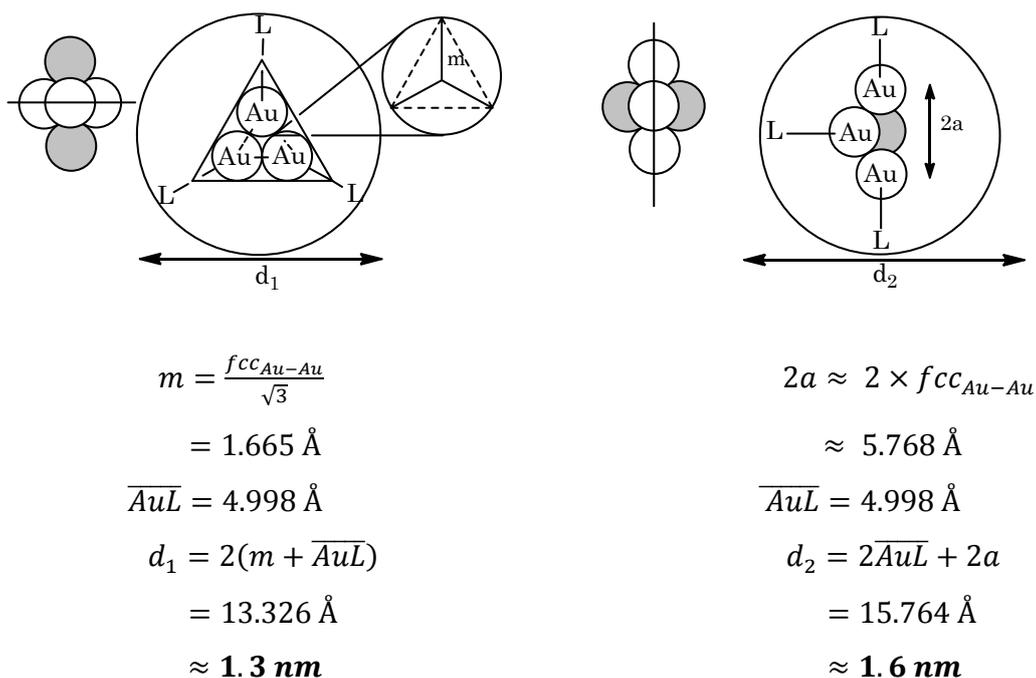


Abbildung 4.22 Berechnung des Durchmessers eines hypothetischen Goldnanoclusters Au_5L_5 .

Die Größe des hypothetischen ligandenstabilisierten fünfatomigen Goldnanoclusters Au_5L_5 ($L = 1,3,5$ -Triaza-7-phosphaadamantan) wird für seinen Längs- und seinen Querschnitt berechnet (Abbildung 4.22). Dabei wird für die Strecke \overline{AuL} näherungsweise der Abstand des Goldatoms der Verbindung $Au(TPA)Cl$ zur

gedachten Ebene $C_1C_2C_3$ verwendet (Abbildung 4.21). Der so berechnete Durchmesser $d(Au_5L_5) = 1.3\text{--}1.6$ nm stimmt in Anbetracht einer Messung im unteren Grenzbereich dieser Methode gut mit dem experimentellen Wert $d(TPA\text{-}AuNC) \approx 1.1 \pm 0.4$ nm überein. Hinsichtlich der Korrelation zwischen Clustergröße und Emissionsmaximum fügt sich der ermittelte Durchmesser der TPA-AuNC recht gut in die Reihe bekannter Goldnanocluster ein (Tabelle 4.16).

Tabelle 4.16 Größe und Quantenausbeute der TPA-AuNC im Vergleich zu ausgewählten Goldnanoclustern der Literatur.

Durchmesser [nm]	Methode	Ligand	$\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ [nm]	QY [%]	Lit.
1.1 ± 0.4	DLS	TPA	340/413	5.3	
1.5	TEM	Mercaptobernsteinsäure Tiopronin	470/785	3.4 3.8	[9]
1.7 ± 0.3 2.1 ± 0.4	TEM DLS	Glutathion	420/565 415/545	4.0 4.3	[219]
1.8 – 2.3	TEM	Mercaptoundecansäure/ Penicillamin	375–395/ 530–630	1.0–1.6	[220]
3.3	DLS	Dihydroliponsäure	580/725	2.9	[169]
5.0	TEM	Rinderalbumin	510/645	–	[168]

4.3.4 Weitere Beiträge zur strukturellen Charakterisierung der Goldnanocluster

Im Rahmen der Versuche zur Ermittlung von Größe und Struktur der Goldnanocluster werden zusätzlich Kristallisationsversuche durchgeführt. Gegenstand der Experimente sind zum einen Wirt-Gast-Komplexe, zum anderen selbstorganisierende anorganisch-organische Topologien. Orientiert an bekannten Cyclodextrin-Einschlussverbindungen^[221, 222] werden alkyl-^[223–225], adamantyl-^[226, 227] und polymerstabilisierte^[228–230] Goldnanocluster dazu verwendet, käfig-, kanal- oder schichtartige Strukturen herzustellen.^[231] Trotz Variation der Reaktionsbedingungen bezüglich der Lösemittel (Diethylenglycoldimethylether, Diethylether, Ethanol, Wasser sowie entsprechende Lösemittelgemische), der Temperatur (–20 bis 60 °C), der Stöchiometrie (AuNC : CD rel. 1:1, 2:1) und der Cyclodextrin-Derivate, werden in allen Fällen lediglich amorphe Pulver oder Gele erhalten. Dieses Phänomen ist literaturbekannt.^[232] Der Idee folgend, kristalline Proben ligandenstabilisierter Goldnanocluster ohne weitere Assoziate zu erhalten, werden Methoden des isothermalen Verdampfens, der verlangsamten

Fällungsreaktion durch Diffusion und Temperaturdifferenz-Methoden angewendet.^[233–235] Sie führten in den betrachteten Kombinationen nicht zum Erfolg.

4.4 Untersuchungen zum Oxidationszustand der Goldnanocluster

Ligandenstabilisierte Goldnanopartikel, insbesondere phosphan- und thiolgeschützt, sind seit den 1980er bzw. 1990er Jahren bekannt. Basierend auf quantenchemischen Rechnungen war lange Zeit die vorherrschende Meinung, dass sie aus einem kompakten Goldkern mit einer direkt angrenzenden Ligandenhülle bestehen. Verschiedene Analysen bestätigten dieses Konzept für Nanopartikel im Größenbereich 1.5 – 3.5 nm und größer.^[39, 62, 236] Mit der Verfügbarkeit verbesserter Funktionale für DFT-Rechnungen und ersten erfolgreichen Röntgenkristallstrukturanalysen zeigten sich jedoch für kleinere Cluster andere Strukturmodelle, als zuvor angenommen. Die Ergebnisse offenbarten Goldatome in zwei verschiedenen Oxidationsstufen. Der neutrale „metallische“ Kern bestehend aus mehreren Hundert Goldatomen ist umgeben von einer Hülle aus verschiedenen Gold(I)-Thiolat-Fragmenten (RSAuSR , RS(AuSR)_2 etc.).^[237, 238] Zu den Verbindungen, die dem sogenannten „*Divide and Protect*“-Konzept entsprechen, zählt auch das strukturell charakterisierte $\text{Au}_{102}(\text{MBS})_{44}$, bestehend aus einem Au_{79} -Kern und einer Schutzhülle der Zusammensetzung $\text{Au}_{23}(\text{MBS})_{44}$.^[239] Inzwischen konnten die Strukturen weiterer Vertreter theoretisch und experimentell näher untersucht werden.^[36, 213, 214, 237, 240, 241] Die aufgezeigte Entwicklung wirft die Frage auf, welches Bindungsverhalten bzw. welchen Oxidationszustand die Goldatome in noch kleineren Nanoclustern aufweisen, in denen aufgrund der Größe kein Goldkern existiert.

Zur Bestimmung dieser Eigenschaften wurden in jüngster Vergangenheit insbesondere XPS- (X-ray photoelectron spectroscopy)^[212, 242–244] und XAS-Studien (X-ray Absorption Spectroscopy)^[245–248] von Goldverbindungen angestrengt. Insbesondere die zweitgenannte Methode offenbart besondere Vorteile für die Untersuchung der Goldnanocluster. Einerseits können Messungen an verdünnten Lösungen durchgeführt werden, bei denen andere Methoden aufgrund ihrer Nachweis- oder Auflösungsgrenzen versagen. Andererseits sind die Messungen hinsichtlich des Absorberatoms spezifisch, sodass sonstige Elemente bei den

Untersuchungen nicht störend wirken. Anders als bei XPS-Messungen können auch Spezies untersucht werden, welche in Matrices eingebettet sind.

Unter Verwendung von Synchrotronstrahlung werden Röntgenabsorptionsuntersuchungen an verschiedenen Goldnanoclustern in Lösung und in Hybridmaterialien durchgeführt. Des Weiteren werden aufgrund der geringen Datenlage in der Literatur und zur besseren Einschätzung der Röntgenabsorptionsspektren der Goldnanocluster bekannte Goldverbindungen unter Variation von Oxidationszustand, Ligand und Nuklearität untersucht.⁵ Es werden Röntgenemissionsspektren im Bereich der Au_{LIII}-Kante ($E = 11.919 \text{ keV}$) aufgenommen. Für jeden angefahrenen Energiepunkt existiert je ein vollständiges Röntgenfluoreszenzspektrum. Die Signale werden innerhalb des relevanten Energieintervalls (ROI = region of interest) für jede Energie aufsummiert. Abbildung 4.23 zeigt für den Energiebereich von 8 – 13 keV anhand zweier überlagerter Kurven den typischen Verlauf. Zu sehen sind neben der elastisch gestreuten Strahlung die Fluoreszenzphotonen. Die auf diese Weise ermittelte Fluoreszenzintensität der emittierten Photonen geht in die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ein, mithilfe dessen das bekannte Röntgenabsorptionsspektrum erhalten wird (vergrößerter Ausschnitt, Abbildung 4.23).

Im Rahmen der Experimente werden Röntgenabsorptionsspektren der Goldnanocluster mit den Liganden 11-Mercaptoundecansäure und 6-Aminohexansäure in Diethylenglycoldimethylether sowie mit dem Liganden 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan in wässriger Lösung aufgenommen. Weiterhin werden MUDA-AuNC inkorporiert in Quarzglas respektive MUOL-AuNC eingebettet in Polycaprolacton analysiert. Neben einer Goldfolie werden als Referenzverbindungen $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$, $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}_3$, Au_2O_3 und NaAuCl_4 in Pulverform verwendet. Basierend auf den Erkenntnissen der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen, die belegten, dass es sich bei den stabilisierten Nanoclustern um kleine Au_5 - bis Au_{13} -Spezies handelt, werden als Referenzen weiterhin die kationischen P-gestützten Cluster $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ und $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ in Form ihres Dinitrats bzw. Trinitrats in die Analyse einbezogen.

⁵ Diese Untersuchungen wurden teilweise in Zusammenarbeit mit Fabian Severin im Rahmen der Anfertigung seiner Bachelorarbeit gewonnen.^[249]

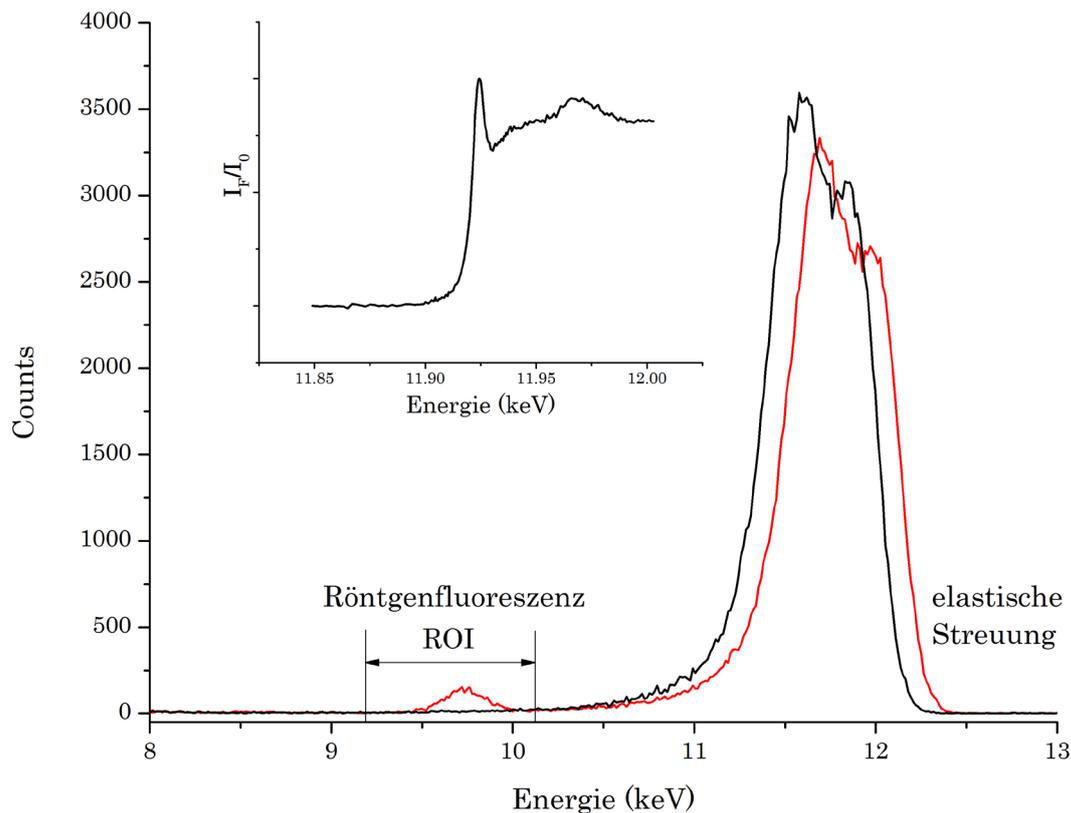


Abbildung 4.23 Ermittlung des Röntgenabsorptionsspektrums in der ROI (region of interest).

Es stellt sich heraus, dass aufgrund der niedrigen Goldkonzentration in den analysierten Goldnanoclusterproben das Signal-Rausch-Verhältnis im EXAFS-Bereich der Röntgenabsorptionsspektren ungenügend ist, sodass die Untersuchung der ersten Koordinationssphäre und damit der Bindungslängen und Art der Wechselwirkung zwischen Gold und Ligand nicht möglich ist. Lediglich die Daten der TPA-stabilisierten AuNC im XANES-Bereich sind zu verwenden. Eine Aufkonzentrierung der Goldnanoclusterlösungen war aufgrund der Agglomerationsneigung nicht realisierbar.⁶ Die Messdaten aller untersuchten Verbindungen sind zur besseren Vergleichbarkeit als Liniendiagramm mit Y-Versatz in Abbildung 4.24 dargestellt.

Die exakte Energie der Absorptionskante wird für alle untersuchten Verbindungen über die erste Ableitung ihrer Absorption bestimmt. Mit dem Wissen, dass sich die Kantenlage um einige Elektronenvolt je Oxidationsstufe zu höheren Energien verschiebt, soll mit den Daten der Referenzen der Oxidationsstufen Au^0 , Au^{I} und Au^{III} die mittlere Valenz der Goldatome in den TPA-stabilisierten Nanoclustern

⁶ Die Konzentration der Probe ist aufgrund fehlender Informationen zur exakten Zusammensetzung der TPA-AuNC nicht bekannt.

abgeschätzt werden. Die erhaltenen Messwerte wie auch Vergleichsdaten der Literatur^[248, 250] zeigen jedoch eine Anomalie für die Kantenlage der Gold(III)–Verbindungen. Hier liegt entgegen der gewöhnlich zu beobachtenden linearen Beziehung zwischen Valenz und Kantenenergie die Absorptionskante der Gold(III)–Referenzen energetisch niedriger als jene von Gold(0).

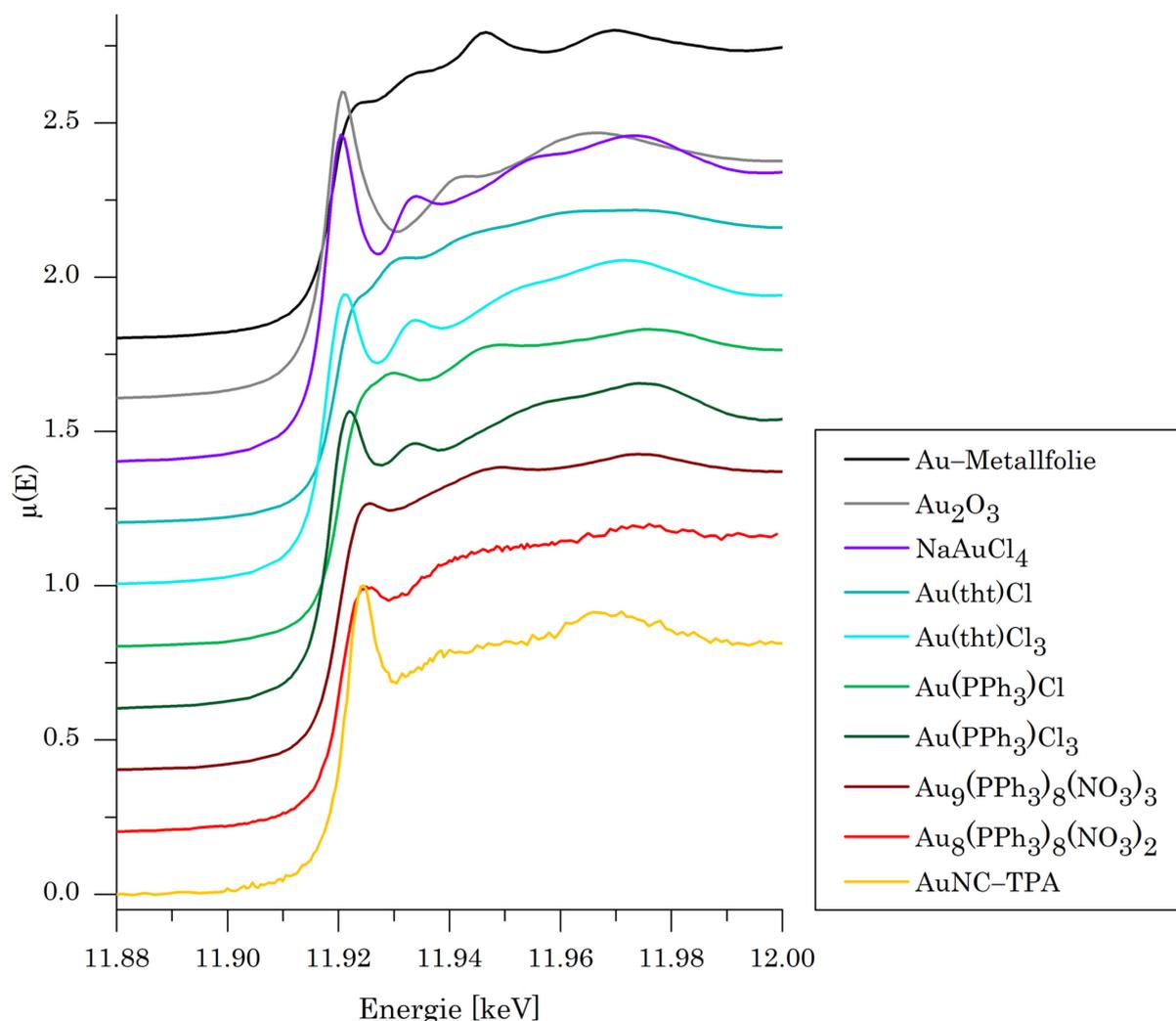


Abbildung 4.24 Röntgenabsorptionsspektren der Referenzsubstanzen und der TPA-stabilisierten Goldnanocluster.

Die experimentellen Kantenenergien könnten zur Annahme führen, dass es sich bei den synthetisierten Goldspezies TPA–AuNC in Wirklichkeit um fluoreszente Gold(I)–TPA–Komplexe handelt. Anhand der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen kann dies jedoch ausgeschlossen werden. Der tabellarische Vergleich der Goldnanocluster mit ausgewählten Gold(I)–TPA–Verbindungen hebt die abweichenden photolumineszenten Eigenschaften hervor (Tabelle 4.17). Des Weiteren spricht der Graph der ersten Ableitung des Röntgenabsorptionsspektrums

der TPA–AuNC gegen die Existenz von Gold(I)–TPA–Komplexen oder anderen Goldverbindungen in der untersuchten wässrigen Lösung. Er weist lediglich ein Maximum im Bereich der Absorptionskante auf, sodass in der Lösung von nur einer Goldspezies mit definierter Oxidationszahl auszugehen ist.

Tabelle 4.17 Fluoreszenzspektroskopische Ergebnisse der Goldnanocluster sowie Literaturdaten ausgewählter Gold(I)–TPA–Verbindungen.

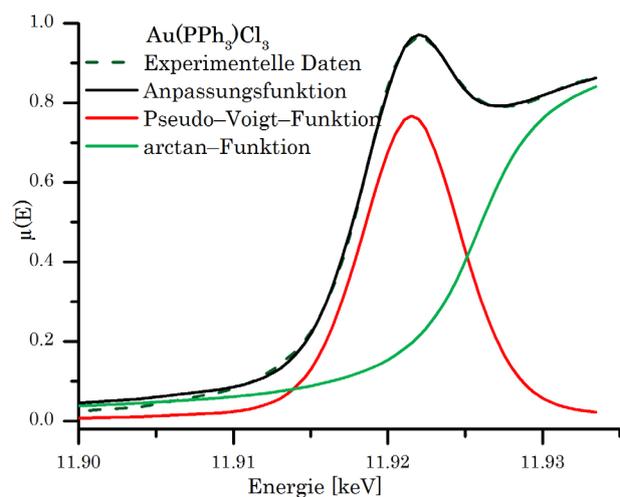
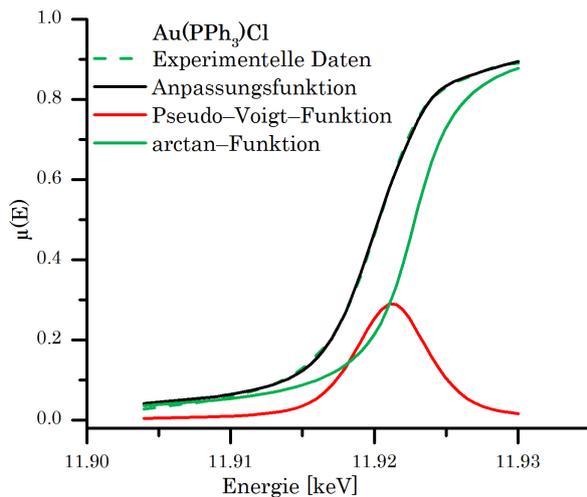
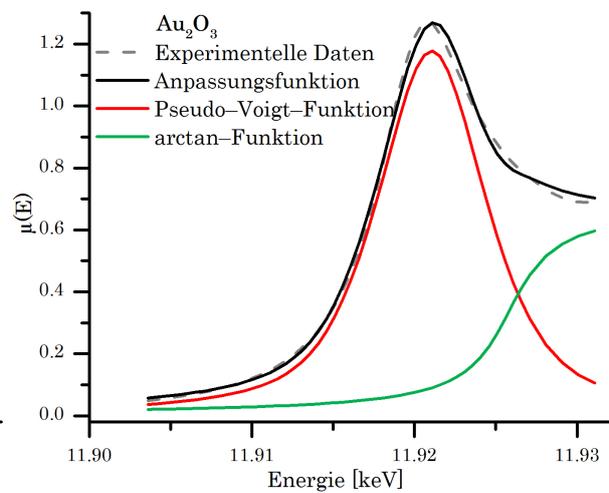
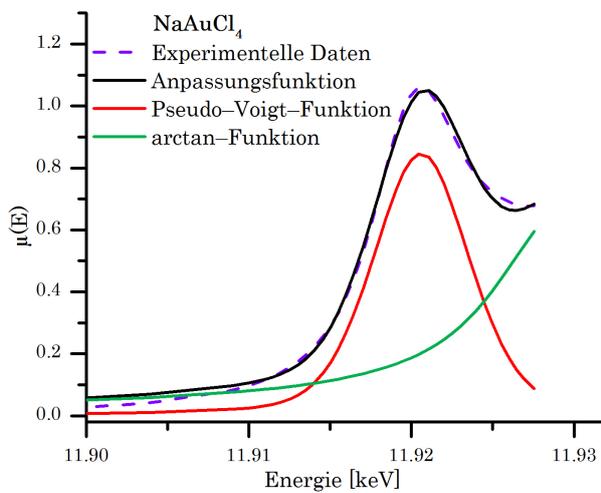
Verbindung	λ_{EX} [nm]	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{max}}$ [nm]	Δ_{Stokes}	Zustand	Literatur
TPA–AuNC	340	413	73	wässrige Lösung	
AuCl(TPA)	290	643	353	Feststoff	
AuCl(TPA) ₂		–*			
AuCl(TPA) ₃	320	533	213	Feststoff	[251–253]
	320	547	227	wässrige Lösung	
[AuCl{TPA(H)}]Cl	290	582	292	Feststoff	
AuBr(TPA)	320	633	313	Feststoff	[251]
[AuBr{TPA(H)}]Br	295	580	285	Feststoff	
AuI(TPA)	295	614	319	Feststoff	[251]
[AuI{TPA(H)}]AuI ₂	330	652	322	Feststoff	

* nicht fluoreszent

Pantelouris *et al.* beobachten den angesprochenen Anomalieeffekt bei den von Ihnen untersuchten Verbindungen an der AuL_{III}–Kante auch, jedoch nicht an der L_I–Kante.^[254] Choy *et al.* gehen davon aus, dass resultierend aus 5d–6s–Hybridorbitalen eine Vorkante die Absorptionskante überlagert und die tatsächliche Kantenenergie verfälscht.^[242] Beide Arbeitsgruppen zeigen über die Bereinigung der Absorptionskanten die zu erwartende Linearität. Die Entfaltung der XANES–Spektren erreichen sie über eine differenzierte Kurvenanpassung im unmittelbaren Bereich der Absorptionskante. Eine vergleichbare Bereinigung der hier generierten Messdaten erfolgt für die Vorkante mithilfe einer Pseudo–Voigt–Funktion, jene der Absorptionskante über eine arctan–Funktion. Die Daten der gemessenen und der bereinigten Kantenlagen sind in Tabelle 4.18, Tabelle 4.19, sowie die entsprechenden Grafiken der Anpassungsfunktionen in Abbildung 4.25 aufgeführt. Die Kurvenanpassung im Bereich der Absorptionskante erfolgte für alle Verbindungen unter Berücksichtigung des jeweiligen Beitrags der d–Orbitale. Dementsprechend wird die Fläche unter der White Line bei der Kantenbereinigung der mehrkernigen Cluster minimal gewählt.

Tabelle 4.18 Bereinigte Kantenlagen untersuchter Goldsubstanzen aus der Literatur.^[242, 254]

Substanz	Bereinigte Kantenlage [keV]	OZ	Substanz	Bereinigte Kantenlage [keV]
Rb ₃ AuO	11.9191	- I		
Au-Metallfolie	11.9211	0	Au-Metallfolie	11.9209
AuCl	11.9232	+ I	AuI	11.9218
AuCN	11.9225			
AuCl ₃	11.9264	+ III	HAuCl ₄	11.9259
Au ₂ O ₃	11.9264		KAuI ₄	11.9239



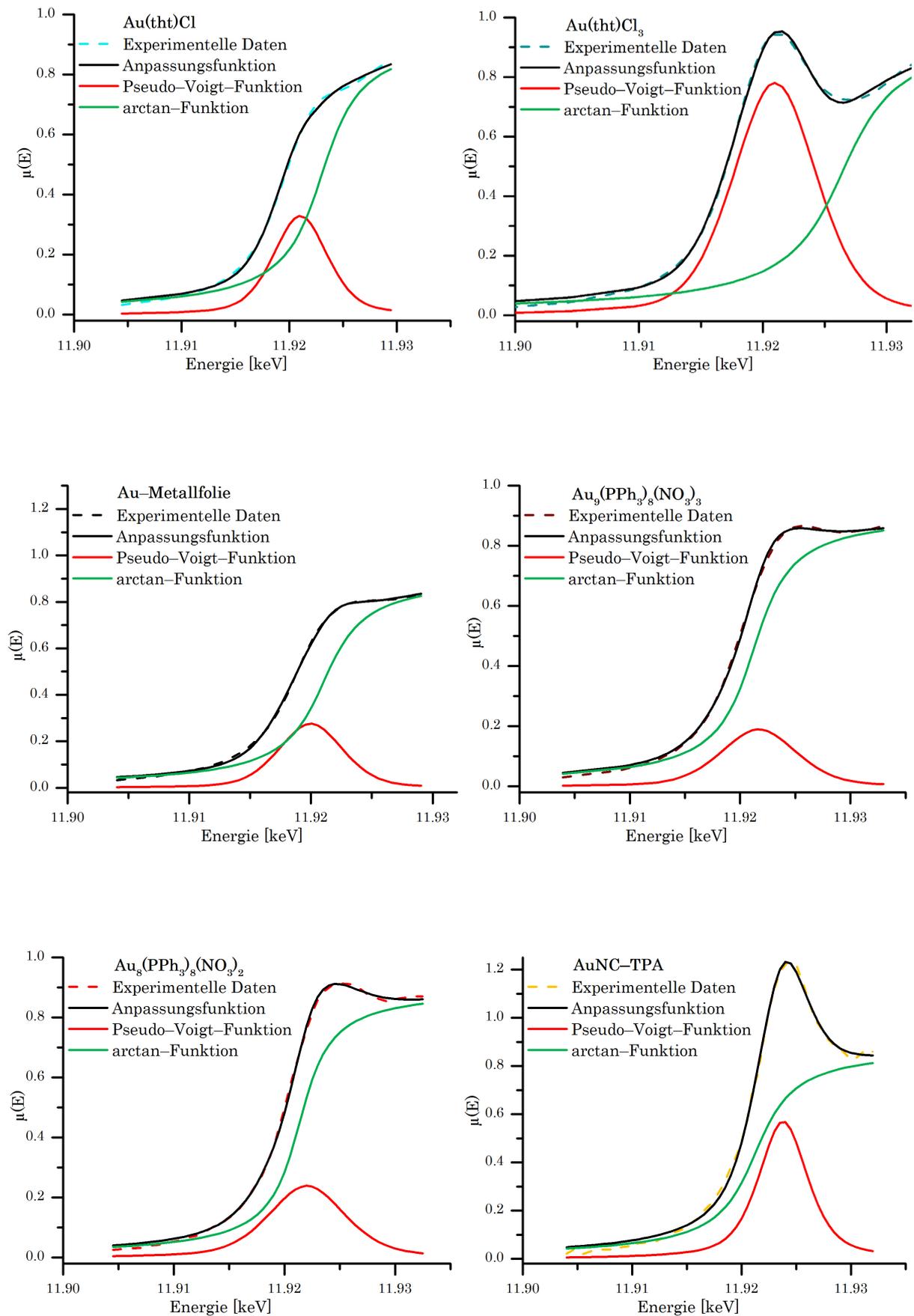
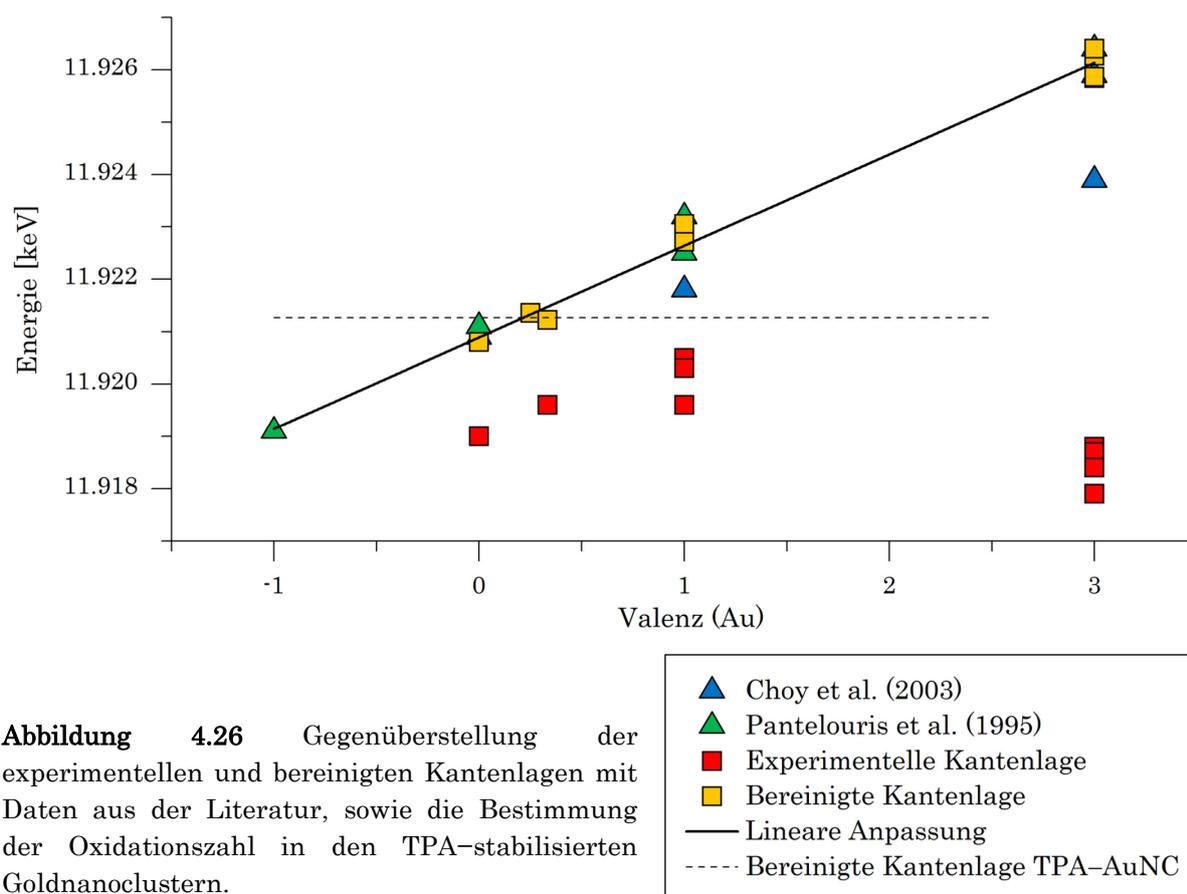


Abbildung 4.25 Die Anpassungsfunktionen der untersuchten Verbindungen zur Bereinigung der Absorptionskanten.

Tabelle 4.19 Experimentell bestimmte und bereinigte Absorptionskanten der untersuchten Substanzen.

Substanz	Experimentelle Kantenlage [keV]	Bereinigte Kantenlage [keV]
Au-Metallfolie	11.9190	11.9208
Au ₂ O ₃	11.9185	11.9258
NaAuCl ₄	11.9184	11.9264
Au(tht)Cl	11.9196	11.9231
Au(tht)Cl ₃	11.9179	11.9263
Au(PPh ₃)Cl	11.9203	11.9227
Au(PPh ₃)Cl ₃	11.9187	11.9259
Au ₉ (PPh ₃) ₈ (NO ₃) ₃	11.9196	11.9212
Au ₈ (PPh ₃) ₈ (NO ₃) ₂	11.9205	11.9214
TPA-AuNC	11.9218	11.9213



In Abbildung 4.26 ist zu erkennen, dass nach der Kurvenanpassung ein linearer Zusammenhang zwischen den bereinigten Kantenlagen der untersuchten Verbindungen und ihrer Valenz entsprechend der Literatur gefunden wird. Auch die

mehrkernigen Cluster mit bekanntem Oxidationszustand fügen sich in diese Linearität ein. Entsprechend der linearen Regression der hier verwendeten Referenzverbindungen kann für die TPA-AuNC mit der bereinigten Absorptionskante bei 11.9213 keV die Valenz der Gesamtheit aller Goldatome korreliert werden. Für den TPA-stabilisierten Au₅-Nanocluster ergibt sich eine Oxidationszahl von ca. 0.2. Die derart bestimmte Oxidationsstufe nahe null ist konsistent mit bereits veröffentlichten XPS-Studien an ligandenstabilisierten Au₈- und Au₂₅-Nanoclustern.^[212] Le Guével *et al.* konnten ausschließlich in den größeren Au₂₅-Spezies Bindungsenergien für Au(I) und Au(0) feststellen. Die XPS-Spektren der kleineren Au₈-Nanocluster zeigen lediglich eine von Au(0) (84.1 eV) zu höheren Energien verschobene Bindungsenergie von 84.7 eV. Unter Berücksichtigung der eigenen röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen und der Literatur kann erstmalig der Oxidationszustand für fluoreszente Goldnanocluster der Größe Au₅ vorausgesagt werden. Es handelt sich um ligandenstabilisierte Au₅⁺-Spezies.

Bei der *in situ*-Untersuchung des Wachstumsprozesses thiolgeschützter Goldnanopartikel an der AuL_{III}- und L_{II}-Kante wurde von Ohyama *et al.* nach Zugabe des Reduktionsmittels die rapide Abnahme der White Line und das Erscheinen eines neuen, kleinen und breiten Maximums binnen weniger Sekunden beobachtet.^[255] Ohyama *et al.* ordnen diesem Merkmal die Existenz ultrakleiner Goldcluster zu, die im Verlaufe weniger weiterer Sekunden zu den größeren und gut untersuchten Goldnanopartikeln agglomerieren. Letztere zeigen Röntgenabsorptionsspektren, die dem von Goldfolie sehr ähneln. Bis auf minimale Unterschiede, die aufgrund ihrer Partikelgröße^[256] und der stabilisierenden Liganden^[247, 257] hervorgerufen werden, sind im Spektrum die zwei charakteristischen Peaks von Gold im Metallverbund bei 11.948 und 11.970 keV immer deutlich erkennbar. Anders stellt sich das bei den hier untersuchten Goldnanoclustern dar. Das Spektrum zeigt ein Maximum bei 11.970 keV und sonst einen strukturlosen Verlauf wie für die postulierten Au₄-Cluster im Wachstumsprozess der Goldnanopartikel beobachtet.^[258] Diese Tatsache belegt eindrucksvoll, dass die fluoreszenten Spezies, die im Mikrowellencrackprozess dieser Arbeit hergestellt werden, jenen ultrakleinen Goldnanoclustern entsprechen, die kurzzeitig bei der Synthese der Goldnanopartikel in Lösung vorliegen.

Bei Vergleich der Röntgenabsorptionsspektren der untersuchten mehrkernigen Cluster fällt auf, dass mit kleiner werdender Clustergröße die Höhe der White Line

zunimmt. Gleichartige Ergebnisse werden von Zhang *et al.*^[256] für Goldnanopartikel der Größen $4.0 > 2.4 > 1.6$ nm erhalten und auf d-Bandlücken zurückgeführt. Auch MacDonald *et al.* finden für Au₂₅, Au₃₈ und Au₁₄₄-Cluster eine Korrelation zwischen der Anzahl an d-Bandlücken und der Clustergröße.^[259] Die Zunahme der White Line der hier untersuchten mehrkernigen Cluster ist ebenfalls mit den Leerstellen im d-Band, verursacht durch einen Elektronentransfer der Goldatome auf die Liganden, in Zusammenhang zu bringen.^[260] Unter Einbeziehung des Au₁₁-Clusters⁷ aus der Literatur^[245] werden die Absorption und das Integral der entsprechenden Pseudo-Voigt-Funktion der untersuchten mehrkernigen Cluster mit der Clustergröße korreliert (Abbildung 4.27).

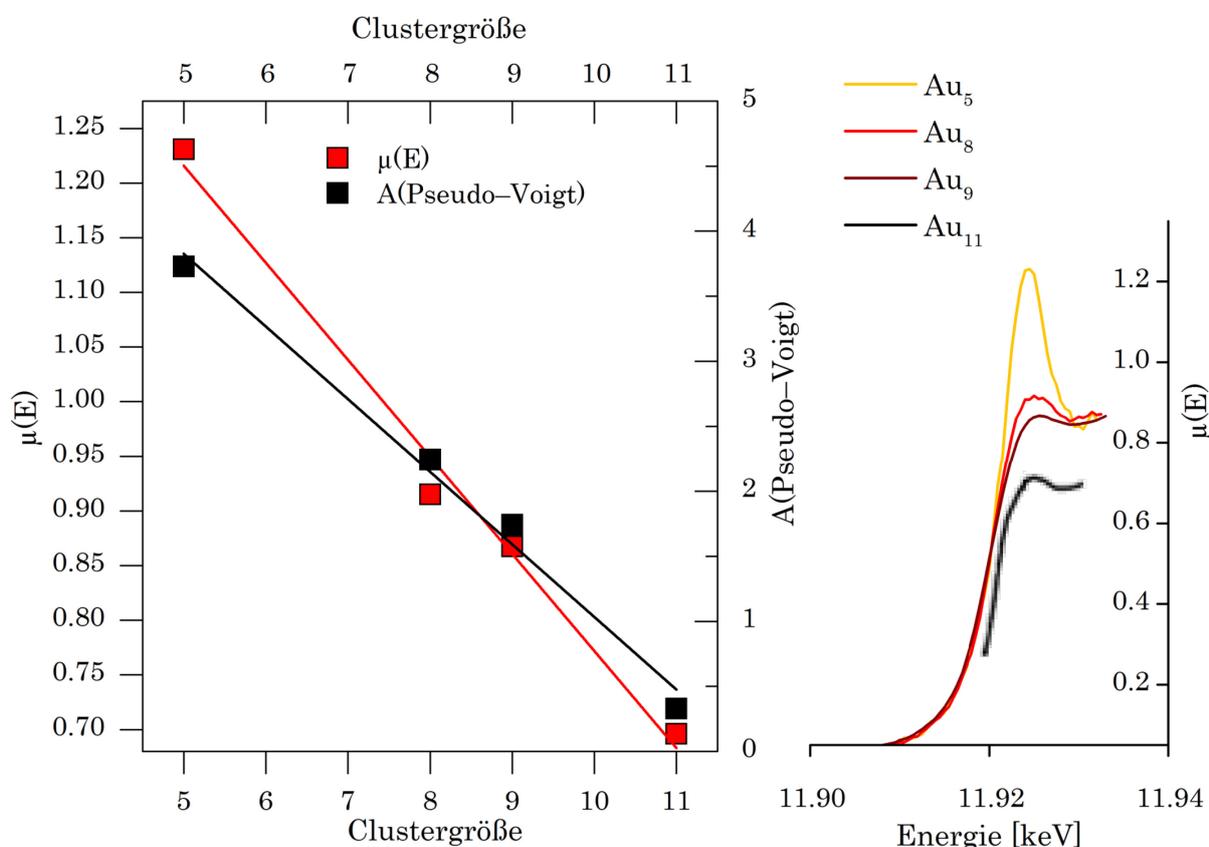


Abbildung 4.27 Ausschnitt der Röntgenabsorptionsspektren mehrkerniger Cluster. Korrelation und Interpolation von Absorption bzw. Fläche der Pseudo-Voigt-Funktion der Kantenbereinigung mit der Clustergröße.

Die Auftragung beider Parameter gegen die Clustergröße zeigt einen linearen Zusammenhang, sodass davon auszugehen ist, dass mit kleiner werdendem Cluster

⁷ Die Daten für den Absorptionskoeffizienten und die Fläche unter der Pseudo-Voigt-Funktion der Kantenbereinigung sind für den Au₁₁-Cluster relativ zu den Daten der Verbindung KAuCl₄ bestimmt und auf die eigens untersuchte Verbindung NaAuCl₄ angewendet worden.

mehr Leerstellen im d-Band existieren. Diese Ergebnisse bestätigen und erweitern den bisherigen Kenntnisstand der elektronischen Zustände in Goldclustern. Die hier angeführte Korrelationsanalyse erscheint eine angemessene Methode zu bieten, in Zukunft die Größe von unbekanntem (Nano)clustern abzuschätzen.

4.5 Fluoreszente goldnanoclusterbasierte Hybridmaterialien

Neue Materialien müssen anwendungstechnisch immer höheren Anforderungen standhalten und vielschichtiger Funktionen aufweisen. Die Zukunft wird unter anderem in Verbundwerkstoffen gesehen, da sie die Eigenschaften der Einzelkomponenten in sich vereinen. Auch bei der Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien, zu denen Materialien mit inkorporierten Goldnanoclustern zählen, wird sich der Funktionalitäten der einzelnen Bestandteile bedient, um neue Eigenschaften zu generieren. Der Einbau der Goldnanocluster in Materialien ist vor allem für Anwendungsgebiete in der Bioanalytik, der Photonik und der Sensorik interessant. Beispielsweise sind fluoreszierende Keramiken für die LED-Technik besonders geeignet, da sie gegenüber hohen Temperaturen und kurzwelliger Strahlung beständiger sind als bisherige LED-Chips.^[162] Ein weiteres beeindruckendes Anwendungsbeispiel, bekannt unter dem Handelsnamen Lumilass®, stellen fluoreszente Glasfilter dar. Bei Anregung mit ultraviolettem Licht im Bereich von $\lambda_{\text{EX}} = 200 - 400 \text{ nm}$ emittieren sie je nach Glasmaterial rotes, blaues oder grünes Licht. Diese Filter werden bereits in der Fluoreszenzmikroskopie für die Überprüfung von Excimerlasern sowie als Fluoreszenzstandards eingesetzt.^[261] Weitere attraktive Gebiete in der Materialwissenschaft hinsichtlich fluoreszenter Eigenschaften sind Leuchtstofflampen und fluoreszentes Plexiglas®.⁸ Dabei kommen oftmals Fluoreszenzfarbstoffe und Seltenerdoxidnanopartikel in verschiedenen Zusammensetzungen zum Einsatz. Im folgenden Kapitel wird betrachtet, ob die ultrakleinen, fluoreszenten Goldnanocluster in Materialien inkorporiert und in Bezug auf die Quantenausbeute als alternative fluoreszente Werkstoffe eingesetzt werden können.

⁸ Plexiglas® Fluorescent ist eine eingetragene Marke der Firma Evonik Röhm GmbH.

4.5.1 Einbau der Goldnanocluster in Quarzglas

In der Vergangenheit hat sich aufgrund seiner einfachen Handhabung und der Vielfalt möglicher Produktformen insbesondere der Sol-Gel-Prozess als vorteilhaftes Herstellungsverfahren für eine Vielzahl von Werkstoffen herausgestellt. Allgemein bezeichnet der Sol-Gel-Prozess die Bildung eines Oxid-Netzwerkes durch Hydrolyse von Precursoren und deren schrittweise Polykondensation. Dieses Verfahren wird unter anderem bei der Herstellung von Beschichtungen, Katalysatorträgern und keramischen Fasern verwendet.^[262]

Bei der Glas- und Keramikherstellung werden Precursoren in Form von Alkoxysilanen bevorzugt. Der Sol-Gel-Prozess von Alkoxysilanen findet formal über folgende konkurrierende Hydrolyse- (1) und Kondensationsreaktionen (2–3) statt (Abbildung 4.28, oben). Die relativen Geschwindigkeiten dieser Teilreaktionen werden vor allem über den pH-Wert (Abbildung 4.28, unten), das Precursor : Wasser-Verhältnis und die Temperatur gesteuert. Grundsätzlich entstehen im Säuren vorrangig Ketten, im basischen Milieu eher Partikel. Dementsprechend werden über die pH-getriebenen Vernetzungsreaktionen „Glassole“ oder „Glasgele“ erhalten und amorphes SiO₂ hergestellt. Da die nachträgliche Modifizierung des SiO₂-Netzwerks nur in begrenztem Umfang möglich ist, werden während des Hydrolyseprozesses fluoreszente Goldnanocluster als Additiv hinzugegeben.

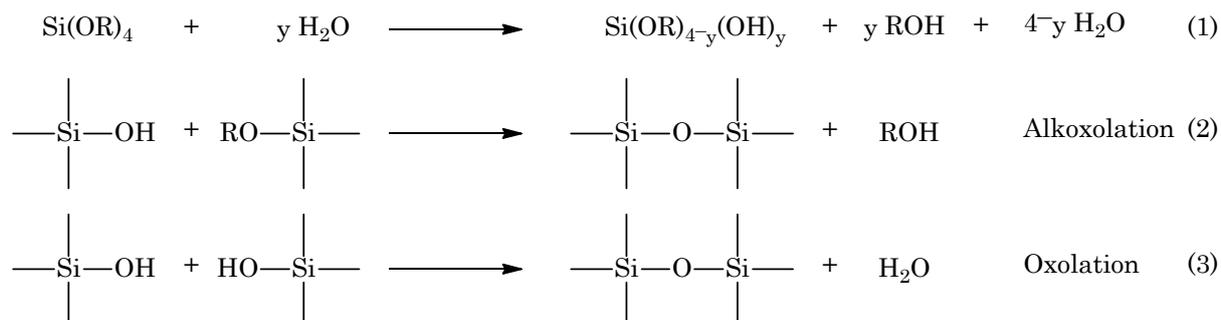
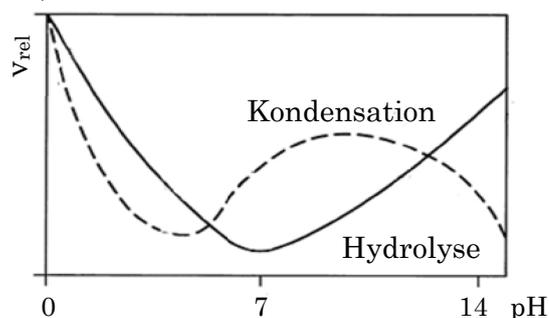
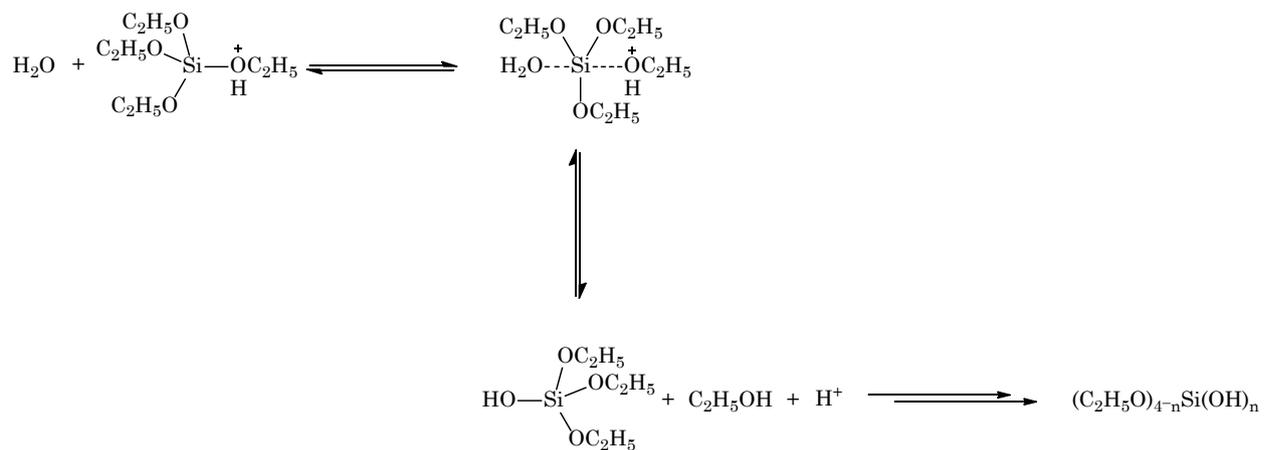


Abbildung 4.28 Sol-Gel-Prozess. Oben: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bei der Synthese von amorphem SiO₂ unter Freisetzung von Wasser oder Alkohol. Unten: Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit der Teilreaktionen vom pH-Wert.^[263]



Es werden MUDA-, MUOL- und AHS-stabilisierte Goldnanocluster verwendet. Die Modifizierung sollte über den Einbau in die Siloxanketten durch Kondensationsreaktionen oder über Einlagerungen in das SiO₂-Gerüst erfolgen. Zunächst werden die Quarzgläser säurekatalysiert hergestellt. Die Hydrolyse im sauren Milieu beginnt mit einer schnellen Protonierung einer Alkoxygruppe, wodurch der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls am Siliciumatom begünstigt ist. Anschließend führen Alkoholabspaltung und Deprotonierung zur Bildung einer Silanolgruppe. Der Angriff des Wassermoleküls wird in der Literatur unter Waldeninversion des SiO₄-Tetraeders^[264, 265] oder als Seitenangriff^[266] formuliert. Auch finden sich in der Literatur Hinweise zu einem Mechanismus unter Einbeziehung von Siliceniumionen, welche bspw. über Lösemittelmoleküle (L) als Zwischenstufe des Typs (RO)₃SiL₂ stabilisiert werden.

Hydrolyse:



Kondensation:

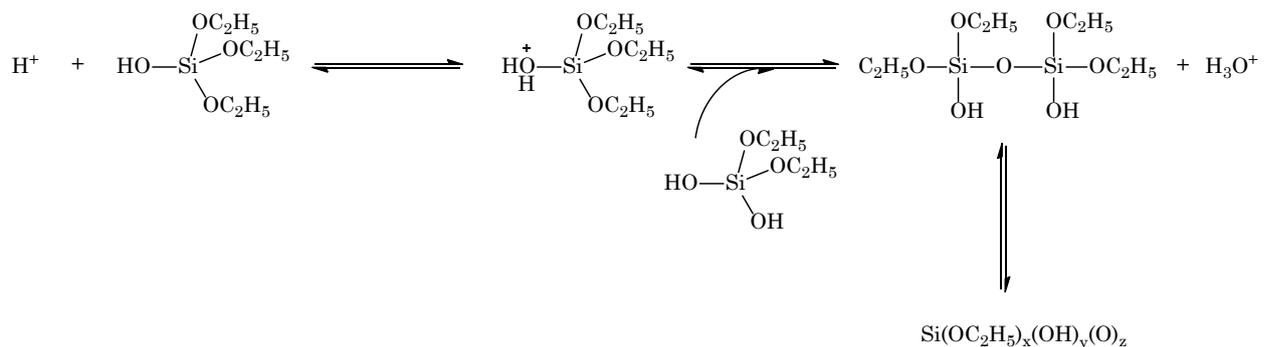


Abbildung 4.29 Reaktionsschema der Hydrolyse- und Kondensationsteilschritte für den säurekatalysierten Sol-Gel-Prozess, am Beispiel von Tetraethylorthosilikat.

Zu beachten ist, dass die Rückreaktion der Hydrolyse unter Veresterung der Silanolgruppen die Konzentration an oligomeren Zwischenstufen und damit die

Struktur des Produktes erheblich beeinflusst. Insbesondere ist das im sauren Milieu der Fall, wenn sich die Alkoxygruppen von Edukt und verwendetem Lösemittel unterscheiden. Hierbei können Umesterungsreaktionen beobachtet werden.^[267] Die reaktiven Silanole bilden nach Protonierung und nukleophilem Angriff unter Freisetzung von Alkohol oder Wasser ein siloxanverknüpftes Netzwerk. Die säurekatalysierte Kondensation findet bevorzugt zwischen Monomeren und schwach verzweigten Oligomeren statt. Auch eine Polymer–Polymer–Kondensation ist aufgrund des isoelektrischen Punktes der Silikate bei pH 2–4^[262] möglich. Während der Gelierung entsteht ein ausgedehntes Polymernetzwerk, welches sich im Alterungsprozess durch Verdrängung der Porenflüssigkeit und weitere Kondensationsreaktionen verändert. Sowohl die Kontraktion des Netzwerks als auch die Verdampfung des Lösemittels führen zur Schrumpfung des Gelkörpers. Das Produkt des Sol–Gel–Verfahrens ist ein anorganisches Polymer der Form $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{O})_z$. Die Werte für x, y, und z sowie die Morphologie und die Struktur des Netzwerks hängen von den oben genannten Reaktionsparametern ab.^[268] Bei einem Verhältnis von Tetraethylorthosilikat (TEOS) : Wasser von nahezu 1:1 werden unter Zugabe der Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether zunächst farblose bis hellgelbe Xerogele erhalten. Nach dem Tempern bei $T = 800\text{ °C}$ sind die Substanzen nach drei, fünf und acht Stunden jedoch gelb, orange bzw. dunkelrot. Unter UV–Licht zeigen die drei bzw. fünf Stunden getemperten Materialien Fluoreszenz, das acht Stunden getemperte Glas jedoch nicht (Abbildung 4.30). Die Goldnanocluster in dieser Probe sind offenbar zu größeren Nanopartikeln agglomeriert. Derartige Gläser, welche die typische Farbe der Plasmonenresonanz oder Farbigkeiten anderer Metallkolloide aufweisen, wurden in der Vergangenheit bereits gezielt hergestellt.^[268–270]



Abbildung 4.30 Quarzgläser hergestellt über einen säurekatalysierten Sol–Gel–Prozess im Verhältnis TEOS : Wasser (1:1) nach dem Tempern nach 3 h, 5 h und 8 h von rechts nach links. Fotos unter Tages– (oben) und UV–Licht (unten).

Eine Möglichkeit für die Agglomeration ist die unzureichende Stabilisierung der Goldnanocluster bzw. die Oxidation der organischen Schutzhülle während des Temperns, ohne dass die Silikatglasmatrix anschließend stabilisierend wirkt. Eine andere Möglichkeit ist die zu geringe Wassermenge im Vergleich zum Alkoxysilan. Verspinnbare Sole wurden in der Vergangenheit bei einem molaren Verhältnis von $\text{Si}(\text{OR})_4$ zu Wasser von 1:1 bzw. 1:2 erhalten. Homogene Schichten resultieren bei Zunahme des Verhältnisses von 1:4 bis 1:11 bzw. monolithische Festkörper bei weiterer Verdünnung.^[271–274] Aus diesem Grund wird das molare Verhältnis von Wasser zu TEOS erhöht. Dabei werden hellgelbe bis farblose Xerogele erhalten, die nach dem Brennen keine Farbänderung aufweisen. Die Betrachtung der Materialien unter UV-Licht zeigt jedoch, dass lediglich die Gläser, welche MUDA- und MUOL-stabilisierte AuNC enthalten, fluoreszieren. Das Quarzglas, in welches AHS-stabilisierte Goldnanocluster eingebracht wurden, ist nicht mehr fluoreszent. Da beim säurekatalysierten Sol-Gel-Prozess sehr niedrige pH-Werte vorherrschen, wird eine zweistufige Methode mit mildereren Bedingungen getestet, um Glas mit AHS-stabilisierten AuNC zu erhalten.^[275] Die erste der zwei Stufen bei der Methode nach BRINKER^[276] entspricht der säurekatalysierten Hydrolyse. Im Kondensationsschritt, bei Zugabe von Ammoniak und Wechsel in den basischen pH-Bereich, bildet sich unverzüglich ein Gel. Mechanistisch gesehen, greift dabei ein deprotoniertes Silanol ein Alkoxysilan oder eine hydrolysierte Spezies an und eine Siloxanbindung wird geknüpft.

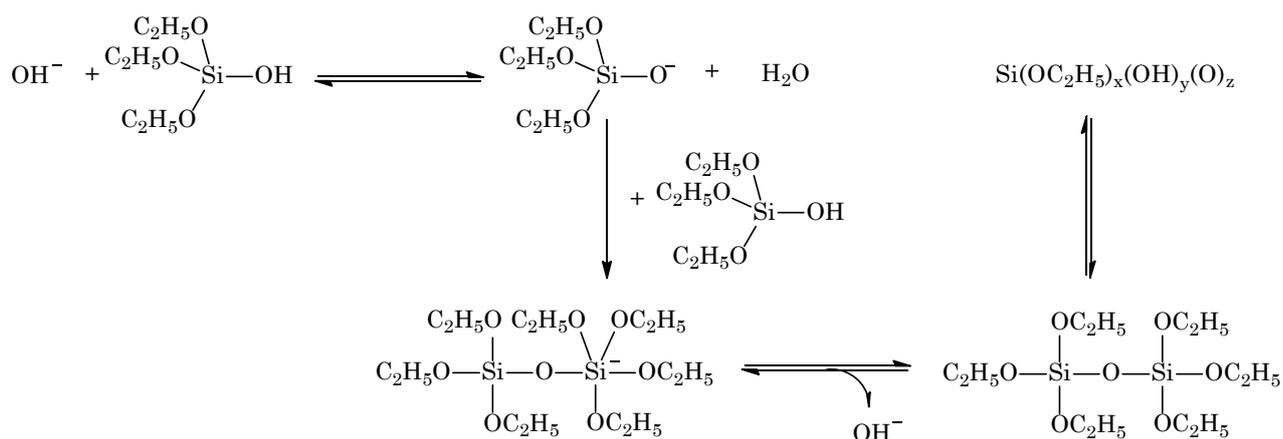


Abbildung 4.31 Reaktionsschema der basenkatalysierten Kondensation des Sol-Gel-Verfahrens am Beispiel von Tetraethylorthosilikat.

Dieser geschwindigkeitsbestimmende Schritt läuft über eine Zwischenstufe mit einem fünfbindigen Siliciumatom. Die Siloxanbindung erhöht die Acidität der

Protonen an verbliebenen Silanolgruppen, sodass stark kondensierte Spezies überwiegend mit Monomeren zu verzweigten Polymeren reagieren. Im Zuge der zweistufigen Synthese wird auch das Verhältnis der AHS–AuNC zum Precursor TEOS variiert. Es werden Quarzgläser mit den Verhältnissen (Volumen AuNC–Lösung in Diethylenglycoldimethylether : TEOS) 1:8, 1:4, 3:8, 1:2 hergestellt. Die Inkorporation der AHS–AuNC in Quarz ist erfolgreich. Abbildung 4.32 zeigt die farblosen Proben unter einer UV–Lampe. Alle goldnanoclusterbasierten Quarzgläser werden fluoreszenzspektroskopisch untersucht, die entsprechenden Daten fasst Tabelle 4.20 zusammen. Die Emissionsmaxima der Quarzgläser weichen von denen der eingesetzten fluoreszenten Lösungen ab. Ein möglicher Erklärungsansatz besteht in der verschiedenartigen Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen Ligandenperipherie und SiO_2 –Netzwerk. Möglicherweise existieren zwei Verknüpfungsarten, die analog zu bekannten solvatochromen Effekten in unterschiedlichen Emissionsmaxima $\lambda_1 = 415 - 420 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 450 \text{ nm}$ resultieren. Eine andere Möglichkeit für die unterschiedlichen Fluoreszenzmaxima stellt der Einbau verschieden großer Goldnanocluster dar.



Abbildung 4.32 Amorphes nanoclusterdotiertes SiO_2 , hergestellt über ein zweistufiges Sol–Gel–Verfahren mit säurekatalysierter Hydrolyse und basenkatalysierter Kondensation vor dem Tempern. Fotos unter Tages– (oben) und UV–Licht (unten). Das Verhältnis des Volumens der AHS–AuNC–Lösung in Diethylenglycoldimethylether zu TEOS variiert von links nach rechts (1:8, 1:4, 3:8, 1:2, SiO_2 –Referenz).

Tabelle 4.20 Emissionsmaxima der ligandenstabilisierten AuNC im Vergleich zu den entsprechenden Hybridmaterialien AuNC–SiO₂.

Method	Ligand	AuNC $\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ [nm]	Volumen : TEOS AuNC	AuNC–SiO ₂ $\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$ [nm]
Säure katalysiert	MUDA	350/435	1:8	300/419
	MUOL	360/441	1:8	300/450
2–Stufen Methode	AHS	340/422	1:8	300/450
			1:4	300/450
			3:8	300/414
			1:2	300/414

Weiterhin ist festzustellen, dass mit steigendem Volumenanteil der AuNC die Emissionsmaxima der Hybridmaterialien zu kleineren Wellenlängen verschoben sind. Möglicherweise werden mit zunehmender Menge an zur Verfügung stehenden Goldnanoclustern nur kleinere Nanocluster, einhergehend mit kürzeren Emissionswellenlängen, in das Netzwerk eingebaut. Trotz des erfolgreichen Einbaus der AHS–AuNC in die SiO₂–Matrix besteht weiterhin das Problem, dass die getemperten Hybridmaterialien nicht mehr fluoreszent sind. Eine dauerhafte Stabilisierung lediglich durch die Glasmatrix scheint in diesem Fall nicht möglich zu sein. Aus diesem Grund wird ein Ligand in die weiteren Überlegungen einbezogen, der selbst Siloxanbindungen ausbildet und dementsprechend besser in das Silikatglas eingebunden werden kann. Als möglicher Ligand wird 3–Mercaptopropyl–trimethoxysilan (MPTMS) getestet, da auf dessen Basis bereits Erfahrungen zur Stabilisierung von Au₂₅–Goldnanoclustern bestehen.^[277] Die Synthese von MPTMS–stabilisierten AuNC wird in den Lösemitteln Wasser, Ethanol, 1–Hexanol, Diethylenglycoldimethylether, *N,N*–Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid durchgeführt. Lediglich die Synthese in DMA stellte sich als erfolgsversprechend heraus.⁹ Da das Lösemittel aufgrund seines hohen Siedepunktes (Sdp. = 165 °C) nur bedingt geeignet ist für das Sol–Gel–Verfahren, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassend verlieren Glasgele, welche aminofunktionalisierte AuNC inkorporieren während des Temperns ihre fluoreszenten Eigenschaften. Dieser Effekt zeigt sich bei Quarzgläsern mit thiolstabilisierten Goldnanoclustern nicht. Allen gebrannten und ungebrannten Materialien ist jedoch gemein, dass sie sich bei

⁹ Diese Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit Ruth Herrmann im Rahmen der Anfertigung ihrer Bachelorarbeit^[193] gewonnen.

Raumtemperatur und unter Normaldruck gelagert über mehrere Jahre optisch nicht verändern, d.h. eine Agglomeration im Material nicht stattfindet.

4.5.2 Einbau der Goldnanocluster in Polymere

In Anlehnung an bereits veröffentlichte Arbeiten^[76, 278] werden ligandenstabilisierte Goldnanocluster in Polymere inkorporiert, um ihre fluoreszenten Eigenschaften auf diese zu übertragen.

Vor allem in der Polymerchemie verspricht das dielektrische Heizen mit Mikrowellen^[78, 79] großes Potential, da es in der Regel mit verringerten Reaktionszeiten, reineren Produkten und erhöhten Ausbeuten einhergeht. Die Vorteile der MW-Synthese wurden vor allem in Studien zu Stufenwachstums-, radikalischen und ringöffnenden Polymerisationen ausgenutzt.^[279–281] Die hier verwendeten Polymere Polycaprolacton (PCL)^[282] und Polycaprolactam (PCLM)^[283] werden in der Industrie vielseitig verwendet. PCL wird wegen seiner guten Mischbarkeit mit anderen Polymeren und seiner niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_g = -60\text{ °C}$)^[282] unter anderem als polymerer Weichmacher gebraucht oder wird Polyolefinen zur Verbesserung der Färbbarkeit und Schlagfestigkeit zugesetzt. Im biomedizinischen Bereich ist PCL aufgrund seiner guten biologischen Abbaubarkeit interessant.^[284] PCLM ist als Kunstfaser Basis für viele Bauteile im Maschinenbau und wird auch als stationäre Phase in der Chromatographie eingesetzt. Als weiteres Polymer kommt Plexiglas® vor allem in der Technik und der Medizin zum Einsatz. Für detaillierte Ausführungen zu den Anwendungsmöglichkeiten der Polymere sei auf einschlägige Literatur verwiesen.^[285, 286]

Polycaprolacton

Bei der ringöffnenden Polymerisation (ROP) von Lactonen hat sich neben Metallkatalysatoren vor allem der Einsatz von Lipasen aufgrund ihrer nichttoxischen Eigenschaften bewährt.^[287] Vergleiche verschiedener Lipasen hinsichtlich der Reaktivität zeigen eine effiziente ROP mithilfe von Novozym 435, einer auf Acrylmatrix immobilisierte Candida Antarctica Lipase B.^[288, 289] Die Synthese eines fluoreszenten Polycaprolactons wird entsprechend bereits gesammelter Erkenntnisse mit Novozym 435 enzymkatalysiert^[290–292] und mikrowellengestützt^[281, 293, 294] durchgeführt. Dafür werden die fluoreszenten

Goldnanocluster in Gegenwart des Monomers ϵ -Caprolacton und des Enzyms mit Mikrowellen bestrahlt. Es werden Materialien mit Goldnanoclustern der Liganden 11-Mercaptoundecansäure (MUDA), 11-Mercaptoundecanol (MUOL) und Aminohexansäure (AHS) hergestellt. Ein möglicher Reaktionsverlauf über eine Acyl-Enzym-Zwischenstufe ist Abbildung 4.33 zu entnehmen.

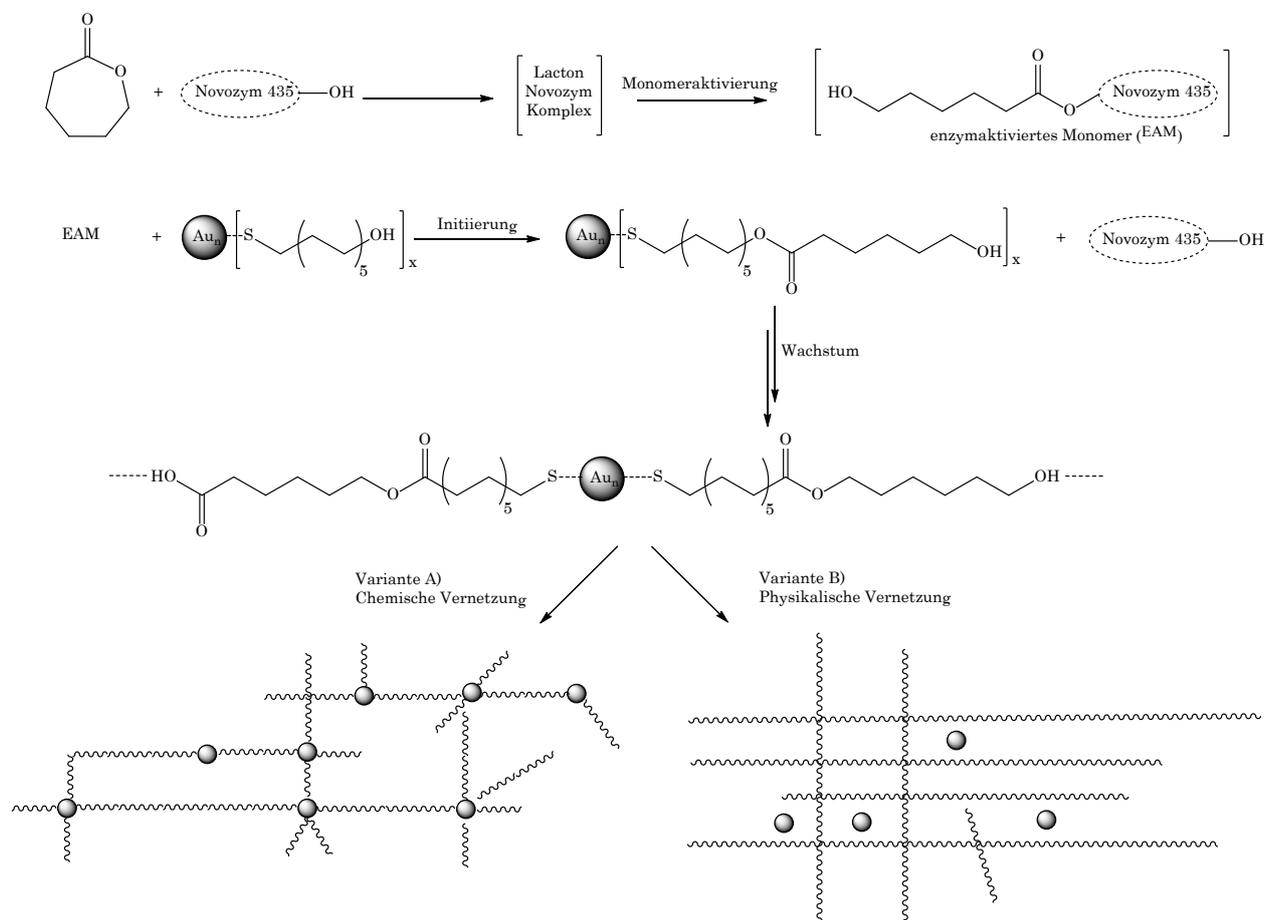


Abbildung 4.33 Reaktionsschema enzymkatalysierter ROP mit gleichzeitiger Inkorporation von fluoreszenten ligandenstabilisierten Goldnanoclustern. Mögliche Polymernetzwerke unterschieden nach Art der Bindung.

Die Molmassen des reinen Polycaprolactons und der Polymere nach zwei, sechs und acht Stunden Mikrowellenbestrahlung des Goldnanocluster-Monomer-Gemisches werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Tabelle 4.21 zeigt für das Polycaprolacton, hergestellt in Diethylenglycoldimethylether nach 8 h Mikrowellenbestrahlung eine mittlere Molmasse von 5898 g/mol. Vergleichbare Molmassen sind in der Literatur bereits für andere Lösemittel bekannt. Es werden für die ROP von ϵ -Caprolacton in Diethylether unter Verwendung von Novozym 435, sowie MW-Strahlung (200 W, 90 Minuten) Molmassen von

$\overline{M}_n = 5800$ g/mol mit einer Polydispersität $PD = 1.7$ erhalten.^[295] Die Produkte der Umsetzung von ϵ -Caprolacton mit den verschiedenen ligandenstabilisierten Goldnanoclustern weisen unter gleichen Bedingungen kleinere mittlere Molmassen auf. Die geringeren Polymerisationsgrade und hohen Polydispersitäten lassen den Schluss zu, dass die Zugabe der Goldnanocluster Vernetzungsreaktionen erschwert. Weiterhin zeigt sich, dass die ringöffnende Polymerisation, die das hydroxyfunktionalisierte MUOL einbezieht, bessere Ergebnisse liefert, als die Polymerisationen unter Verwendung von carboxylfunktionalisierten Liganden (MUDA bzw. AHS). Tabelle 4.21 zeigt weiterhin die mittleren Molmassen für die Polymere mit MUOL-stabilisierten Goldnanoclustern in Abhängigkeit von Dauer und Leistung der MW-Strahlung.

Tabelle 4.21 Molmassen der Goldnanocluster-PCL-Hybridmaterialien basierend auf GPC-Messungen.

Art der AuNC	Dauer der MW-Bestrahlung	Leistung der MW-Strahlung	\overline{M}_w	\overline{M}_n	
ohne AuNC	8 h	80 W	5898	5029	
MUOL-I	8 h	80 W	4363	2847	
MUDA	8 h	80 W	3266	1862	
AHS	8 h	80 W	3193	651	
MUOL-II	2 h	80 W	2332	1138	
	6 h	80 W	3375	1782	
	8 h	80 W	5347	2937	
	2 h	200 W	a	6391	3171
			b	9575	7079
	6 h	200 W	a	6313	3785
			b	8810	6322
8 h	200 W	a	7148	4015	
		b	9310	6612	

a) vor Resuspendieren; b) nach Resuspendieren

Die Bezeichnungen MUOL-I und MUOL-II sind auf unterschiedliche Bestrahlungsmodi zurückzuführen. MUOL-I ist durchgängig acht Stunden der

MW-Bestrahlung ausgesetzt. Bei MUOL-II wird die Bestrahlung zur Probenentnahme nach zwei und sechs Stunden unterbrochen. Aufgrund der erneuten Bestrahlung werden die möglichen Übergangszustände^[294] im MW-Feld öfter durchlaufen, woraufhin MUOL-II einen höheren Polymerisationsgrad aufweist. Der Vergleich der mittleren Molmassen in Bezug auf die Bestrahlungszeit zeigt, dass bei einer Mikrowellenleistung von 80 W die Molmassen mit zunehmender Bestrahlungsdauer steigen. Wird die Mikrowellenleistung auf 200 W erhöht, so ändern sich die Molmassen im Zeitverlauf (nach 2h, 6h und 8h) nur geringfügig. Dies spricht für einen schnelleren Ablauf der Polymerisation bei höherer Strahlungsleistung, sodass eine Inkorporation der Goldnanocluster in PCL bei 200 W zu bevorzugen ist.

Für die bei 80 W hergestellten polymeren Hybridmaterialien können mittels 3D-Fluoreszenzscan keine Emissionsbanden ermittelt werden. Auch werden für das polymere Hybridmaterial MUOL-II lediglich nach acht Stunden MW-Bestrahlung Emissionsmaxima detektiert. Im Vergleich zu den MUOL-stabilisierten Goldnanoclustern ($\lambda_{EX/EM} = 360/441$ nm) ist das Emissionsmaximum der in das Polycaprolacton eingebauten Spezies geringfügig verschoben ($\lambda_{EX/EM} = 310/452$ nm). Diese Verschiebung von Anregungs- und Emissionswellenlänge wird auf die Wechselwirkung zwischen Ligandenperipherie und SiO₂-Matrix zurückgeführt. Dass für den gleichen Polymertyp nach zwei und sechs Stunden keine Emissionseigenschaften detektiert werden können, spricht für den langsamen Einbau der Goldnanocluster.

Neben der Untersuchung des Polymerisationsgrads und der Fluoreszenzeigenschaften ist es interessant, die Art des Einbaus der Goldnanocluster in das Netzwerk zu studieren. Eine Einbindung ist grundsätzlich in Form einer kovalenten chemischen Bindung (Variante A, Hybridmaterialien Klasse II) oder einer physikalischen Vernetzung (Variante B, Hybridmaterialien Klasse I) möglich. Bei letzterer Variante sind die Goldnanocluster lediglich zwischen den Oligomeren eingelagert und durch sekundäre Wechselwirkungen (z. B. van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken) mit diesen verknüpft.^[296] Die Art der Wechselwirkung wird durch Analyse der Polymere vor dem Resuspendieren (a) und nach erneuter Ausfällung (b) untersucht (Tabelle 4.21). Im Falle chemischer Bindungen zwischen Polymermatrix und Goldnanoclustern werden nach dem Ausfällen wieder fluoreszente Polymere zurückgewonnen. Liegt eine physikalische

Vernetzung der Komponenten vor, werden die Goldnanocluster aus dem Netzwerk entfernt und gehen in das Dispergens über. Die Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung sprechen eindeutig für eine physikalische Vernetzung. Das ausgefällte Polymer weist kaum wahrnehmbare Fluoreszenzeigenschaften auf. Die Emissionsspektren bestätigen, dass die Goldnanocluster nahezu vollständig in das Lösemittel übergegangen sind (Abbildung 4.34). Die Fotos in der folgenden Abbildung zeigen Polycaprolacton im Vergleich zum nanoclusterdotierten Polymer im Tages- und unter UV-Licht. Auch ist das Dispersionsmittel nach Resuspendieren des AuNC-Polymer-Hybridmaterials gezeigt.

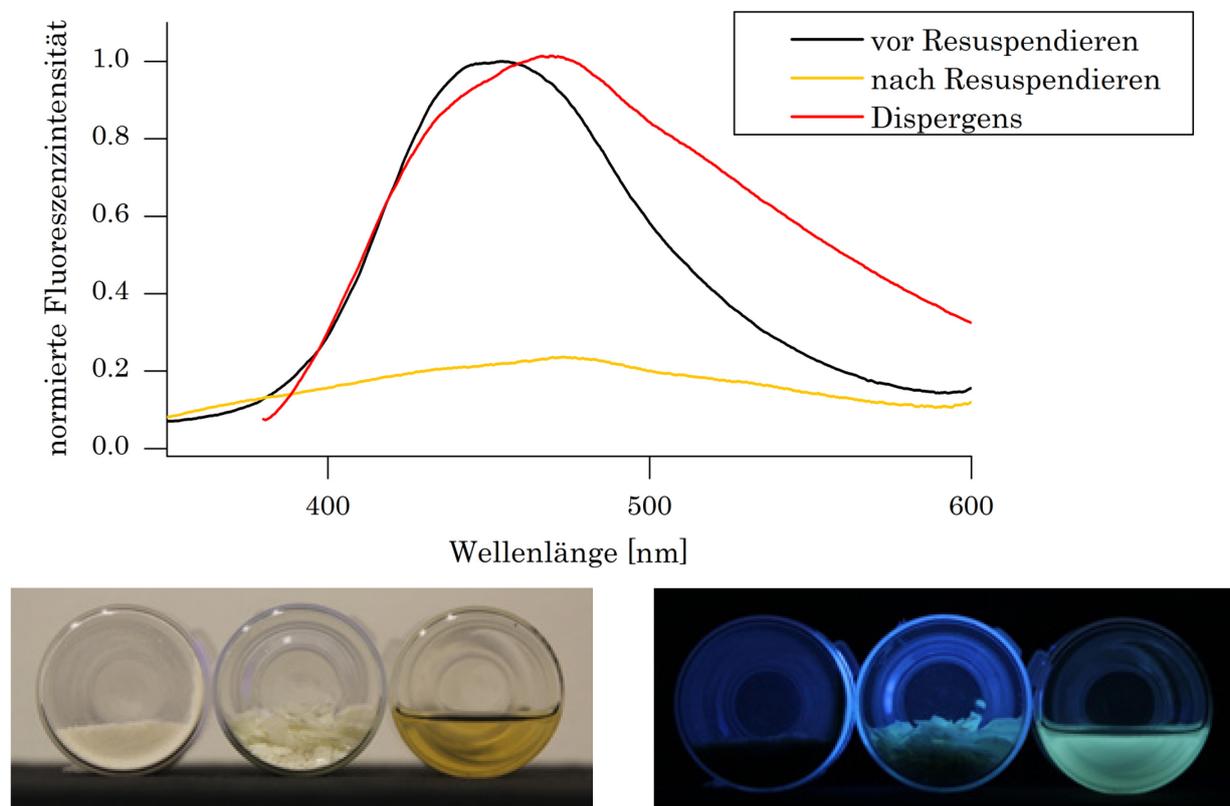


Abbildung 4.34 Oben: Überlagerte Emissionsspektren des Hybridmaterials MUOL-II-PCL vor und nach Resuspendieren, sowie des Dispergens. Unten: Fotos von Polycaprolacton als Referenz und des Hybridmaterials MUOL-II-PCL, sowie des Dispergens bei Tages- und UV-Licht (von links nach rechts).

Nach dem Resuspendieren ändern sich neben den Fluoreszenzeigenschaften auch die Polymerisationsgrade der Materialien merklich (Tabelle 4.21). Die erneut ausgefällten Polymere, die keine stabilisierten Goldnanocluster mehr enthalten, besitzen höhere Molmassen \overline{M}_w und \overline{M}_n als die AuNC-Polymer-Hybridmaterialien. Diese Ergebnisse sprechen auch dafür, dass die Bildung des Polymernetzwerks

durch Zugabe der Goldnanocluster erschwert wird. Die mittleren Molmassen der polymeren Hybridmaterialien mit inkorporierten MUDA-, MUOL- und AHS-AuNC werden auch massenspektrometrisch (MALDI-TOF) untersucht, sie stimmen mit den Ergebnissen der GPC-Untersuchungen überein. Für alle nanoclusterdotierten Polycaprolactone werden identische Peakmuster erhalten. Die Fragment-Ionen-Peaks können zyklischen und linearen NH_2 - und COOH -endfunktionalisierten Oligomeren zugeordnet werden. Es werden jedoch keine Molmassenpeaks detektiert, die ausschließlich den Goldnanoclustern zugeordnet werden können. Auch konnten über wellenlängenabhängige GPC-Messungen^[297] keine weiteren Informationen gewonnen werden, wie die Goldnanocluster in das Polymernetzwerk eingebaut sind.

Mit Blick auf mögliche Anwendungen wird abschließend das Herauslösen der fluoreszenten Spezies durch Lösemittel geprüft, in denen reines Polycaprolacton unlöslich ist. Die erhaltenen polymeren Hybridmaterialien werden in Diethylenglycoldimethylether resuspendiert. Dabei stellt sich heraus, dass die polymeren Materialien fluoreszent bleiben, das Dispergens hingegen keine fluoreszenten Eigenschaften aufweist. Diese Erkenntnisse aus den Suspendierungsexperimenten sind vielversprechend für potentielle praktische Anwendungen. Bei diesen sollte jedoch entsprechend berücksichtigt werden, dass keine Lösemittel zum Einsatz kommen, in denen Polycaprolacton löslich ist.

Polycaprolactam

Polycaprolactam wird über eine hydrolytische Polymerisation von ϵ -Caprolactam hergestellt. Die Initiierung wird durch Säurezugabe katalysiert. Zunächst wird durch Ringöffnung des Lactams Amino-hexansäure frei. An den endständigen Gruppen erfolgt die Addition weiterer Monomere. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Wachstumsreaktion stellen Polykondensationsreaktionen von Carboxy- und Aminogruppen dar. Die fluoreszenten MUDA-, MUOL- und AHS-stabilisierten Goldnanocluster werden in Polycaprolactam analog zu den PCL-basierten Hybridmaterialien inkorporiert. Es kann auch hier neben einer chemischen zu einer physikalischen Vernetzung zwischen den Goldnanoclustern und den Oligomeren kommen. Eine Untersuchung mittels Gelpermeationschromatographie vor und nach Auflösen des Hybridmaterials ist in den zu verwendenden Lösemitteln *N,N'*-Dimethylformamid und

Tetrahydrofuran nicht durchführbar. Die massenspektrometrischen Analysen (MALDI-TOF) der drei nanoclusterdotierten Polycaprolactame zeigen, dass die Hybridmaterialien aus zyklischen und linearen NH_2 - und COOH -endfunktionalisierten Oligomeren bestehen (Abbildung 4.35). Die Spektren zeigen Fragment-Ionen-Peaks im Bereich $m/z \approx 300 - 2300$. Das entspricht Fragmenten des Polycaprolactams mit einem Polymerisationsgrad von maximal 20 Einheiten. Peaks, die ausschließlich den ligandenstabilisierten Goldnanoclustern zugeordnet werden können, sind in den Spektren nicht zu identifizieren. Anhand der Polymerisationsgrade ist ersichtlich, dass auch die Vernetzung der PCLM-basierten Hybridmaterialien durch die Zugabe der Goldnanocluster erschwert ist. Die geringen Molmassen lassen weiterhin vermuten, dass die Bildung einer Netzwerkstruktur noch stärker behindert wird als im Falle der PCL-Materialien.

A	zyklisch $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n \cdots \text{H}^+$
B	$\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH} \cdots \text{H}^+$
C	$\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH} \cdots \text{Na}^+$
D	$\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH} \cdots \text{K}^+$
E	$\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{ONa} \cdots \text{Na}^+$

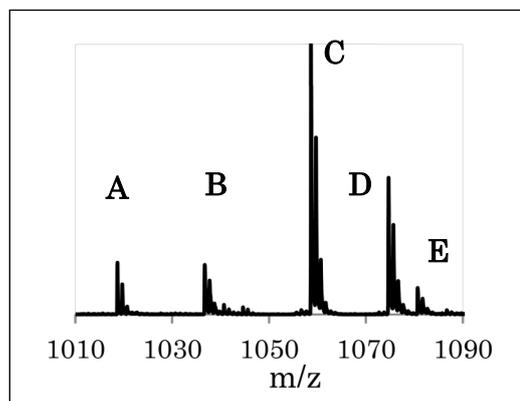


Abbildung 4.35 Zuordnung der vorliegenden Oligomere entsprechend der Endgruppen.

Neben den massenspektrometrischen zeigen auch die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen abweichende Resultate für nanoclusterdotierte PCL- und PCLM-Materialien. Die Emissionsmaxima der PCLM-basierten Hybridmaterialien sind im Vergleich zu den eingesetzten Goldnanoclustern rotverschoben.

Tabelle 4.22 Emissionsmaxima der ligandenstabilisierten AuNC im Vergleich zu den entsprechenden polymeren Hybridmaterialien AuNC-PCLM.

Ligand	AuNC $\lambda_{\text{EX/EM}}$ [nm]	AuNC-PCLM $\lambda_{\text{EX/EM}}$ [nm]
MUOL	360/441	380/470
MUDA	350/435	380/474
AHS	340/422	390/478

Die Emissionsmaxima der Hybridmaterialien sind untereinander weitestgehend unabhängig von den stabilisierenden Liganden (Tabelle 4.22) Im Gegensatz zu den

AuNC–PCL–Hybridmaterialien geht der Einbau der Goldnanocluster jedoch nicht mit einem großen STOKES–Shift einher. Für das Verständnis der vorliegenden Ergebnisse sind zwei Aspekte von Bedeutung. Zum einen sprechen die nahezu einheitlichen Emissionsmaxima der AuNC–PCLM–Hybridmaterialien für einen Einbau von Goldnanoclustern bestimmter Größe. Ein vergleichbarer größenspezifischer Einbau wurde auch für die Quarzglas–Materialien gefunden. Zum anderen ist von einer Korrelation von STOKES–Shift und Wechselwirkungen zwischen Ligandenhülle und inkorporierender Matrix auszugehen. Eine endgültige Aussage zu den Parametern, die eine Änderung der fluoreszenten Eigenschaften der AuNC mit dem Einbau in verschiedene Materialien bedingen, ist nicht möglich. Abschließend wird bei den AuNC–PCLM–Hybridmaterialien versucht, die Goldnanocluster aus dem Polymer herauszulösen. Wie bei den PCL–basierten Materialien ist ein Entfernen der Goldnanocluster nur durch vollständiges Auflösen der Polymere möglich. Dieser Befund ist mit Blick auf Anwendungsmöglichkeiten in lösemittelfreier Umgebung vielversprechend.

Polymethylmethacrylat

Die Polymerisation von Methylmethacrylat gehört zu den homogenen Polymerisierungsreaktionen in Substanz (Blockpolymerisation). Dabei bleibt das sich bildende Polymer in seinem Monomer gelöst. Technisch wird die Polymerisation radikalisch mit Dibenzoylperoxid (DBPO) als Initiator durchgeführt. Die Inkorporation der fluoreszenten Goldnanocluster in Polymethylmethacrylat (PMMA) in Anlehnung an bereits bekanntes fluoreszentes Plexiglas¹⁰ wird unter Verwendung von MUDA–, MUOL– und AHS–stabilisierten AuNC in Diethylenglycoldimethylether untersucht. Bei einem Verhältnis des Volumens der AuNC–Lösung zum Volumen des Monomers von 1:7 wird farbloses, blasenfreies PMMA erhalten. Die Emissionseigenschaften sind mit dem verwendeten Fluoreszenzspektrometer leider nicht zu untersuchen.

GPC–Untersuchungen belegen auch im Fall der AuNC–PMMA–Materialien, dass die Polymerisation durch Zugabe der fluoreszenten Goldnanocluster gehindert ist. Die mittleren Molmassen der goldnanoclusterbasierten Materialien nehmen in der Reihenfolge der stabilisierenden Liganden AHS < MUDA < MUOL zu, sind aber deutlich kleiner als bei PMMA, das ohne Goldnanoclusterzusatz hergestellt wird

¹⁰ Plexiglas® Fluorescent ist eine eingetragene Marke der Firma Evonik Röhm GmbH.

(Abschnitt 5.1.4). Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse zu polymeren AuNC-Hybridmaterialien wird von einer Einlagerung der Goldnanocluster zwischen den Polymerketten ausgegangen. Mittels vinyl-funktionalisierter Liganden wird in einem weiteren Experiment versucht die Goldnanocluster direkt in die Polymerketten des Polymethylmethacrylats einzubauen (Abbildung 4.36, unten).^[298] Dabei wird das Volumen der Edukte (AuNC-Lösung : MMA) von 1:7 auf 1:4, 1:3 und 1:2 erhöht. Es ergibt sich das Problem, dass die Polymerisation wesentlich länger dauert bzw. das PMMA nicht mehr vollständig polymerisiert und nur brüchiges PMMA erhalten wird.¹¹ Dieser Sachverhalt bestätigt erneut die Hemmung der Polymerisation durch die Goldnanocluster, sodass dieser Ansatz für das PMMA nicht weiter verfolgt wird.

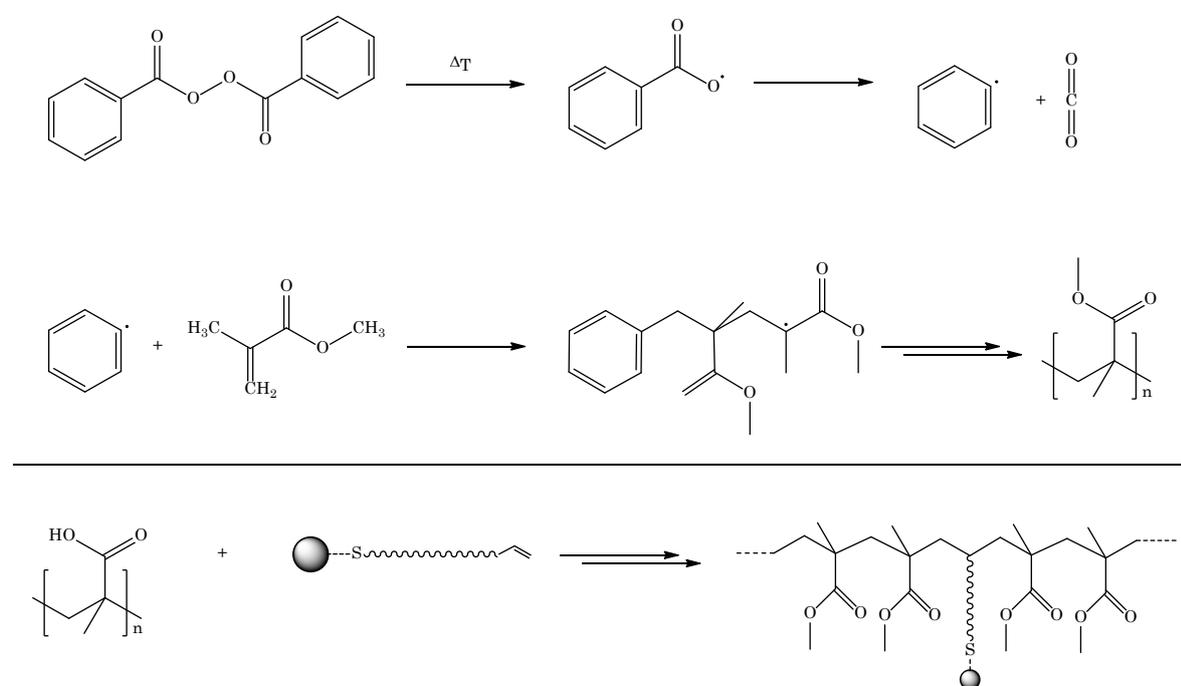


Abbildung 4.36 Oben: Aktivierung von DBPO und Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat. Unten: Mögliche Copolymerisation mit vinyl-funktionalisierten Goldnanoclustern.

Abschließend ist zusammenzufassen, dass die fluoreszenten Eigenschaften der Goldnanocluster auf Polymere übertragbar sind. Die Herstellung der Hybridmaterialien weist jedoch hinsichtlich Reaktionszeit und Vernetzungsgrad Schwachpunkte auf, die es zu eliminieren gilt. Auch die Löslichkeit der Polymere in bestimmten Lösemitteln und das damit verbundene Auswaschen der Goldnanocluster aus dem Hybridmaterial sind mit Blick auf denkbare

¹¹ Diese Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit Amanda Derschang im Rahmen der Anfertigung ihrer Bachelorarbeit^[299] gewonnen.

Anwendungsmöglichkeiten hinderlich. Positiv hingegen ist die Beständigkeit der polymeren Hybridmaterialien in lösemittelfreier Umgebung über Jahre hinweg.

4.5.3 Bestimmung von Quantenausbeute und Goldgehalt der Hybridmaterialien

Kennzeichnend für fluoreszente Materialien ist vor allem deren Quantenausbeute. Um diese für die hergestellten Materialien zu bestimmen, wird mit einer Referenzsubstanz überprüft, ob das Spektrometer mit der eingebauten Ulbrichtkugel eine vergleichbare Quantenausbeute liefert, wie in der Literatur angegeben. Als Referenz wird vom Spektrometerhersteller Hitachi Natriumsalicylat empfohlen. Entsprechend der Messparameter in Tabelle 4.23 hat der Hersteller die Quantenausbeute dieser Substanz an einem Fluoreszenz-Spektrometer (F-7000) der gleichen Baureihe wie das verwendete (F-2700) zu 0.44 bestimmt. Die Literatur gibt Werte von $QY = 0.40 - 0.50$ an.^[300, 301]

Tabelle 4.23 Vergleich der Messparameter von Hersteller und F-2700 zur Quantenausbeutebestimmung von Natriumsalicylat sowie Werte der QY-Berechnung.

	Hitachi F-7000	F-2700
Anregungswellenlänge	350 nm	350 nm
Emissionsmaximum	420 nm	420 nm
Scan-Geschwindigkeit	1.200 nm/min	300 nm/min
Spaltbreite EX/EM	5/5 nm	5/5 nm
Spannung Photomultiplier	350 V	400 V
Integral für QY-Bestimmung $\frac{EX}{EM}$	340-360 nm 370-600 nm	340-365 nm 365-600 nm
Direkte Position: Interne QY	0.525	0.489
Absorption	0.812	0.796
Indirekte Position: Interne QY	0.453	0.367
$\phi_{Ges} = \phi_d - (1 - A_d) \times \phi_i$	0.440	0.414

Es wird ein 3D-Spektrum der Referenz Natriumsalicylat aufgenommen. Dabei wird die gleiche optimale Anregungswellenlänge, wie vom Hersteller angegeben, ermittelt. Mit der beschriebenen Vorgehensweise (Abschnitt 2.4.3) werden sowohl von Aluminiumoxid als auch von Natriumsalicylat Fluoreszenzemissionsspektren in direkter und indirekter Position aufgenommen. Die einzelnen Größen der Quantenausbeuteberechnung sind in Tabelle 4.23 aufgeführt. Im Vergleich mit den

Angaben des Geräteherstellers wird eine um 2.5 % niedrigere Quantenausbeute ermittelt.

Bei der Quantenausbeutestimmung von Feststoffen ist insbesondere zu beachten, dass die Substanz in der Feststoffküvette dicht gepackt ist. Aus diesem Grund wird die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Korngröße am Beispiel des Natriumsalicylats überprüft. Der Feststoff wird zunächst in einer Kugelmühle gemörsert und mithilfe einer Vibrationssiebmaschine unter Verwendung entsprechender Analysensiebe in verschiedene Größenfraktionen aufgetrennt. Die Korngrößen entsprechen den Bereichen zwischen den verschiedenen Siebdurchmessern. Entsprechende QY-Werte sind im Folgenden tabellarisch aufgeführt:

Tabelle 4.24 Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Korngröße am Beispiel von Natriumsalicylat.

Siebdurchmesser [mm]		Direkte Messposition		Indirekte Messposition	Φ_{Ges}
		ϕ_d	A_d		
< 0.063	Küvette	0.511	0.757	0.343	0.427
	PH	0.491	0.740	0.326	0.406
0.063	Küvette	0.480	0.793	0.322	0.413
0.125	Küvette	0.491	0.804	0.333	0.426
0.250	Küvette	0.479	0.821	0.329	0.420
0.500	Küvette	0.458	0.833	0.325	0.404

Tabelle 4.24 zeigt gemittelt über die verschiedenen Größenbereiche eine Schwankung der Quantenausbeute von $\sim 2\%$. Es wird deutlich, dass mit abnehmender Korngröße und damit dichter Packung der Substanz in der Küvette die Absorption der Probe ab- und folglich die Quantenausbeute zunimmt. Dementsprechend werden die Untersuchungen der Hybridmaterialien mit einer Korngröße von 0.063 mm fortgeführt, um die Abweichungen möglichst gering zu halten. Die mitgelieferte Feststoffküvette des Geräteherstellers ist aufgrund ihrer U-Form schwer zu handhaben. Aus diesem Grund wird ein Probenhalter für weitere Messungen angefertigt. Die jeweilige Probe kann hierbei zwischen zwei Quarzglasscheiben ($d = 3\text{ cm}$) gebracht und der runde Probenhalter an der Ulbrichtkugel positioniert werden. Die Quantenausbeute des Natriumsalicylats in diesem Probenhalter (PH) weicht im Vergleich zur Feststoffküvette um ca. 2 % (Tabelle 4.24) nach unten ab. Da die weiteren Untersuchungen mithilfe des

Probenhalters durchgeführt werden, wird angenommen, dass dieser Wert im Folgenden der Messgenauigkeit entspricht.

Die Quantenausbeutebestimmung der Hybridmaterialien erfolgt, wie für die Referenz erörtert. Die Ergebnisse für die in Abschnitt 4.5.1 und 4.5.2 vorgestellten Hybridmaterialien sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 4.25 Mithilfe der Ulbrichtkugel ermittelte Quantenausbeuten der hergestellten Glas- und Polymer-Hybridmaterialien.

Matrix	AuNC	$\lambda_{\text{EX/EM}}$ [nm]	Direkte Messposition		Indirekte Messposition	Φ_{Ges}	
			Φ_{d}	A_{d}			
Quarz	MUDA	300/419 nm	0.170	0.526	0.095	0.125	
	MUOL	300/450 nm	0.042	0.368	0.031	0.023	
	AHS	1:8	300/450 nm	0.013	0.251	0.012	0.004
		1:4	300/450 nm	0.019	0.133	0.015	0.006
		3:8	300/414 nm	0.068	0.231	0.022	0.054
		1:2	300/414 nm	0.138	0.398	0.062	0.101
PCLM	MUDA	380/470 nm	0.096	0.487	0.065	0.063	
	MUOL	380/474 nm	0.078	0.531	0.065	0.048	
	AHS	390/478 nm	0.054	0.601	0.046	0.036	
PCL	MUOL	310/452 nm	0.038	0.754	0.021	0.033	

Die Quantenausbeuten der Quarzgläser, die unter Variation des Anteils der Goldnanoclusterlösung hergestellt wurden, steigen nicht linear mit deren Volumenanteil (von 1:8 bis 1:2 bezogen auf V(TEOS)). Auch die Quantenausbeuten der MUDA- und MUOL-SiO₂-Hybridmaterialien unterscheiden sich um 10 % trotz struktureller Ähnlichkeit der Liganden und gleichem Volumenanteil der AuNC-Lösung. Diese Ergebnisse sprechen für einen unterschiedlichen Einbau der fluoreszenten Spezies in die Materialien. Mögliche Einflussparameter für die Uneinheitlichkeit könnten die Polydispersität der eingesetzten fluoreszenten Lösungen, aber auch die Rühr- oder die Tropfgeschwindigkeit bei der Zugabe der Additive sein. Die Quantenausbeuten der polymeren Hybridmaterialien liegen in der Größenordnung 3 – 6 %.

Um die erhaltenen Quantenausbeuten besser einschätzen zu können, wird sowohl der Goldgehalt eines Quarzglases, als auch eines Polymers bestimmt. Es wird das MUDA-AuNC inkorporierende Quarzmaterial verwendet, da es die

vielfersprechendste Quantenausbeute nach dem Tempern aufweist. Außerdem wird Polycaprolacton mit MUOL-stabilisierten Goldnanoclustern spurenanalytisch untersucht. Als Analysemethode bietet sich Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma an. Alle Isotope werden messtechnisch erfasst, sodass eine Auswertung quantitativ erfolgen kann. Das Ergebnis der Untersuchung dokumentiert Tabelle 4.26. Der Goldgehalt der Proben wird jeweils in zwei Messungen bestimmt. Die relative Abweichung des Einzelwerts vom Mittelwert liegt bei der Quarzprobe bei 8 %, bei der Probe des Polymers bei 28 %. Die schlechtere Reproduzierbarkeit im Falle des Polycaprolactons weist auf eine Probeninhomogenität hin, die einem komplexeren Einbaumechanismus geschuldet sein könnte.

Tabelle 4.26 Ergebnisse der Untersuchung des Goldgehaltes ausgewählter fluoreszenter Hybridmaterialien mittels ICP-MS.

Hybridmaterial	QY [%]	Goldgehalt [$\mu\text{g/g}$]	Rel. Abweichung Goldgehalt [%]
MUDA-SiO ₂	12.5	13.7	8
MUOL-PCL	3.3	2.5	28

Das Ergebnis der Untersuchungen belegt für die Hybridmaterialien eine Goldkonzentration im ppm-Bereich. Die Spurenanalyse dokumentiert eindrucksvoll, dass lediglich geringste Mengen an Goldnanoclustern zur Generierung von Hybridmaterialien mit ca. 5–10 % Quantenausbeute nötig sind.

Verwendete klassische Leuchtstoffe weisen Quantenausbeuten zwischen 70–90 % auf. Diese fluoreszenten Keramiken, Gläser oder polymerbasierten Materialien inkorporieren Farbstoffe oder Seltenerdoxidnanopartikel.^[302] Sie werden drei Materialklassen zugeordnet: Halbleiterquantenpunkten, seltenerdmetall- oder übergangsmetalldotierten Materialien und organisch-anorganischen Kompositen. In letzteren wird ein Fluoreszenzfarbstoff ($c < 1 \text{ Mol-}\%$) in eine anorganische nanopartikuläre Matrix eingeschlossen. Die Quantenausbeuten liegen hier häufig unter 40 %, die Leuchtstoffe sind jedoch gegenüber den anderen zwei Klassen aufgrund der geringeren Toxizität und einfachen Synthese vorteilhaft.^[303] Weitere vergleichbare Literaturbeispiele sind Nanokomposite der Zusammensetzung ZnS:Mn/PMMA (QY = 29.8 %, 1.1 % w/w)^[304] oder CdSe/CdS-Polymer (QY = 70 %, 0.5 % w/w)^[305].

Derartige Beispiele zeigen, dass die hier beschriebenen goldnanoclusterbasierten Hybridmaterialien weitaus geringere QY-Werte besitzen. In der Literatur wird gleichzeitig aber auch die Notwendigkeit von Fluoreszenzstandards mit geringerer Quantenausbeute erwähnt. Vor allem sind diese bei Relativmethoden wichtig, um Fehlerquellen bei der Bestimmung von Quantenausbeuten in der Größenordnung 0.0001–0.01 zu eliminieren. Des Weiteren ist ein Einsatz als Fluoreszenzmaterial auf oder in Kunststoffen, Papier oder Glas zu Leucht- und Markierungszwecken denkbar sowie als Material für optische Bauteile für LED- oder OLED-Anwendungen.

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Synthesevorschriften

5.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Herstellung von Tetrachloridogoldsäure

1.97 g (10.0 mmol) Gold werden in 20 ml Königswasser aufgelöst und nahezu bis zur Trockene eingengt. Die zähe Masse wird mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt bis keine braunen Dämpfe mehr entstehen. Anschließend wird das Lösemittel erneut entfernt und die Schmelze in 100 ml destilliertem Wasser aufgenommen.^[306]



Herstellung ligandenstabilisierter Goldkolloide

1.5 mmol Tetrachloridogoldsäure oder Natriumtetrachloridoaurat werden zu 200 ml einer 38 mmol/l⁻¹ Lösung aus Toluol und Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) gegeben. Das zweiphasige System wird in einen Scheidetrichter überführt. Sobald sich die gelbliche, wässrige Phase entfärbt und sich die organische Phase rot gefärbt hat, wird die untere Phase abgetrennt. Es liegt in Toluol gelöstes und mit DDAB stabilisiertes Tetrachloridoaurat vor.

Die anschließende Synthese der ligandenstabilisierten Goldkolloide erfolgt bis auf den Liganden, der variiert wird, analog. Die Synthese wird deshalb mit dem Liganden (L)

allgemeingültig vorgestellt: Es werden 2 ml der Lösung [DDAB][AuCl₄] in 23 ml Toluol gelöst. Dazu werden sehr langsam 200 µl einer frisch hergestellten Natriumborhydrid-Lösung (2.64 mol/l⁻¹, 0.1 g in 1 ml dest. Wasser) getropft und das Gemisch 20 Minuten gerührt. Dabei kommt es zu einer Farbänderung von gelb über farblos nach tiefrot. Im Anschluss werden je nach sterischem Anspruch 1 bzw. 1.5 mmol des Liganden hinzugegeben und weitere 20 Minuten gerührt.

1.0 mmol MUDA, MUOL, PCA, DMBS, AT, NaMDB, AHS, KACB, TPA, PPh₃, DMP
1.5 mmol NaMPS, HT, MBS, TP, TTP, PA, GLU,

Die entstandenen Goldkolloide werden durch Zugabe von ca. 30 ml Ethanol ausgefällt. Je nach verwendetem Ligand kann die Fällung sofort stattfinden, aber auch bis zu einer Stunde andauern. Mithilfe einer Zentrifuge (15 min, 3000 rpm) werden die Goldnanopartikel aus der Suspension erhalten. Die unter Normalbedingungen getrockneten Goldnanopartikel liegen als grau-violetter Feststoff vor. Sie werden nicht auf ihre Größe hin untersucht und auch ohne weitere Auftrennung nach spezifischen Größen für die weitere Synthese eingesetzt.

5.1.2 Synthese fluoreszenter Goldnanocluster

Die Goldnanocluster werden in Druckbehältern, sogenannten Violen, erzeugt. Mit ihnen ist es möglich, Reaktionen am und oberhalb des Siedepunktes durchzuführen. 10 mg der ligandenstabilisierten Goldnanopartikel werden in 6 ml Lösemittel gelöst bzw. suspendiert. Bei diesem Lösevorgang tritt gelegentlich keine Plasmonenresonanz auf, da die Größe der AuNP nahe der Grenze für das Auftreten von quantisierten Zuständen (≈ 2 nm) variiert. Zu dem Reaktionsgemisch wird 1 mmol des bereits in der Vorstufe verwendeten Liganden gegeben und mindestens 30 Minuten gerührt. Die eingesetzten Liganden lösen sich nicht in allen verwendeten Lösemitteln. Da sie aufgrund der Mikrowellenstrahlung sowie den hohen Temperaturen in Lösung gehen, ist dennoch eine Stabilisierung der Goldnanocluster gewährleistet. Das Reaktionsgemisch wird 60 Minuten mit Mikrowellen (MW-Leistung 80 W) bei einer Temperatur, nahe dem Siedepunkt des Lösemittels, bestrahlt (Temperatur in Tabelle 5.1 angegeben). Während der MW-Bestrahlung wird nicht gekühlt, sodass nur die

Mikrowellenleistung in das Reaktionssystem eingebracht wird, die nötig ist, um die eingestellte Temperatur konstant zu halten.

Bei den Untersuchungen zur Fragestellung, wie die Reaktionsparameter die Bildung der fluoreszenten Spezies beeinflussen, werden die Einstellungen variiert. Die Werte der variablen Parameter sind den folgenden Tabellen 5.2 – 5.4 zu entnehmen, die übrigen Werte bleiben zur Vergleichbarkeit konstant.

Zusammenfassung der allgemeinen Reaktionsparameter

Einwaage der AuNP	10 mg
Stoffmenge des Liganden	1 mmol
Volumen des Lösemittels	6 ml
Bestrahlungsdauer	60 Minuten
Mikrowellenleistung	80 W
Temperatur	Tabelle 5.1

Tabelle 5.1 Variation der Liganden und Lösemittel

	ACN 100 °C	DIGL 160 °C	DMA 160 °C	DMSO 120 °C	EtOH 90 °C	H ₂ O 120 °C	HOL 160 °C	THF 80 °C	TOL 120 °C	TBB 160 °C	Ligand
MUDA	+	+	-	/*	-	-	-	-	+	-	/
MUOL	/	+	/	/*	/	/	/	/	/	/	/
NaMPS	-	-	-	/*	-	-	-	-	-	-	/
HT	-	-	-	/*	-	-	-	-	-	-	-
MBS	-	+	+	/*	-	-	-	-	+	-	/
DMBS	-	+	+	/*	-	-	+	-	-	-	/
AT	-	-	-	/*	-	-	-	-	-	-	/
TP	-	-	-	/*	-	-	-	-	-	-	/
TTP	-	-	-	/*	-	-	-	-	-	-	-
NaMDB	/	+	/	/*	+	-	/	/	/	/	/
PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AHS	-	+	+	+	-	-	+	-	-	-	/
GLU	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	/
PCA	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	/
KACB	/	+	/	/	-	/	/	/	/	/	/
TPA	+	+	/	/	-	+	/	-	/	/	/
PPh ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	/
DMP	/	-	/	/	/	/	/	/	/	/	-

+/- Konvertierung in die fluoreszenten Goldnanocluster (nicht) erfolgreich

/ Reaktion nicht durchgeführt

* Reaktion nicht durchführbar; aus DMSO entsteht DMS

Tabelle 5.2 Variation der Eduktnanopartikelmenge.

Ligand	Lösemittel	Einwaage (AuNP + Lösemittel)
GLU	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	$m_1 = 5 \text{ mg} + 6 \text{ ml}$ $m_2 = 10 \text{ mg} + 6 \text{ ml}$

Tabelle 5.3 Variation der Temperatur.

Ligand	Lösemittel	Temperatur
MBS GLU	<i>tert</i> -Butylbenzol Diethylenglycoldimethylether <i>N,N'</i> -Dimethylacetamid 1-Hexanol	jeweils bei $T_1 = 100 \text{ °C}$ $T_2 = 160 \text{ °C}$
GLU	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	$T_1 = 100 \text{ °C}$ $T_2 = 120 \text{ °C}$ $T_3 = 140 \text{ °C}$ $T_4 = 160 \text{ °C}$

Tabelle 5.4 Variation der Mikrowellenleistung.

Ligand	Lösemittel	MW-Energie
GLU	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	$E_1 = 40 \text{ W}$ $E_2 = 80 \text{ W}$ $E_3 = 100 \text{ W}$ $E_4 = 200 \text{ W}$ $E_5 = 3 \times 200 \text{ W}$
GLU	Wasser	$E = 80 \text{ W}$ 60 min, ohne Luftkühlung 60 min, mit Luftkühlung 120 min, mit Luftkühlung

5.1.3 Einbau fluoreszenter Goldnanocluster in Quarzglas

5.1.3.1 Säurekatalysierter Sol-Gel-Prozess

TEOS : Wasser (1:1)

30 ml (0.15 mol) Tetraethylorthosilikat werden mit der äquivalenten Menge an Ethanol und Wasser vermischt und unter Zugabe von 1 ml konzentrierter Salzsäure sowie 3 ml einer Lösung von MUOL-AuNC in Diethylenglycoldimethylether

30 Minuten gerührt. Das Gemisch wird auf $T = 50\text{ °C}$ erwärmt und weitere 90 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird das Gel bis zum Ende der Schrumpfung bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das entstandene hellgelbe Xerogel wird gleichmäßig über einen Zeitraum von fünf Stunden auf $T = 800\text{ °C}$ erhitzt und für drei, fünf bzw. acht Stunden getempert. Die erhaltenen Quarzproben sind anschließend gelb, orange bzw. dunkelrot. Lediglich die gelbe und die orangene Substanz zeigen unter einer UV-Lampe fluoreszente Eigenschaften.

TEOS : Wasser (1:4)

Referenz Quarzglas (G1)

Es werden 25 ml (0.11 mol) Tetraethylorthosilikat in Ethanol im Verhältnis 1:2 gelöst und unter Rühren die 4-fache Menge Wasser sowie 1 ml konzentrierte Salzsäure (37 %) hinzugegeben. Das Gemisch wird 90 Minuten bei $T = 50\text{ °C}$ gerührt. Innerhalb der folgenden drei Tage werden je 20 ml einer Wasser/Ethanol-Lösung (1:1) hinzugegeben und das Gemisch homogenisiert. Das klare Sol wird zur Gelierung bei Raumtemperatur aufbewahrt. Das Lyogel schrumpft durch langsames Verdampfen des Lösemittels über einen Zeitraum von mehreren Tagen zum Xerogel. Es wird für 60 Minuten bei $T = 120\text{ °C}$ vorgetrocknet. Im Anschluss wird das getrocknete Gel im Ofen durch thermische Behandlung in amorphes Glas überführt. Innerhalb von fünf Stunden wird die Probe gleichmäßig auf $T = 800\text{ °C}$ erhitzt und für acht Stunden bei dieser Temperatur gebrannt. Das Glas ohne AuNC-Additiv dient als Referenz für die Untersuchung der fluoreszenten Gläser.

Inkorporation ligandenstabilisierter AuNC in G1

Die Herstellung der fluoreszenten Quarzproben erfolgt analog zu der Syntheseroute der Quarzglasreferenz G1. Während des Hydrolyseschritts werden zusätzlich 3 ml einer Lösung ligandenstabilisierter, fluoreszenter Goldnanocluster hinzugegeben. Es werden fluoreszente MUDA-, MUOL- und AHS-stabilisierte Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether verwendet. Die erhaltenen Gläser, welche die thiolstabilisierten AuNC inkorporieren, sind nach dem Tempervorgang fluoreszent.

5.1.3.2 Zweistufig-katalysierter Sol-Gel-Prozess

Referenz Quarzglas (G2)

Es werden 8 ml (0.04 mol) Tetraethylorthosilikat mit 7 ml Ethanol und 1 ml Wasser unter Zugabe von 0.05 ml konzentrierter Salzsäure für 60 Minuten bei $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Während anschließend 0.3 ml Ammoniak (25 %) hinzuge tropft werden, tritt die Gelbildung ein. Die Probe wird nach mehrtägigem Schrumpfen des Gelkörpers innerhalb von fünf Stunden auf $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und für acht Stunden im Ofen getempert.

Inkorporation ligandenstabilisierter AuNC in G2 unter Variation des Verhältnisses AuNC : Matrix

Für die Synthese der fluoreszenten Quarzgläser werden Aminohexansäure-stabilisierte Goldnanocluster in 4-fachem Verhältnis hergestellt: 40 mg AHS-stabilisierte Goldnanopartikel werden mit 2 mmol (0.26 g) Aminohexansäure in 6 ml Diethylglycoldimethylether suspendiert. Das Gemisch wird 30 Minuten gerührt und im Anschluss in der Mikrowelle (80 W, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$) 60 Minuten bestrahlt. Die überstehende Lösung zeigt deutlich die rote Färbung der Goldkolloide, sodass weiterer Ligand (1 mmol, 0.13 g) hinzugegeben wird. Bei gleichbleibenden Einstellungen der Mikrowelle wird die Viole erneut in der MW-Kammer platziert und die Probe 60 Minuten bestrahlt. Dieser Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt, sodass der Crackprozess 3 x 60 Minuten andauert. Das Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{EM} = 420\text{ nm}$.

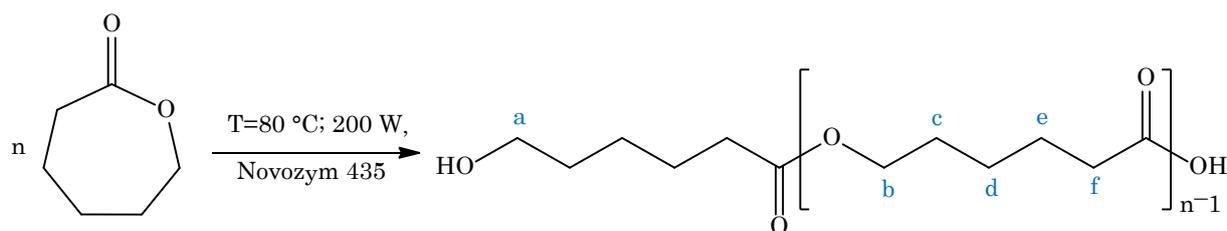
Analog zur Vorschrift der Referenz G2 werden die hergestellten fluoreszenten Goldnanocluster vor Zugabe des Ammoniaks in verschiedenen Verhältnissen hinzuge tropft:

AHS-AuNC-Lösung in DIGL [ml]	AuNC-Lösung (DIGL) : TEOS
1	1:8
2	1:4
4	3:8
8	1:2

5.1.4 Einbau fluoreszenter Goldnanocluster in Polymere

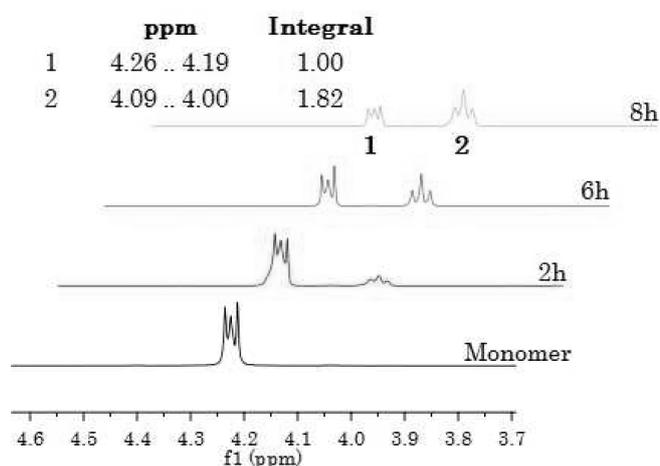
Polycaprolacton

5 g ϵ -Caprolacton (44 mmol) werden mit 125 mg Novozym 435 und 3 ml der ligandenstabilisierten AuNC in eine Viole gegeben. Unter Mikrowellen-Bestrahlung (80 W) wird das Gemisch für zwei Stunden auf $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Lipase wird abfiltriert und eine Probe entnommen. Das Gemisch wird im Anschluss für weitere 4 bzw. 6 Stunden bestrahlt. Die Polymere werden mit Methanol im Eisbad ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Als ligandenstabilisierte AuNC werden fluoreszente Lösungen der MUDA-, MUOL- und AHS-stabilisierten Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether verwendet. Die polymeren Substanzen werden als PCL I, PCL II und PCL III bezeichnet. Eine Referenz ohne Goldnanocluster (PCL) wird analog hergestellt.



$^1\text{H-NMR}$:

Nach 8h Bestrahlungszeit zeigt das Reaktionsgemisch ein Verhältnis Monomer : Polymer von 1:1.8. δ [ppm] = 1.37 (2H, m, **d**), 1.64 (4H, m, **c+e**), 2.30 (2H, t, **f**), 3.64 (2H, t, **a**), 4.05 (2H, t, **b**)



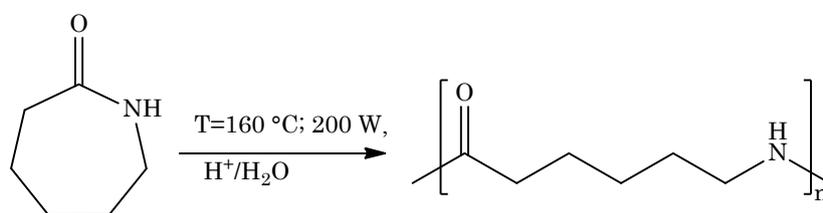
MALDI (CHCl₃, DIT, NaTFA, 5:10:1); **GPC** (THF):

AuNC–PCL–Hybridmaterialien	Parameter der MW–Synthese		GPC [g/mol]		MALDI Kettenlänge
			\overline{M}_w	\overline{M}_n	
PCL	8h,	80 W	5898	5029	
PCL I (MUDA)	8h,	80 W	3266	1862	n = 5 – 32
PCL II (MUOL)	8h,	80 W	4363	2847	n = 5 – 39
PCL III (AHS)	8h,	80 W	3193	651	
PCL IV (MUOL)	2 h,	80 W	2332	1138	n = 5 – 26
	6 h,	80 W	3375	1782	n = 5 – 26
	8 h,	80 W	5347	2937	n = 5 – 36
	2 h, 200 W	a	6391	3171	
		b	9575	7079	
	6 h, 200 W	a	6313	3785	
b		8810	6322		
8 h, 200 W	a	7148	4015	n = 8 – 100	
	b	9310	6612		

a) vor Resuspension; b) nach Resuspension

Polycaprolactam

4 g (35 mmol) ϵ -Caprolactam werden in einer Viole mit 1.5 ml Salzsäure (1 mol/l) und 3 ml der fluoreszenten, ligandenstabilisierten Goldnanoclustern versetzt. Das Gemisch wird für 30 Minuten gerührt und danach unter MW–Bestrahlung auf T = 160 °C erhitzt. Eine Probenentnahme erfolgt nach 60, 120, 180 sowie 240 Minuten. Nach 4 Stunden wird ein gelblicher Feststoff erhalten.



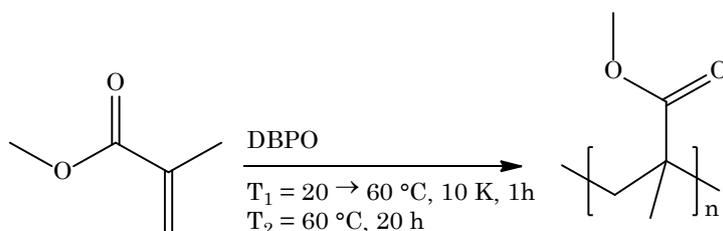
Analog zum Einbau in Polycaprolacton werden fluoreszente Lösungen der MUDA–, MUOL– und AHS–stabilisierten Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether verwendet. Die Polymere werden als PCLM I, PCLM II und PCLM III bezeichnet.

MALDI PCLMI-III: (HABA, HFIP, 1:1)^[307]

A	$-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n\cdots\text{H}^+$	$113.1 \times n + 1$	$n = 3 - 16$
B	$\text{H}-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH}\cdots\text{H}^+$	$113.1 \times n + 18 + 1$	$n = 3 - 18$
C	$\text{H}-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH}\cdots\text{Na}^+$	$113.1 \times n + 18 + 23$	$n = 3 - 20$
D	$\text{H}-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{OH}\cdots\text{K}^+$	$113.1 \times n + 18 + 39$	$n = 3 - 20$
E	$\text{H}-\text{[NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n-\text{ONa}\cdots\text{Na}^+$	$113.1 \times n + 40 + 23$	$n = 3 - 18$

Polymethylmethacrylat

21 ml (0.2 mol) Methylmethacrylat und 0.5 g (2 mmol) Dibenzoylperoxid werden mit einem Glasstab gerührt bis eine homogene Lösung entstanden ist. Die Lösung wird zwischen zwei Glasplatten in eine Form gefüllt und in einem Wasserbad schrittweise (10 K in 20 Minuten) von $T = 20\text{ °C}$ auf 60 °C erwärmt. Das Polymerisat wird weitere 20 h bei dieser Temperatur belassen, bevor es ausgekühlt aus der Form herausgelöst wird. Diese PMMA-Scheibe dient als Referenz (PMMA).



In weiteren Experimenten werden vor der Initiator-Zugabe die fluoreszenten Goldnanocluster mit den Liganden MUDA, MUOL und AHS zu dem Monomer gegeben um die entsprechenden Hybridmaterialien (PMMA I – III) zu erhalten.

GPC (THF):	PMMA	847147
\overline{M}_w [g/mol]	PMMA I	505682
	PMMA II	615229
	PMMA III	265812

5.1.5 Wirt–Gast–Komplexe von Goldnanoclustern

Die Synthesen werden mit den Goldnanoclustern der Liganden 11–Mercaptoundecansäure und 6–Aminohexansäure in Diethylenglycoldimethylether sowie mit 1,3,5–Triaza–7–phosphaadamantan in Wasser und Ethanol durchgeführt. Auch werden in MUDA–stabilisierte Goldnanocluster in Polycaprolacton inkorporiert verwendet.

5.1.5.1 ...mit α –Cyclodextrin

Es werden pro 1 mmol α –Cyclodextrin 1 bzw. 2 ml ligandenstabilisierte Goldnanocluster oder 1 mmol polymer–stabilisierte AuNC hinzugegeben. Liegt eine trübe Lösung oder ein Gemisch vor, wird unter rühren und erwärmen ($T = 60\text{ °C}$) nach und nach Wasser bzw. Wasser/Ethanol (1:1) hinzugegeben bis eine klare Lösung vorliegt. Die Lösung wird für verschiedene Kristallisationsmethoden verwendet:

- A) Das Gemisch wird zu je einem Drittel im (Tief–)Kühlschrank ($T \approx 6\text{ °C}$ bzw. -20 °C), bei Raumtemperatur und im Heizblock ($T \approx 55\text{ °C}$) aufbewahrt. Letztere Substanz wird über einen Zeitraum von 48 h gleichmäßig auf $T = 20\text{ °C}$ abgekühlt. Nach einigen Tagen fällt bei allen Proben ein weißer Feststoff aus oder es liegt ein glasartiges Gemenge vor. Die Substanzen werden daraufhin erneut im verwendeten Lösemittel aufgelöst und der Vorgang wiederholt. Es werden die gleichen Substanzen erneut erhalten.
- B) In einem weiteren Versuch wird der pH–Wert der Lösung mit Salzsäure (12 mol/l) auf $\text{pH} = 1$ eingestellt und die Lösung verschlossen unter Ausschluss von Tageslicht mehrere Tage aufbewahrt. Im Vergleich zur Literatur^[235] entsteht an der Phasengrenze Luft/Wasser kein kristallines Material, sondern lediglich nichtfluoreszentes Pulver.
- C) Je eine Hälfte des Gemisches wird mit 2 ml Diethylether bzw. Dichlormethan überschichtet. Nach einigen Tagen wird eine gelbliche gelartige Masse erhalten. Wird die Lösung in ein Gefäß mit Fällungsmittel gestellt, wird ein identisches Produkt erhalten.

5.1.5.2 ...mit 2,6-Methyl- β -cyclodextrin

Es werden pro 0.25 mmol 2,6-Methyl- β -cyclodextrin (RAMEB) 1 bzw. 2 ml ligandenstabilisierte Goldnanocluster hinzugegeben. Liegt eine trübe Lösung vor, wird unter rühren nach und nach Methanol hinzugegeben bis eine klare Lösung erhalten wird. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einigen Wochen liegt eine glasartige Substanz vor. Die Substanzen werden erneut im verwendeten Lösemittel aufgelöst und der Vorgang wiederholt. Es wird das gleiche Ergebnis erzielt.

In einem weiteren Versuch werden zu einer Lösung aus 100 mg 2,6-Methyl- β -cyclodextrin (RAMEB) und 3 ml tridestilliertem Wasser werden über einen Filter der Porengröße 0.45 μm 300 μl die ligandenstabilisierten Goldnanocluster hinzugegeben. Nach 30 min rühren werden die Lösungen vor Licht geschützt aufbewahrt. Nach mehreren Tagen flockt weißer Feststoff aus.

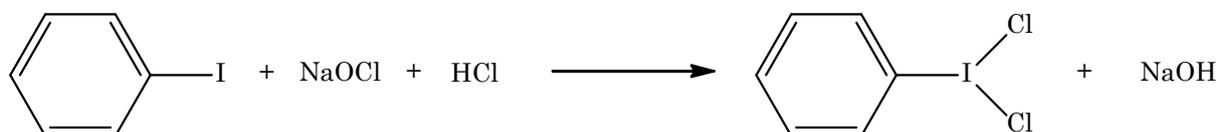
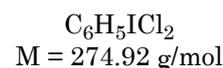
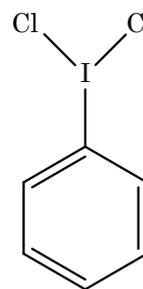
5.1.5.3 Anorganisch-organische Schichtstrukturen

2 ml der fluoreszenten Goldnanocluster mit den Liganden 11-Mercaptoundecansäure und 6-Aminohexansäure in Diethylenglycoldimethylether sowie 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan in Wasser werden mit 0.5 mol Natriumdodecansulfonat in einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1, 1:2, 1:3) bei T 40 °C gelöst. Einerseits werden für die Lösungen nach einigen Tagen über isothermales Verdampfen amorphe Pulver bzw. Kristallite der Edukte erhalten. Andererseits werden die Lösungen mit Diethylether bzw. Toluol überschichtet und nach mehren Tagen farblose bis leicht gelbliche Feststoffe erhalten.

5.1.6 Synthese kationischer Goldcluster

Synthese von Phenylioddichlorid ^[308]

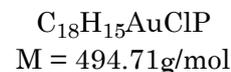
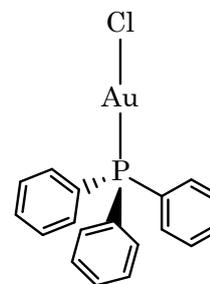
Zu einer Lösung aus 1.3 ml (11.6 mmol) Iodbenzol und 13 ml konz. Salzsäure werden über einen Zeitraum von 30 min 46 ml einer 10%igen Natriumhypochlorit-Lösung hinzuge tropft. Ein gelber Feststoff wird nach Filtration und Waschen mit Wasser und Hexan erhalten. Die Substanz wird im Vakuum getrocknet und unter Lichtausschluss und Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.



¹H-NMR: δ [ppm] = 7.53 – 7.44 (m), 7.64 – 7.56 (m), 8.22 – 8.15 (m)

Synthese von Au(PPh₃)Cl ^[309]

1.00 g Gold (5 mmol) wird in 12 ml Königswasser gelöst. Die Lösung wird nahezu bis zur Trockene eingedampft und mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt. Nach erneutem Einengen wird die zähe Masse in 25 ml Ethanol aufgenommen. Dazu wird unter Rühren eine Lösung aus 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphan in ca. 50 ml warmen Ethanol getropft. Augenblicklich bildet sich ein weißer Niederschlag, während die überstehende Lösung hellgelb sein kann. Nach 30 Minuten wird der Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.



¹H-NMR: δ [ppm] = 7.53 – 7.35 (m)

³¹P-NMR: δ [ppm] = 33.2 (s)

Raman: 328 cm⁻¹ ν (Au-Cl)

Pulverdiffraktogramm:

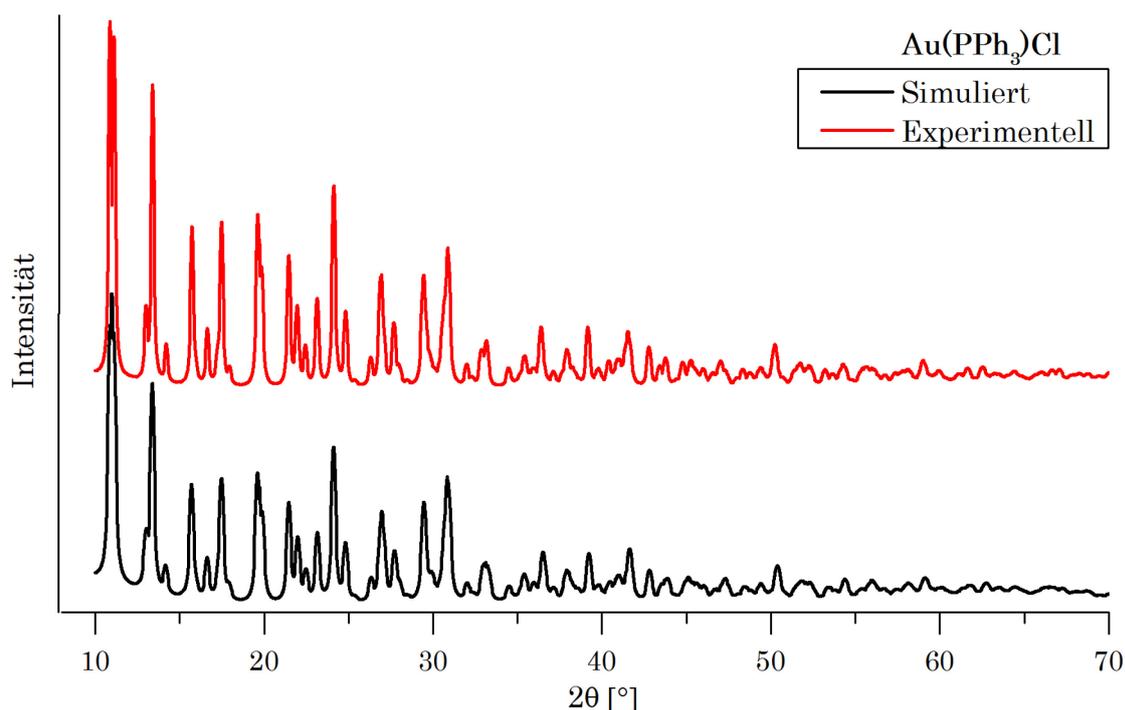
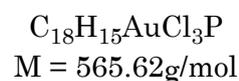
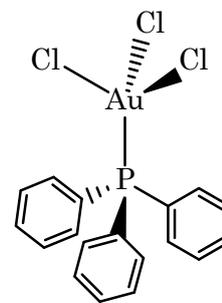


Abbildung 5.1: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

Synthese von $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}_3$ ^[310]

Die Synthese erfolgt unter Lichtausschluss. Zu 1.19 g $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ (2.4 mmol) gelöst in 24 ml Dichlormethan, wird im Überschuss PhICl_2 (2.8 mmol in 30 ml Dichlormethan) gegeben. Das Gemisch wird zur vollständigen Umsetzung fünf Tage gerührt und im Anschluss auf wenige ml eingengt. Unter Zugabe von 15 ml Pentan fällt ein gelber Feststoff aus, der nach Filtration und Waschen mit Pentan im Vakuum getrocknet wird. Die Substanz wird im Dunkeln unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 7.61 – 7.52 (m), 7.77 – 7.62 (m)

$^{31}\text{P-NMR}$: δ [ppm] = 43.66 (s)

Pulverdiffraktogramm:

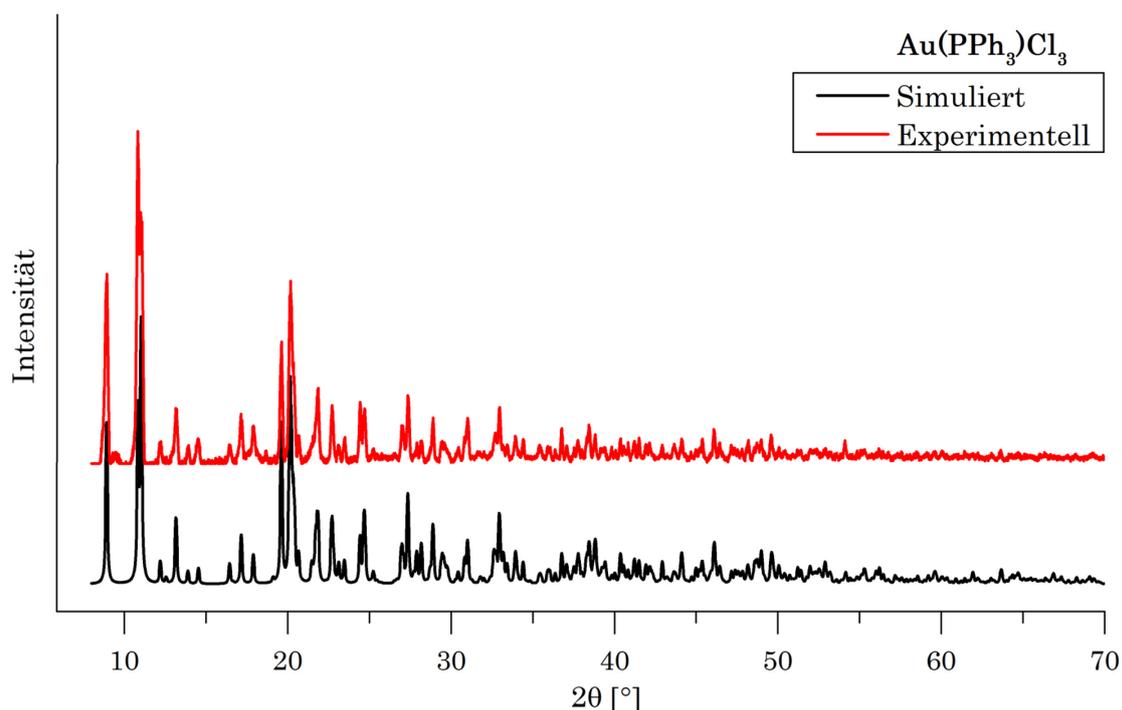
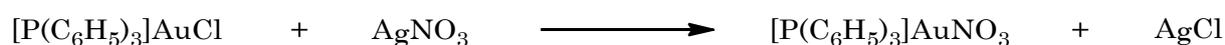
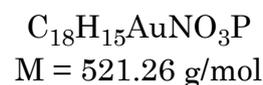
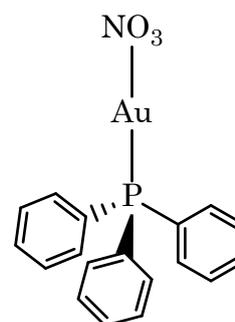


Abbildung 5.2: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_3$ mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

Synthese von $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ ^[311]

Eine Lösung von 1.02 g (2 mmol) $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ in 20 ml Dichlormethan wird zu 0.69 g (4 mmol) Silbernitrat, gelöst in 70 ml heißem Methanol, getropft und 1 Stunde gerührt. Das ausgefallene Silberchlorid wird mithilfe einer Glasfritte (P4) abgetrennt und mit Dichlormethan gewaschen. Das Lösemittel der erhaltenen Lösungen wird im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in Dichlormethan aufgenommen. Die Nebenprodukte Silber und Silbernitrat werden abfiltriert. Nach Einengen der Lösung wird ein beigefarbener Feststoff erhalten, der im Kühlschrank aufbewahrt wird.

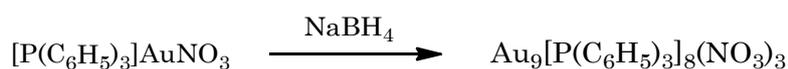
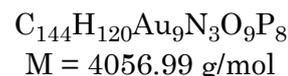
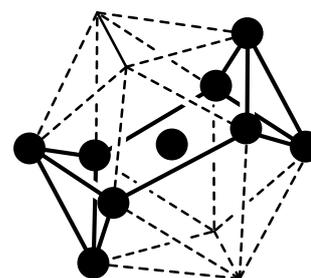


$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 7.52 – 7.33 (m)

$^{31}\text{P-NMR}$: δ [ppm] = 26.4 (s)

Synthese von $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ ^[312]

1.04 g (2 mmol) $Au(PPh_3)NO_3$ werden in 40 ml Ethanol suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung aus 19 mg (0.5 mmol) Natriumborhydrid in 20 ml Ethanol hinzugegeben, woraufhin sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach 3 Stunden wird das Lösemittel abgetrennt und der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen, um vorhandene Nebenprodukte wie Borate abzutrennen. Nach Filtration (P4) und Entfernen des Lösemittels, werden 100 ml THF zu dem Feststoff gegeben. Über Nacht scheidet sich ein dunkelgrüner Feststoff ab, der mit THF und n-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wird.



³¹P-NMR: δ [ppm] = 56.88 (s)

MALDI: $m/z = 4059 [Au_9(PPh_3)_8(NO_3)_3 + 2H]^{2+}$

(DCTB, THF, 1:10)

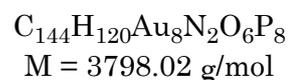
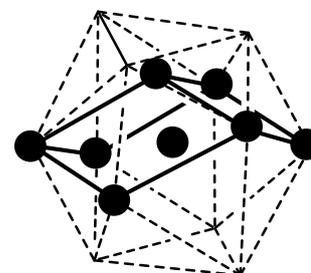
Elementaranalyse: % C % H % N

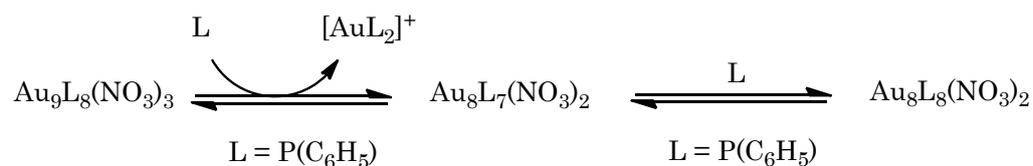
Berechnet 42.63 2.96 1.04

Gefunden 42.63 2.93 0.97

Synthese von $[Au_8(PPh_3)_8](NO_3)_2$ ^[313–315]

0.35 g (0.09 mmol) $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ werden mit einem 10-fachen Überschuss an Triphenylphosphan (0.23 g, 0.87 mmol) in 100 ml Dichlormethan gelöst und 90 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 80 ml Toluol wird das Gemisch 48 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, der nach dem Abtrennen des Lösemittels im Vakuum getrocknet wird.





^{31}P -NMR: δ [ppm] = 54.18 (s)

MALDI: $m/z = 3735$ $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)]^+$

(DIT, CHCl_3 , 1:10)

Elementaranalyse: % C % H % N

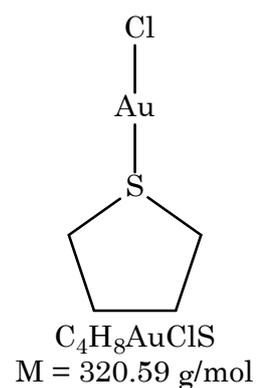
Berechnet 45.53 3.18 0.73

Gefunden 43.41 3.10 0.67

Der kationische Cluster $[\text{Au}_8\text{L}_8]^{2+}$ zersetzt sich nach wenigen Minuten im NMR-Röhrchen (CDCl_3) zu $[\text{Au}_8\text{L}_7]^{2+}$ und homonuklearen Goldverbindungen wie $[\text{AuL}_2]^+$ und AuL^+ . In deuteriertem Acetonitril findet dieser Zerfallsprozess nicht statt.¹²

Synthese von Au(tht)Cl ^[317]

Die Synthese von $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ wird unter Lichtausschluss durchgeführt. 0.35 g Gold (1.8 mmol) werden in 10 ml Königswasser gelöst. Die Lösung wird nahezu bis zur Trockene eingedampft und mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt. Nach erneutem Einengen wird die zähe Masse in 10 ml Ethanol aufgenommen. Dazu wird unter Rühren eine Lösung aus 0.35 ml (4 mmol) Tetrahydrothiophen in ca. 10 ml Ethanol getropft. Nach einer Stunde wird der beigefarbene



¹² Diese Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit Viktor Kitschkin im Rahmen der Anfertigung seiner Masterarbeit^[316] gewonnen.

Niederschlag abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird im Dunkeln unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Elementaranalyse:	% C	% H	% S
Berechnet	14.99	2.52	10.00
Gefunden	15.36	2.48	10.32

Pulverdiffraktogramm:

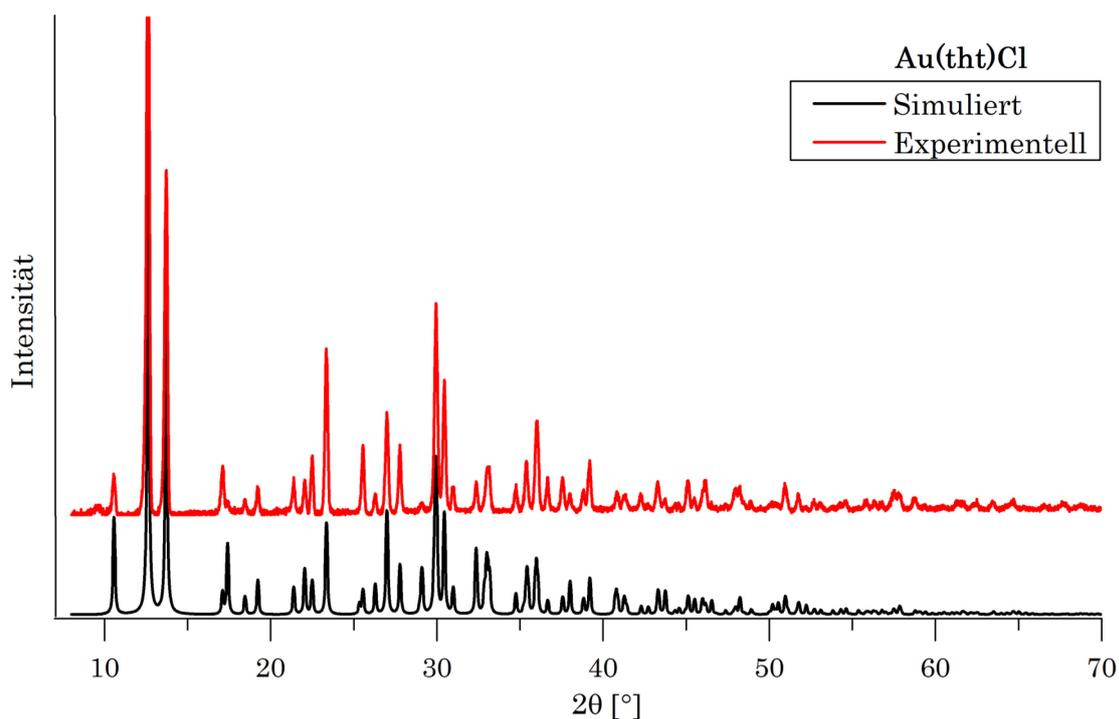
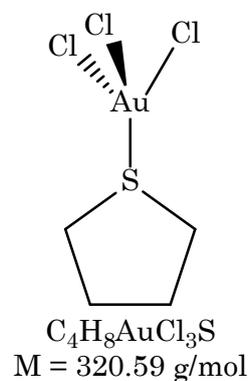


Abbildung 5.3: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von Au(tht)Cl mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

Synthese von Au(tht)Cl₃

Die Synthese wird unter Lichtausschluss durchgeführt. Zu 1.85 g Au(tht)Cl₃ (5.8 mmol) gelöst in 20 ml Dichlormethan werden 6.3 mmol PhICl₂ gegeben und 60 Stunden gerührt. Die gelbe Lösung wird auf wenige ml eingengt. Durch Zugabe von 15 ml Pentan fällt ein gelber Feststoff aus. Er wird zur Aufreinigung aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert und über Nacht im



Vakuum getrocknet. Das Produkt wird im Dunkeln und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

Elementaranalyse:	% C	% H	% S
Berechnet	12.27	2.06	8.15
Gefunden	11.71	1.71	7.57

Pulverdiffraktogramm:

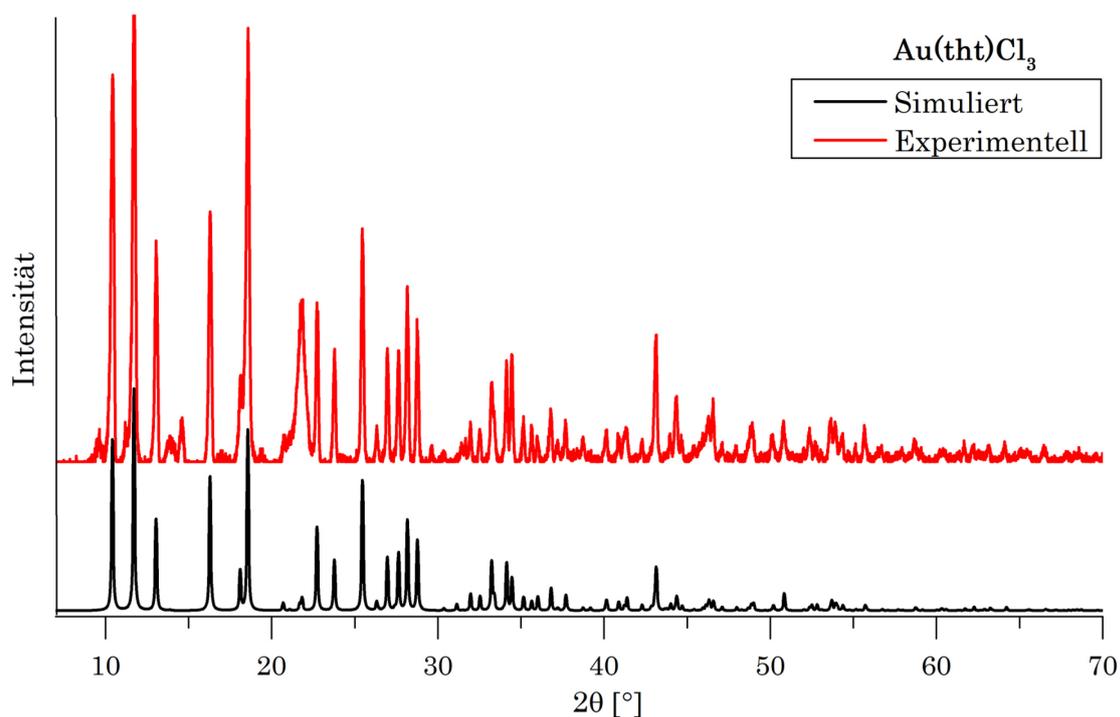


Abbildung 5.4: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von Au(tht)Cl_3 mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren werden mit dem Zweistrahlenspektrophotometer SPECORD 210 PLUS der Firma Analytik Jena aufgenommen. In dem Gerät sind als Strahlungsquellen eine Halogen- und eine Deuteriumlampe verbaut, mit denen in einem möglichen Wellenlängenbereich von 190 – 1100 nm gemessen werden kann.

Im Spektrometer befinden sich ein Monochromator mit holografischen Gittern und zwei peltiertemperierte Photodioden als Strahlungsempfänger. Aufgrund weniger beweglicher Teile im Spektrometersystem kann eine Wellenlängengenauigkeit von $\leq \pm 0.1$ nm und ein geringes Untergrundrauschen von ≤ 0.0001 RMS erreicht werden. Die Messungen werden in einer Quarzküvette mit 2 polierten Fenstern und folgenden Einstellungen durchgeführt:

Wellenlängenbereich	200 – 800 nm ¹³
Lampenwechsel	320 nm
Spaltbreite	1 nm
Schrittweite	0.1 bzw. 0.5 nm
Geschwindigkeit	1 bzw. 5 nm/s

5.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen werden mit dem Fluoreszenz-Spektrophotometer F-2700 der Firma Hitachi durchgeführt. Die Lichtquelle ist eine Xenonlampe (150 W), die über ein Ozon abbauendes Lampengehäuse verfügt. Bei den Monochromatoren handelt es sich sowohl auf der Anregungs- als auch auf der Emissionsseite um aberrationsfreie konkave Beugungsgitter mit 900 Zeilen/nm. Das Gerät verfügt über eine Empfindlichkeit von $(S/N) > 800$ RMS und eine garantierte Wellenlängengenauigkeit von ± 3.0 nm. Nach Einbau des Photomultipliers R928F können Proben im Wellenlängenbereich von 220 bis 800 nm gemessen werden. Die Steuerung des Fluoreszenz-Spektrophotometer als auch die Auswertung der Spektren erfolgt mit der Software FL Solutions 4.1.^[321]

Spektrenkorrektur

Im Folgenden wird das Korrekturverfahren der apparativ bedingten Fehler der Anregungs- und Emissionsseite jeweils für den kürzerwelligen (220–600 nm) und den langwelligen Bereich (500–800 nm) beschrieben.

¹³ Entsprechend der Grenzwellenlängen der verwendeten Lösemittel verändert.^[318–320]

Die Intensität der Lichtquelle ist wellenlängen- als auch zeitabhängig. Da auch die Transmissionseigenschaft des Monochromators von der Wellenlänge abhängt, wird ein Teil des eingestrahlten Lichts zum Referenzphotomultiplier gelenkt. Das Verhältnis von Fluoreszenz- und Referenzsignal ist als Untergrundkorrektur nicht ausreichend, da der Referenzphotomultiplier selbst auch eine wellenlängenabhängige Empfindlichkeit aufweist. Es wird eine Korrekturfunktion aufgestellt. Dazu wird ein Quantenzähler verwendet, der aus einem Quantenwandler und einer Detektionseinheit besteht. Für den Quantenwandler wird in der Literatur häufig Rhodamin B in Ethylenglycol ($c = 3 \text{ g/l}$) empfohlen.^[322] Die stark konzentrierte Lösung absorbiert das gesamte auftreffende Licht und emittiert Photonen unabhängig von der Wellenlänge sowie proportional zur Anzahl der einfallenden Photonen. Die Messung findet bei einer festen Emissionswellenlänge statt, um die benötigte konstante spektrale Empfindlichkeit zu realisieren. Des Weiteren wird ein Kantenfilter ($\lambda_c = 620 \text{ nm}$) eingesetzt um Streulicht unterhalb dieser Wellenlänge nicht in den Detektor gelangen zu lassen. Das erhaltene Spektrum sollte einen monotonen flachen Verlauf aufweisen ($\pm 5 \%$), auftretende Unebenheiten sind nur dem Anregungsmonochromator zuzuordnen. Dieses Korrekturspektrum wird gespeichert und von der Software von allen Proben subtrahiert (Abbildung 5.5).

Die Emissionskorrektur berichtigt die eingebrachten Fehler durch den Emissionsmonochromator und den Empfänger. Es gibt verschiedene Verfahren, die für diese Korrektur möglich sind, hauptsächlich angewendet werden der Vergleich mit bekannten Emissionsspektren oder die Korrektur mit einer Standardlampe. Die Korrekturfunktion (Abbildung 5.6) wird im Falle des verwendeten Spektrometers (F-2700 von der Firma Hitachi) indirekt ermittelt. Mithilfe eines Synchronscans werden sowohl die Anregung als auch die Emission an einer Diffusor-Küvette gemessen und durch die Korrekturfunktion der Anregungsseite geteilt, da eine alleinige Messung der Emissionsseite nicht möglich ist. Die gemessene Streustrahlung wird als Untergrund gespeichert und mithilfe der Software auf alle Proben angewendet. Für die Korrektur im langwelligen Bereich 500–800 nm werden mithilfe des Diffusors die optischen Bauteile gleichmäßig mit einer Lampe bestrahlt, von der die Wellenlängencharakteristik bekannt ist. Die Messergebnisse werden durch die bekannte Lampenfunktion dividiert und vom Programm gespeichert.

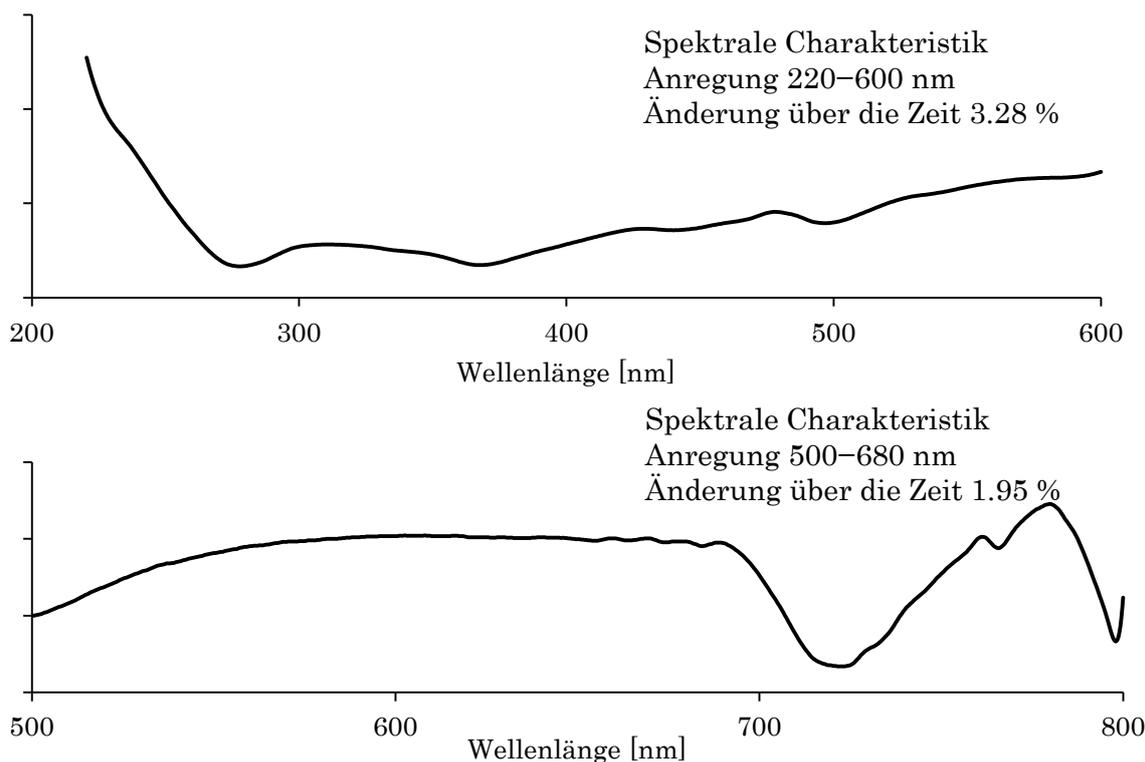


Abbildung 5.5 Korrekturfunktionen des F-2700 auf der Anregungsseite. Oben: Wellenlängenbereich 200–600 nm; Unten: Wellenlängenbereich 500–800 nm.

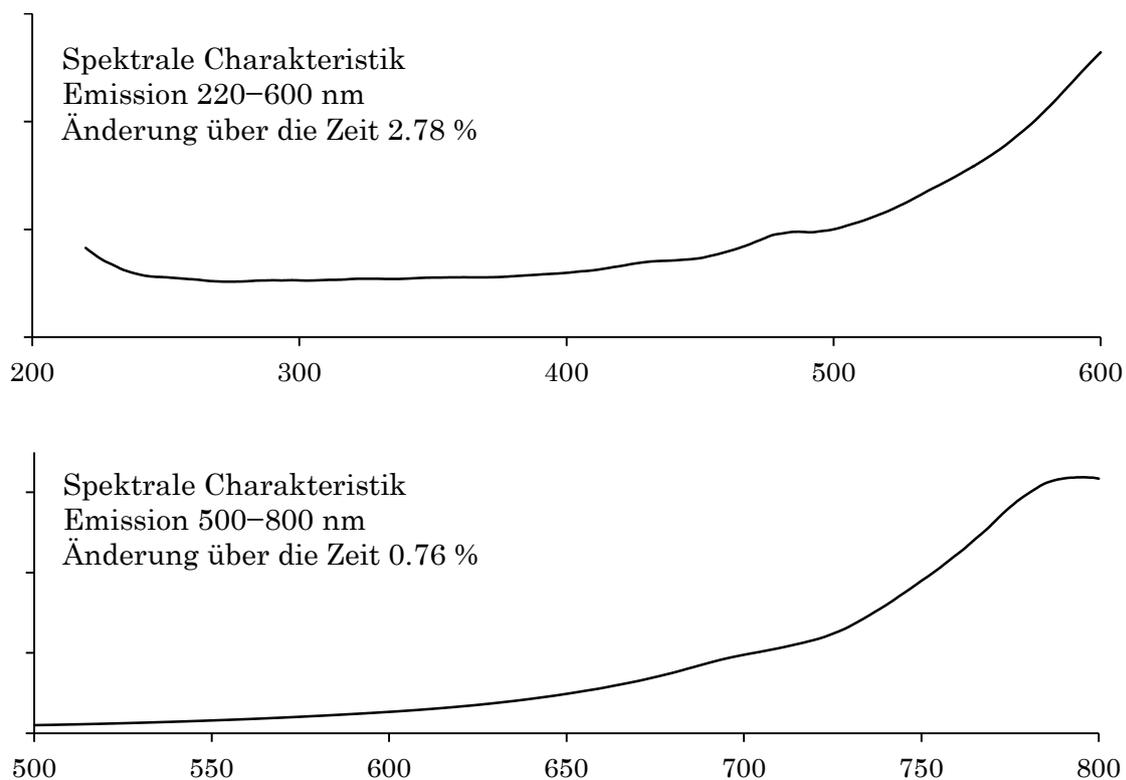


Abbildung 5.6 Korrekturfunktionen des F-2700 auf der Emissionsseite. Oben: Wellenlängenbereich 200–600 nm; Unten: Wellenlängenbereich 500–800 nm.

Zur Ermittlung der Korrekturfaktoren für die Anregungsseite wird erneut der Diffusor in den Probenhalter gesetzt und analog zur Emissionskorrektur im Bereich 220–600 nm mittels Synchronscan indirekt bestimmt. In Tabelle 5.5 sind die Messparameter des F-2700 für die einzelnen Bereiche der Spektrenkorrektur zusammengefasst:

Tabelle 5.5 Messparameter am F-2700 für die Spektrenkorrektur.

220–600 nm		
Anregungsseite	Scanmodus	Excitation Fluoreszenz
	Emissionswellenlänge	640 nm
	Anregungswellenlänge	Beginn 220 nm Ende 600 nm
	Scangeschwindigkeit	60 nm/min
	Spaltbreite	EX 5.0 nm EM 20.0 nm
	Spannung Photomultiplier	400 V
Emissionsseite	Scanmodus	Synchronscan Fluoreszenz
	Anregungswellenlänge	220 nm
	Emissionswellenlänge	Beginn 220 nm Ende 600 nm
	Scangeschwindigkeit	60 nm/min
	Spaltbreite	EX 5.0 nm EM 20.0 nm
	Spannung Photomultiplier	250 V
500–800 nm		
Anregungsseite	Scanmodus	Emission Fluoreszenz
	Emissionswellenlänge	540 nm
	Anregungswellenlänge	Beginn 500 nm Ende 800 nm
	Scangeschwindigkeit	60 nm/min
	Spaltbreite	EX 5.0 nm EM 5.0 nm
	Spannung Photomultiplier	400 V

Emissionsseite	Scanmodus	Synchronscan Fluoreszenz
	Emissionswellenlänge	500 nm
	Anregungswellenlänge	Beginn 500 nm Ende 800 nm
	Scangeschwindigkeit	60 nm/min
	Spaltbreite	EX 5.0 nm EM 20.0 nm
	Spannung Photomultiplier	250 V

Bestimmung der Korrekturfaktoren für die Ulbrichtkugel

Die Ulbrichtkugel wird zur Messung der synthetisierten Feststoffe verwendet. Sie besitzt aufgrund ihrer Form und der Beschaffenheit ihrer Beschichtung auch eine spektrale Charakteristik, um die die gemessenen Daten korrigiert werden müssen. Die Korrekturfaktoren werden mithilfe in drei Schritten bestimmt:

- A) Messung der Diffusorküvette $I_D(\lambda)$
- B) Bestimmung der Charakteristik für Referenzmessungen mithilfe von Aluminiumoxid $I_R(\lambda)$
- C) Bestimmung der Charakteristik für Proben mithilfe von Spectralon® $I_P(\lambda)$

Die Korrekturfaktoren für Referenz und Probe werden wie folgt bestimmt:

$$\text{Korrekturfaktor Referenz} \quad F_R(\lambda) = I_D(\lambda) \div I_R(\lambda) \quad 5.1$$

$$\text{Korrekturfaktor Probe} \quad F_P(\lambda) = I_D(\lambda) \div I_P(\lambda) \quad 5.2$$

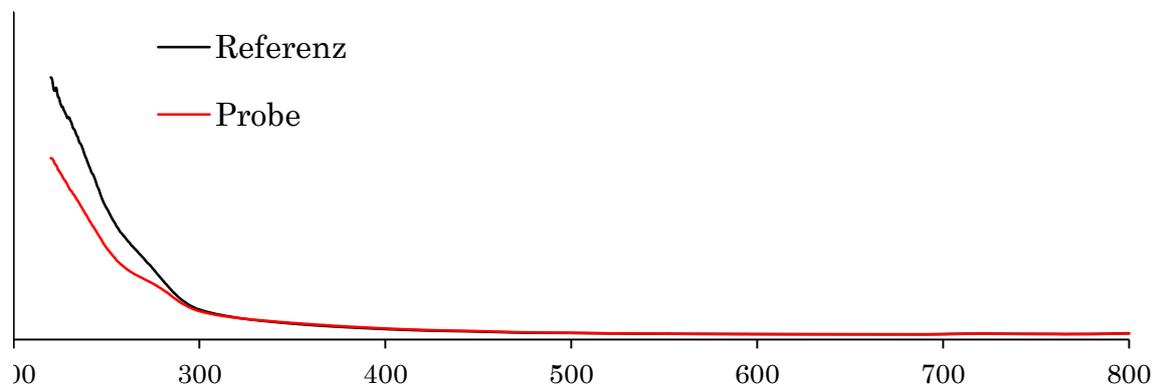


Abbildung 5.7 Korrekturfunktionen der Ulbrichtkugel zur Bestimmung der Quantenausbeute.

Messung der Fluoreszenz synthetisierter Verbindungen

Untersuchungen an Lösungen werden in einer quadratischen Quarzküvette mit 10 mm Pfadlänge und 4 polierten Fenstern durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass vorhandene Feststoff-Partikel das Streulicht verstärken und Anregungs- als auch Emissionslicht abschwächen können. Aus diesem Grund werden die untersuchten Proben mithilfe eines Spritzenfilters (0.45 µm PTFE) in die Küvette gegeben. Emissionsspektren von Feststoffen werden mithilfe einer Ulbrichtkugel (BaSO₄-Innenbeschichtung) erhalten. Als Referenz für diese Messungen dient hochreflektierendes Aluminiumoxid. Es werden für alle Substanzen folgende Messparameter verwendet:

Tabelle 5.6 Messparameter am F-2700 für Messung der synthetisierten Verbindungen.

	3D-Scan	Emissionsspektrum
Wellenlängenbereich	220–800 nm	220–800 nm
Intervall	10 nm	0.5 nm
Scan-Geschwindigkeit	12.000 nm/min	300 nm/min
Spaltbreite EX/EM	5/5 nm	5/5 nm
Spannung Photomultiplier	400 V	400 V

Berechnung der Quantenausbeute

A) ...von flüssigen Proben

Zur Bestimmung der Quantenausbeute der flüssigen Proben (Relativmethode PARKER/REES) wird Chininsulfat-Dihydrat in Perchlorsäure (0.1 mol/l) als Referenz verwendet. Mit einer Mikrowaage werden 0.1 mg Chininsulfat abgewogen und in 100 ml Perchlorsäure gelöst. Von dieser Stammlösung ($c \approx 1.28 \times 10^{-6}$ mol/l) werden für die Messungen je 5 ml abgenommen und UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die hergestellte Referenz weist eine Extinktion mit $\epsilon(347.5 \text{ nm}) = 0.075$ auf. Laut dem US-amerikanischen *National Institute of Standards and Technology* zeigt Chininsulfat-Dihydrat bei Anregung mit dieser Wellenlänge eine Emissionsbande im Bereich $\lambda = 375\text{--}675 \text{ nm}$ und einer Quantenausbeute von

0.60 ± 0.02 .^[196] Zum Vergleich werden ein 3D- und ein Fluoreszenzemissionsspektrum aufgenommen. Die Daten stimmen exakt überein. Für alle untersuchten Proben werden in gleicher Verfahrensweise mit gleichen Einstellungen Absorptions- und Fluoreszenzspektren detektiert. Mit den ermittelten Werten für Absorption, integrierter Fluoreszenzintensität und den Brechungsindizes der Lösemittel wird die Quantenausbeute relativ zu Chininsulfat-Dihydrat berechnet (Gleichung 2.10). Als Brechungsindex für die Referenzprobe in Perchlorsäure (0.1 mol/l) wird der Wert von Wasser verwendet.

B) ...von Hybridmaterialien

Mithilfe der Korrekturfaktoren der Ulbrichtkugel werden die Rohdaten für Referenz $D_R(\lambda)$ und Probe $D_P(\lambda)$ bereinigt. Dazu werden die folgenden Formeln verwendet. λ beschreibt dabei den Wellenlängenbereich, der für die entsprechende Anregung oder Emission betrachtet wird. Es wird die integrierte Fläche unter der Kurve eingesetzt.

Korrigierte Daten Referenz: $A(\lambda) = D_R(\lambda) \times F_R(\lambda)$

$$B(\lambda) = D_R(\lambda) \times F_R(\lambda)$$

Korrigierte Daten Probe: $C(\lambda) = D_P(\lambda) \times F_P(\lambda)$

$$D(\lambda) = D_S(\lambda) \times F_P(\lambda)$$

Unter Zuhilfenahme der korrigierten Daten und Formeln 5.3 und 5.4 werden interne ϕ_P^{int} als auch die externe Quantenausbeute ϕ_P^{ext} berechnet. Wird ein Teil des Anregungslichts von der Probe reflektiert, kann es erneut auf die Probe treffen und die Elektronen anregen. Diese indirekte Anregung kann das Ergebnis verfälschen. Die Gesamtquantenausbeute ϕ_{Ges} , korrigiert um die mögliche Wiederanregung, wird mit der Absorbanz A_{dir} (Formel 5.5) bestimmt. Dabei werden für ϕ_{dir} und ϕ_{indir} die Werte der internen Quantenausbeute in direkter und indirekter Messposition eingesetzt.

$$\phi_P^{\text{int}} = D_P^{\text{Em}} \div (A_R^{\text{Ex}} - C_P^{\text{Ex}}) - (C_P^{\text{Ex}} \times (B_R^{\text{Em}} \div A_R^{\text{Ex}})) \div (A_R^{\text{Ex}} - C_P^{\text{Ex}}) \quad 5.3$$

$$\phi_P^{\text{ext}} = D_P^{\text{Em}} \div A_R^{\text{Ex}} - (C_P^{\text{Ex}} \times (B_R^{\text{Em}} \div A_R^{\text{Ex}})) \div A_R^{\text{Ex}} \quad 5.4$$

$$A_{\text{dir}} = (A_R^{\text{Ex}} - C_P^{\text{Ex}}) \div A_R^{\text{Ex}} \quad 5.5$$

$$\phi_{\text{Ges}} = \phi_{\text{dir}} - (1 - A_{\text{dir}}) \times \phi_{\text{indir}} \quad 5.6$$

5.2.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Experimente dieser Arbeit wurden zusammen mit der Arbeitsgruppe Frahm der Bergischen Universität Wuppertal am Elektronenspeicherring DELTA durchgeführt. Das DELTA an der Technischen Universität Dortmund ist ein 1.5 GeV-Elektronenspeicherring der dritten Generation mit einem Ringstrom von maximal 120 mA. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: dem Linearbeschleuniger (LINAC), dem Synchrotron und dem Speicherring. Im LINAC ist eine Elektronenkanone (Gun) verbaut, in der Elektronen photoelektrisch freigesetzt und auf 80 MeV vorbeschleunigt werden. Über einen Transferkanal werden die Elektronen in das Synchrotron injiziert. Dort werden sie über einen Hauptbeschleuniger (BoDo) auf die Endenergie des DELTA gebracht und kreisen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit mithilfe von Dipol- und Quadrupolmagneten auf einer Kreisbahn mit einem Umfang von ca. 115 m. Ein Resonator versorgt den Teilchenstrahl mit Energie aus elektromagnetischen Feldern. Über einen zweiten Transferkanal wird der Elektronenstrahl zum Speicherring übertragen, in dem die Teilchen über mehrere Stunden bei jeder Richtungsablenkung Synchrotronstrahlung abgeben. Auch hier erfolgt die Ablenkung über spezielle Magnetstrukturen. Für die Messplätze 8–10 steht die über einen supraleitenden asymmetrischen Wiggler (SAW) emittierte Strahlung zur Verfügung. Sie wird über ein komplexes Spiegel- und Spaltsystem kollimiert und im Anschluss mithilfe eines Monochromators, bestehend aus den Kristallpaaren Si(311), Si(111) und YB₆₆(400), diskrete Wellenlängen für das Experiment ausgewählt. Ein weiteres Spaltsystem reguliert Streustrahlung und endgültige Strahlgröße bevor in einer ersten Ionisationskammer die auf die Probe auftreffende Strahlungsintensität gemessen wird. Im weiteren Verlauf wird die Intensitätsänderung nach Propagation durch Probe und Referenzfolie in Transmissions- oder Fluoreszenzanordnung bestimmt. Dafür werden mit N₂- bzw. Ar-gefüllte Ionisationskammern als Detektoren für die einfallende und transmittierte Intensität verwendet. Der Versuchsaufbau zur Analyse der Referenzsubstanzen in Transmission ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Messung der Goldfolie wird simultan bei jeder Probenmessung angeschlossen. Alle Experimente erfolgen bei Raumtemperatur an der Au L_{III}-Kante (11.919 keV).

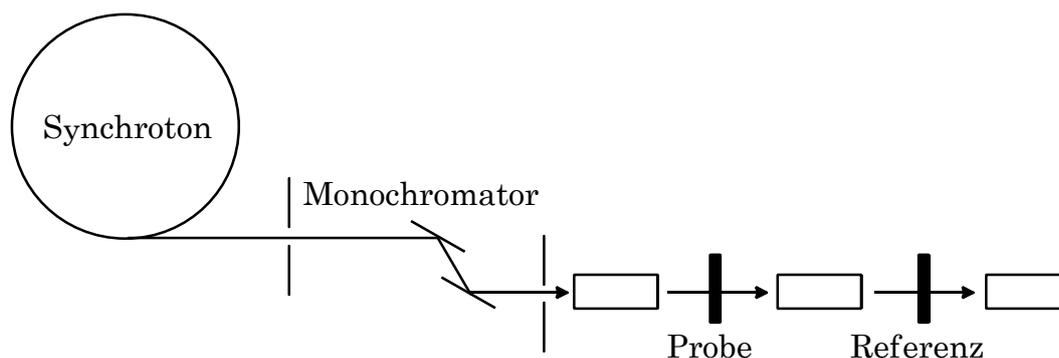


Abbildung 5.8 Schematischer Messaufbau für die XANES-Messungen in Transmission.

Als Referenzen werden weiterhin $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$, $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}_3$, Au_2O_3 und NaAuCl_4 sowie $\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_2$ in Transmission vermessen. Dazu werden die jeweiligen Proben in einem Achatmörser fein pulverisiert und auf *Scotch® Magic™ Tape* gestrichen. Für die Messungen werden entsprechend des Signal-Rausch-Verhältnisses mehrere Lagen des Tapes auf einen Edelstahlrahmen geklebt. Die wässrige Lösung TPA-stabilisierter Goldnanocluster wird in einem mit Polyimidfolie (Kapton®) verschlossenen und nach oben offenen Glasbehälter (Schichtdicke etwa 4 mm) vermessen. Eine Messzelle komplett aus Quarzglas mit 0.2 mm Schichtdicke kann nicht verwendet werden, da in Transmission nur 40 % der Strahlung auf die Probe treffen würden. Die Intensität der Strahlung würde durch die Absorption des Lösemittels um weitere 25 % sinken.^[323] Aufgrund der geringen Konzentration der Probe TPA-stabilisierter Goldnanocluster wird die Probe im 90°-Winkel zur Orbitebene gemessen um die Streulichtintensität gering zu halten. Dabei stehen Fluoreszenzdetektor und einfallender Röntgenstrahl in einer vertikalen Orbitebene. Verwendet wird eine Si-PIN-Photodiode mit Pulsprozessor und Multichannelanalysator mit 2048 Energiekanälen mit einer Energieauflösung von etwa 200 eV (Amptek XR-100CR). Die anschließende Datenanalyse erfolgt für alle Messergebnisse mit den Programmpaketen WinXAS 3.1^[324, 325] und Demeter 0.9.18.^[326]

Aus technischen Gründen ist die Energie der Synchrotronstrahlung zur Zeit der Datenaufnahme nicht exakt bekannt. Die Energiewerte sind um einen geringen Betrag gegenüber den realen Messwerten verschoben, da die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung mit einer geringfügigen Änderung der Beziehung zwischen Ablenkungswinkel und Wellenlänge einhergeht. Aus diesem Grund werden die

erhaltenen Röntgenabsorptionsspektren auf die definierte Kantenlage der Goldfolie ($E = 11.9190 \text{ keV}$) kalibriert. Anschließend werden kleine Störsignale entfernt („degitching“). Die Untergrundabsorption wird mithilfe eines Polynom-Fits im Bereich der Vorkante bestimmt und vom gesamten Probenspektrum subtrahiert. Weiterhin wird der Kantensprung auf eins normiert, um Einflüsse experimenteller Faktoren wie Elementkonzentration, Probendicke oder -matrix zu entfernen. Zur Darstellung der Spektren wird das Programm OriginPro 8.6G verwendet.^[327] Die Bereinigung der Absorptionskanten erfolgt unter Verwendung des Programms Athena für die Vorkante über eine Pseudo-Voigt-Funktion und für die Absorptionskante über eine arctan-Funktion. In Tabelle 5.7 sind die einzelnen Parameter der Anpassungsfunktionen aufgeführt.

Tabelle 5.7: Parameter der Anpassungsfunktion zur Bereinigung der Absorptionskanten.

Verbindung	Pseudo-Voigt				arctan		
	Höhe	E_0	σ	γ	Höhe	Center	Breite
Au-Metallfolie	2.031	11919.800	6.172	0.491	0.904	11920.800	2.399
Au_2O_3	12.955	11921.053	7.941	0.717	0.680	11925.842	2.125
NaAuCl_4	7.166	11920.601	6.983	0.380	1.011	11926.358	4.186
$\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$	2.491	11921.039	5.980	0.488	0.938	11923.056	2.713
$\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}_3$	7.031	11920.912	7.837	0.324	0.992	11926.270	3.713
$\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$	2.326	11921.223	5.973	0.634	0.971	11922.716	2.259
$\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_3$	8.872	11921.876	8.395	0.475	0.908	11926.847	2.466
$\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_3$	1.239	11921.583	6.527	0.405	0.947	11921.125	2.728
$\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_2$	2.494	11922.028	8.146	0.521	0.897	11921.359	2.093
TPA-AuNC	4.215	11923.797	5.327	0.672	0.879	11921.267	2.646

5.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Reinheitsprüfung der hergestellten Verbindungen für die Röntgenabsorptionsspektroskopie werden röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Gemessen werden die Proben auf einem Huber-Guinier-System 600 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Quarzmonochromator,

$\lambda = 1.54051\text{\AA}$) als Flachpräparat. Hierzu werden die Proben zwischen zwei Mylar(R)–Polyesterfolien der Stärke $6,0\ \mu\text{m}$ präpariert.

Die Messungen werden mit einem nach Guinier–Geometrie konstruierten Pulverdiffraktometer durchgeführt. Grundlage dieser Anordnung ist die Kombination aus einem lichtstarken Johansson–Einkristall–Monochromator und dem Seeman–Bohlinschen–Fokussierkreis. Bei dieser Anordnung tritt das von der Röntgenröhre ausgehende divergente Strahlenbündel auf einen gebogenen Monochromatorkristall. Nach der Braggschen Gleichung wird am Monochromator aus dem polychromatischen Strahl ein enger Wellenlängenbereich separiert ($K_{\alpha 1}$ –Strahlung). Diese gebeugte Strahlung verlässt den Kristall als konvergentes Bündel unter dem Glanzwinkel θ . Das Strahlenbündel trifft anschließend auf die flächig fein verteilte Probensubstanz, sodass sich unter Verwendung des breiten Röntgenstrahls maximale Intensität erreichen lässt. Strahlen, welche an einer Probe, deren Oberfläche sich tangential auf dem Umfang eines Kreises befindet, gebeugt werden, werden nach Seeman–Bohlin wieder auf einem Punkt des Kreises fokussiert. Hierdurch ergibt sich eine hohe Linienschärfe und Intensität.

Die Messdaten werden mit dem Programm X'Pert HighScore Plus^[328] sowie dem Programm PowderCell^[329] bearbeitet. Die simulierten Spektren, basierend auf den Kristallstrukturen der Verbindungen, werden auch unter Verwendung dieser Programme angepasst.

5.2.5 NMR–Spektroskopie

Die NMR–spektroskopischen Messungen werden an einem Bruker Avance III 300 MHz bzw. einem Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer durchgeführt. Alle NMR–Spektren werden bei $25\ ^\circ\text{C}$ gemessen. Die Substanzen werden dafür ausschließlich in deuteriertem Chloroform gelöst. Für die ^1H – und ^{13}C –NMR–Spektroskopie werden alle Resonanzen auf Tetramethylsilan bezogen, für CHCl_3 ergeben sich daher folgende chemische Verschiebungen: $\delta(^1\text{H}) = 7.26\ \text{ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16\ \text{ppm}$. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ –NMR–Spektren werden auf 85 %ige H_3PO_4 ($\delta = 0\ \text{ppm}$) referenziert. Die Multiplizität der NMR–Signale wird wie folgt symbolisiert: s = Singulett, t = Triplett, m = Multipllett.

5.2.6 Massenspektrometrie

MALDI-TOF

Das Verfahren der MALDI-TOF-Massenspektrometrie besteht aus dem MALDI-Massenspektrometer mit angegliedertem Flugzeitanalysator (TOF). Die Analysen werden mit einem Ultraflex TOF der Firma Bruker Daltonik im Reflektormodus durchgeführt. Es wird ein Stickstoff-UV-Laser mit einer Wellenlänge von 337 nm und 50 Hz verwendet. Als Matrices werden Dithranol (1,8-Dihydroxyanthracen-9(10*H*)-on), DCTB (2-((2E)-3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylprop-2-en-1-yliden)propandinitril) und HABA (2-(4-Hydroxyphenylazo)-benzoesäure) verwendet. Bei einigen Messungen wird Natriumtrifluoracetat (NaTFA) zugesetzt.

ICP-MS

Für die Spurenanalyse von Gold in den Hybridmaterialien werden die Proben in das Spurenanalytische Laboratorium von Herrn Dr. Baumann geschickt. Die Bestimmung der Goldkonzentration erfolgt mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Der elementspezifische Nachweis wird durch Trennung im Gaschromatographen und anschließender Atomisierung im mikrowelleninduzierten Heliumplasma durchgeführt (GC-MIP). In Feststoffen können Nachweisgrenzen bis in den unteren ng/g-Bereich realisiert werden.

5.2.7 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Messungen werden unter Verwendung von THF (HPLC Reinheitsgrad, unstabilisiert) als Laufmittel, bei Raumtemperatur und mit einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Das GPC-System besteht aus einer Pumpe der Firma FLOW, Modell Intelligent Pump AL-12, einem Probensamler der Firma Schambeck SFD, Modell S5200, und einer Säulenkombination der Firma MZ Analystechnik GmbH. Der Pumpe ist ein Degasser der Firma Schambeck, Typ Gastorr BG 12, vorgeschaltet. Die Säulenkombination besteht aus einer Vorsäule der Porösität 100 Å sowie drei Hauptsäulen, welche Porositäten von 10.000, 1000

und 100 Å aufweisen und ein Styrol–Divinylbenzol–Copolymer beinhalten. Als Detektoren dienen ein Waters 486 Turnable Absorbance Detector und ein Schambeck SFD RI 2000 Differential Refraktometer, die in Reihe geschaltet sind. Die Kalibrierung erfolgt mit Polystyrol–Standards im Bereich von 575 bis 3.114.000 g/mol. Als interner Standard wird den Proben Toluol zugesetzt.

5.2.8 Dynamische Lichtstreuung

DLS–Messungen des hydrodynamischen Durchmessers erfolgten an einem Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600. Das Gerät arbeitet im Rückstrahlmodus mit einem Detektorwinkel von 173°. Die Laserwellenlänge beträgt 633 nm. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Lösungen in Wasser bei 20 °C in einer Quarzküvette QS mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen. Die Auswertung erfolgte über den Non–Negative–Least–Squares Algorithmus (NNLS–Algorithmus) im general–purpose Modus. Jede Messung wurde zehnmal durchgeführt. Zur Charakterisierung wurde das Volumenmittel der Messungen herangezogen.

5.3 Verwendete Chemikalien und Geräte

Name der Chemikalie (nach IUPAC) (nach Hersteller)	CAS–Nr.	Hersteller	Reinheit
1–Adamantanthiol 1–Adamantanthiol	34301–54–7	Aldrich	95 %
Aluminiumoxid Aluminiumoxid	1344–28–1	Wako	–
6–Aminohexansäure 6–Aminocapronsäure	60–32–2	Aldrich	99 %
DL–2–Amino–3–methyl–3– sulfanylbutansäure DL–Penicillamin	52–66–4	ABCR	98 %
3–Aminopropansäure β–Alanin	107–95–9	Fluka	≥ 99 %
Azepan–2–on ε–Caprolactam	105–60–2	Fluka	≥ 98 %
meso–2,3–Bis(sulfanyl)butandisäure	304–55–2	TCI Chemicals	> 98 %

meso-2,3-Dimercaptobernsteinsäure			
(8 α ,9 R)-6'-Methoxycinchonan-9-olsulfathydrat(2:1:2) Chininsulfat-Dihydrat	6119-70-6	Acros Organics	99+%
Cyclomaltohexaose α -Cyclodextrin	10016-20-3	Aldrich	$\geq 98\%$
Didodecyldimethylammoniumbromid Didodecyldimethylammoniumbromid	3282-73-3	Alfa Aesar	$\geq 98\%$
Diphenylperoxyanhydrid Dibenzoylperoxid	94-36-0	Acros	75%
Dinatriumundecahydro-12-mercaptododecaborat Natrium-mercaptododecaborat	144885-51-8	KATCHEM	98.5%
L-Glutamin L-Glutamin	56-85-9	Alfa Aesar	99%
Hexan-1-thiol 1-Hexanthiol	111-31-9	Aldrich	95%
Iodbenzol Iodbenzol	591-50-4	Aldrich	98%
Kaliumundecahydro-1-aminomonocarba- <i>closo</i> -dodecaborat Kalium-aminomonocarba- <i>closo</i> -dodecaborat	–	Bestand des Arbeitskreises	–
Magnesiumwolframat Magnesiumwolframat (325 mesh)	13573-11-0	Aldrich	99.9%
11-Mercaptoundecanol 11-Mercaptoundecanol	73768-94-2	Aldrich	99%
11-Mercaptoundecansäure 11-Mercaptoundecansäure	71310-21-9	Aldrich	95%
2-Methylpropensäuremethylester Methylmethacrylat	80-62-6	Aldrich	99%
Heptakis(2,6-di- <i>O</i> -methyl)- β -cyclodextrin (RAMEB) Methyl- β -cyclodextrin (methyliert)	128446-36-6	ABCR	–
Natrium-3-sulfanylpropan-1-sulfonat 3-Mercapto-1-propionsulfonsäure, Natrium-Salz	17636-10-1	Sigma	90%
Natrium-2-hydroxybenzoat Natriumsalicylat	54-21-7	Merck	p. a.
Natriumhypochlorit Natriumhypochlorit	7681-52-9	Bestand des Arbeitskreises	–
Natriumtetrachloraurat-Dihydrat	13874-02-7	Alfa Aesar	99.9%

Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat			
Natriumtetrahydridoborat Natriumborhydrid	16940-66-2	AppliChem	p. a.
Novozym 435 Candida Antarctica Lipase B	9001-62-1	Aldrich	-
Pentan-1-amin 1-Pentylamin	110-58-7	Fluka	≥ 98.5 %
Oxepan-2-on ε-Caprolacton	502-44-3	Fluka	≥ 99.9 %
[9-(2-carboxyphenyl)-6-diethylamino- 3-xanthenylidene]-diethylammonium chlorid Rhodamin-B Lösung in Ethylenglycol	-	Hitachi	c = 3 g/l
Silbernitrat Silbernitrat	7761-88-8	Riedel-de Haën	≥ 99.8 %
Tetraethoxysilan Tetraethylorthosilikat	78-10-4	Fluka	≥ 98.0 %
Tetrahydrothiophen Tetrahydrothiophen	110-01-0	Alfa Aesar	98 %
Thiophenol Thiophenol	108-98-5	ABCR	99 %
1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1 3.7]decan 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan	53597-69-6	Bestand des Arbeitskreises	-
3-(Trifluormethyl)benzothiol 3-(Trifluormethyl)-thiophenol	937-00-8	Chempur	≥ 98 %
Triphenylphosphan Triphenylphosphan	603-35-0	Fluka	≥ 98.5 %
2-Sulfanylbutandisäure Mercaptobernsteinsäure	70-49-5	TCI Chemicals	> 98 %

Lösemittel	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit
Acetonitril	75-05-8	Sigma-Aldrich	99.5 %
Ammoniak	1336-21-6	Grüssing	25 %
Chlorwasserstoffsäure (1mol/l)	7647-01-0	Merck	p.a.
Chlorwasserstoffsäure (37%)	7647-01-0	Merck	p.a.
Dichlormethan	75-09-2	AnalaR Normapur	99.8 %
Diethylenglycoldimethylether	111-96-6	Grüssing	99 %

<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	127-19-5	AppliChem	≥ 99 %
Dimethylsulfoxid	67-68-5	Grüssing	99.5 %
Ethanol	64-17-5	Sigma-Aldrich	absolut
Hexan	110-54-3	Merck	p.a.
1-Hexanol	111-27-3	Acros Organics	98 %
Methanol	67-56-1	AnalaR Normapur	≥ 98.0 %
Perchlorsäure 0.1 mol/l	7601-90-3	AppliChem	F = 0.998 -1.002
Tetrahydrofuran	109-99-9	AnalaR Normapur	100 %
<i>tert</i> -Butylbenzol	98-06-6	Merck Schuchardt	> 99 %
Trichlormethan	67-66-3	VWR Prolabo	p.a.
d-Trichlormethan	865-49-6	Euriso-top	99.8 %
Toluol	108-88-3	AnalaR Normapur	100 %

Monomode-Mikrowellensystem

Die Mikrowellensynthesen werden mit dem Produkt Discover™ der Firma CEM durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein Monomode-Mikrowellensystem, welches kontinuierlich ungepulste Mikrowellenstrahlung (max. Leistung 300 W) mit einer Frequenz von 2.45 GHz in die Reaktionskammer einstrahlt. Die Synthesen werden ausschließlich in einem geschlossenen System in 10 ml Röhrchen aus Pyrexglas und mit Septum verschlossen durchgeführt.

Das Gerät verfügt über ein Sensor-Kontrollsystem für die Reaktionsparameter Temperatur und Druck. Die Temperatur wird berührungslos unterhalb des Reaktionsbehälters mithilfe eines IR-Sensors gemessen und im Vergleich zum Sollwert kontrolliert. Die Druckmessung erfolgt mithilfe einer Piezo-Druckzelle, die die Ausdehnung des Septums misst und entstehende Drücke oberhalb von 20 bar selbständig reguliert.

Kugelmühle

Die erhaltenen Feststoffe werden zu analytischen Zwecken in einer Kugelmühle der Firma Fritsch homogenisiert. Dafür werden die Substanzen mit 4 Mahlkugeln (Achat, Ø 20 mm) in einen Mahlbecher für zehn Minuten bei Rotationsstufe 4 fein pulverisiert.

Vibrationssiebmaschine

Die untersuchten Feststoffe werden mittels Maschinensiebung in verschiedene Fraktionen aufgetrennt. Dafür wird eine Vibrationssiebmaschine der Firma Retsch verwendet. Die Einzelsiebe werden nach der Nennmaschenweite steigend aufeinander gesetzt und als Siebsatz genutzt. Es werden Analysensiebe mit Drahtsiebböden nach DIN ISO 3310, der Nennmaschenweiten 0.063, 0.125, 0.250 und 0.500 desselben Herstellers eingesetzt. Für die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen werden im Falle der Quarzgläser jene Partikel verwendet, die das kleinste Sieb passieren und sich in der Auffangwanne befinden. Für die Polymere werden Feststoffe der Korngröße 0.125 – 0.063 mm analysiert.

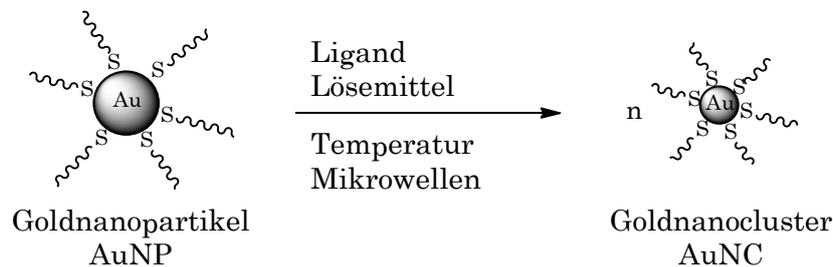
Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt und interpretiert systematische Untersuchungen an ultrakleinen, fluoreszenten Goldnanopartikeln. Die Untersuchungen an diesen so genannten Goldnanoclustern werden mit dem Ziel durchgeführt effizientere und bezüglich der Fluoreszenzeigenschaften spezifischere Synthesen zu entwickeln. Dabei wurden neue grundlegende Erkenntnisse zu ihrer mikrowellengestützten Synthese und insbesondere zum Einfluss einzelner Reaktionsparameter auf die Emissionseigenschaften der Produkte gewonnen. Zum weiteren Verständnis ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konnten unter Anwendung moderner Analysemethoden die Größe und der Oxidationszustand ausgewählter Goldnanocluster bestimmt werden. Zusätzlich wurden Goldnanocluster mit Blick auf denkbare Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Leuchtstoffe, der Photonik und der Sensorik erfolgreich in verschiedene Materialien inkorporiert und deren Eigenschaften studiert.

Für die Herstellung fluoreszenter Goldnanocluster sind bereits einige Synthesewege bekannt (thermische Behandlung, *ligand etching*, UV- oder MW-Bestrahlung), der Einfluss einzelner Reaktionsparameter auf die Fluoreszenzeigenschaften der Syntheseprodukte ist jedoch nahezu unerforscht. Mit der Zielsetzung, grundlegende Untersuchungen an fluoreszenten Goldnanoclustern durchzuführen, wurde im Rahmen dieser Arbeit unter Variation von Liganden, Lösemittel,

Reaktionstemperatur und Mikrowellenleistung der Mikrowellencrackprozess von Goldnanopartikeln systematisch untersucht.



Als stabilisierende Liganden wurden kleine organische P-, N-, S-gestützte Moleküle verwendet. Die Variation der Liganden zeigte, dass zur Generierung fluoreszenter Goldnanocluster bei sterisch wenig anspruchsvollen Molekülen neben der koordinierenden aurophilen Gruppe wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe mit koordinierenden Eigenschaften im Liganden vorhanden sein muss. Unter Verwendung von Lösemitteln unterschiedlicher Polarität konnte weiterhin die Existenz spezifischer Wechselwirkungen zwischen Solvensmolekülen und Ligandensystem festgestellt werden, die mit einer Verschiebung der Emissionsbanden einhergehen. Es wird zudem eine Korrelation zwischen den Donoreigenschaften der Lösemittel und der Lage der Emissionsmaxima postuliert. Bei Änderung der Reaktionstemperatur im Rahmen der Nanoclustersynthese, kommt es je nach Ligand-Lösemittel-Kombination einerseits zur Steigerung der Fluoreszenzintensität oder andererseits zur Ausbildung zweier Emissionsbanden. Letzteres wird auf die Bildung verschiedenartiger Nanoclustergrößen oder unterschiedlicher Koordinationsmuster zwischen Liganden und Lösemittelmolekülen zurückgeführt. Die Variation der eingesetzten Eduktanopartikelmenge oder der Mikrowellenleistung wird hingegen nicht von veränderten Fluoreszenzeigenschaften begleitet. Diese Parameter haben ausschließlich Einfluss auf die Fluoreszenzintensität. Die Quantenausbeuten aller synthetisierten, in Lösung vorliegenden Goldnanocluster liegen im Bereich $10^{-3} - 10^{-1}$. Bei Betrachtung der entsprechenden aurophilen Gruppen zeigt sich, dass ligandenstabilisierte Goldnanocluster mit harten Koordinationszentren höhere Quantenausbeuten generieren als jene mit weichen. Diese Tatsache suggeriert eine Veränderung der Härte bzw. Weichheit von Gold in den ultrakleinen Spezies.

Die Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen dienen als Ausgangspunkt für weitere Studien zu Oxidationszustand und Größe der Nanocluster. Für die Größenbestimmung der Goldnanocluster ist aufgrund von Auflösungs- und Nachweisgrenzen, möglicher Fragmentierung sowie ungenauer Kenntnis ihrer stofflichen Zusammensetzung die Methodenwahl eingeschränkt. Jedoch konnte unter Verwendung einer mathematischen Beziehung zwischen Emissionsmaxima und Clustergröße sowie Dynamischer Lichtstreuexperimente für TPA-stabilisierte Goldnanocluster (TPA = 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan) exemplarisch gezeigt werden, dass es sich um Au_5 -Spezies der Größe $d = 1.3\text{--}1.6$ nm handelt. Unter Einbeziehung größerer Goldcluster mit bekanntem Gold-Ligand-Verhältnis wurde ein Modell für diese TPA-stabilisierten Goldnanocluster aufgestellt. Die derart berechnete Größe $d = 1.5$ nm bestätigt die experimentellen Daten in guter Näherung.

Im Rahmen röntgenabsorptionsspektroskopischer Untersuchungen wurden neue Erkenntnisse über den Oxidationszustand von Goldnanoclustern, im Speziellen der TPA-stabilisierten Au_5 -Cluster, erhalten. Für ausgewählte Referenzverbindungen und TPA-stabilisierte Goldnanocluster konnten die jeweiligen Absorptionskanten bestimmt werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde zur Ermittlung der Linearität zwischen Valenz und Kantenenergie eine Bereinigung der Absorptionskanten aller untersuchten Verbindungen durchgeführt. Auf dieser Basis konnte die Valenz TPA-stabilsierter Goldnanocluster erstmals approximiert werden. Es wurde eine Oxidationsstufe von 0.2 bestimmt und dementsprechend ligandenstabilisierte Au_5^+ -Spezies vorausgesagt. Basierend auf den röntgenabsorptionsspektroskopischen Daten konnte weiterhin über die Intensität der White Line kleiner mehrkerniger Cluster zum einen ein linearer Zusammenhang der Clustergröße, wie es in der Literatur bereits für größere Spezies der Fall ist, mit der Anzahl der d-Bandlücken nachgewiesen werden. Zum anderen wurde über Intensität und Lage des Absorptionsmaximums gezeigt, dass die fluoreszenten Spezies, die im Mikrowellenrissprozess dieser Arbeit hergestellt werden, jenen ultrakleinen Goldnanoclustern entsprechen, die kurzzeitig bei der Synthese ihrer größeren Verwandten, der Goldnanopartikel, in Lösung vorliegen.

Neben den grundlegenden Untersuchungen zum Charakter der fluoreszenten Goldnanocluster wurden erfolgreiche Versuche durchgeführt diese in verschiedenste Materialien zu inkorporieren. Es wurden Hybridmaterialien auf der Basis von

Quarzglas und verschiedenen Polymeren hergestellt. Dabei zeigte sich, dass unabhängig vom verwendeten Liganden AuNC-Xerogele bezüglich der Agglomeration über Jahre beständig sind. In Bezug auf das Tempern der Gele, zum Erhalt entsprechender Quarzgläser, zeigte sich eine Ligandenabhängigkeit der Agglomeration. Der Vergleich der Emissionswellenlängen von Goldnanoclustern und dazugehörigen nanoclusterhaltigen Quarzgläsern zeigte, dass mit zunehmendem Anteil an fluoreszenten Spezies in den Hybridmaterialien die Emissionsbanden blauverschoben sind. Aufgrund der beschränkten Anzahl an Hohlräumen im Netzwerk wird angenommen, dass ein größenspezifischer Einbau begünstigt wird. Für die Herstellung polymerbasierter Hybridmaterialien wurden vorrangig ϵ -Caprolacton und ϵ -Caprolactam verwendet. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen dieser Materialien zeigten, dass ihre mittleren Molmassen davon abhängig sind, in welchem MW-Bestrahlungsmodus sie hergestellt werden. Darüber hinaus belegen sie, dass die Hybridmaterialien geringere Polymerisationsgrade aufweisen als die Polymere ohne AuNC-Additiv. Diese Tatsache belegt, dass die Inkorporation der Goldnanocluster die Polymerisationsprozesse behindern. Die Herstellung von Hybridmaterialien auf der Basis von Methylmethacrylat (MMA) bestätigten diese Ergebnisse. Mit steigendem Anteil an Goldnanoclustern wird der Polymerisationsgrad des Hybridmaterials schließlich so gering, dass PMMA erhalten wird, welches mechanisch nicht belastbar ist. Die Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der polymerbasierten Hybridmaterialien offenbarten im Vergleich zu den Quarzmaterialien eine Rotverschiebung der Emissionsbanden. Dies deutet entweder auf einen größenspezifischen Einbau oder auf signifikante Wechselwirkungen zwischen Ligandenhülle und Polymermatrix hin. Über Suspendierungsexperimente wurde gezeigt, dass der Einbau der Goldnanocluster in Polymere mit dem in dieser Arbeit angewendeten Verfahren auf einer physikalischen Vernetzung beruht. Durch Auflösen der Polymermatrix werden diese dementsprechend aus dem Netzwerk entfernt, sodass die fluoreszenten Eigenschaften verloren gehen. Die Verwendung von Lösemitteln in denen die Polymere beständig sind, ist dagegen unproblematisch. Für mögliche Anwendungen ist diese spezifische Lösungsmittelinstabilität zu berücksichtigen. Zusammenfassend konnten Goldnanocluster zur Herstellung von Hybridmaterialien unter Erhalt ihrer fluoreszenten Eigenschaften in Materialien

inkorporiert werden. Die Wellenlängen der Emissionsmaxima können dabei gleich bleiben oder geringfügig variieren.

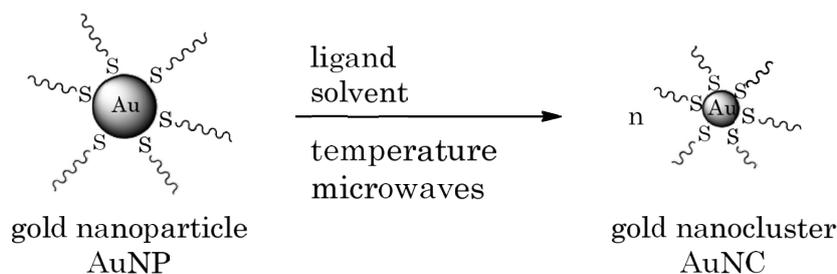
Abschließend wurden die Quantenausbeuten der generierten Hybridmaterialien auf $10^{-3} - 10^{-1}$ bestimmt. Sie liegen damit unter denen derzeitiger Fluoreszenzstandards, sind aber vielversprechend für Anwendungen von Hybridmaterialien mit Fluoreszenzeigenschaften im UV- und im blauen sichtbaren Bereich bzw. hinsichtlich notwendiger Standards mit geringen QY-Werten. Besonders beeindruckend hierbei ist, dass lediglich geringste Mengen an Gold benötigt werden um die fluoreszenten Eigenschaften der Goldnanocluster auf andere Materialien zu übertragen. Damit wurde erstmalig eine Vorstellung davon erhalten, wie hoch der Goldgehalt von goldnanoclusterbasierten Hybridmaterialien sein muss, um derartige Quantenausbeuten zu generieren.

Kapitel 7

Summary

This work describes and interprets the systematic studies on ultrasmall, fluorescent gold nanoparticles. The studies on these so-called gold nanoclusters were performed to develop more efficient and specific synthetic routes with regard to the fluorescent properties. New fundamental insights into their microwave-assisted synthesis and, in particular, the influence of individual reaction parameters on the emission properties of the products were obtained. For further understanding of their structure-property relationship modern analytical methods were used to determine the size and the oxidation state of selected gold nanoclusters. In addition, the gold nanoclusters were successfully incorporated into different materials. Their properties were studied in the context of possible applications in luminescent materials, photonics and sensor systems.

Some synthetic routes (heating, ligand etching, UV- or MW-irradiation) for the preparation of fluorescent gold nanoclusters have already been reported, but the influence of individual reaction parameters on the fluorescence properties of the products has not yet been properly studied. With the aim of performing fundamental research on fluorescent gold nanoclusters, the microwave cracking process of gold nanoparticles was systematically investigated using different ligands, solvents and reaction conditions including temperature and microwave power.



Small organic P-, N- and S-containing molecules were used as stabilizing ligands. The variation of ligands indicated that in addition to the aurophilic anchor group, one further functional group with coordinating properties had to be present in order to produce fluorescent gold nanoclusters in the presence of sterically less demanding molecules. The existence of specific interactions between the ligands and the solvent molecules associated with a shift of emission bands was found using solvents of different polarity. A correlation between the donor properties of the solvent and the emission maxima was also postulated. Changes in the reaction temperature led to an increase in the intensity of the fluorescence or to two emission bands depending on the type of solvent and ligand applied. The latter is attributed to the formation of various sizes of nanoclusters or different coordination arrangements. A variation in the amount of gold nanoparticles as starting materials or in microwave power is not accompanied by changes in fluorescent properties. These parameters only affect the fluorescent intensity. The quantum yields of all tested gold nanocluster solutions are in the range of $10^{-3} - 10^{-1}$. Looking at the aurophilic anchor groups, it's clear that ligands with hard coordination centers generate higher quantum yields than those containing soft groups. This suggests a change in the soft properties of gold in the ultra-small species.

The results of fluorescence experiments served as a starting point for further studies on oxidation state and nanocluster size. The choice of analytical methods available for the size determination of gold nanoclusters is limited due to resolution and detection limits, possible fragmentation or accurate knowledge of their composition. However, for TPA-stabilized gold nanoclusters (TPA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) it has been shown, using a mathematical relation between emission maxima and cluster size as well as dynamic light scattering experiments, that Au_5 -species of the size $d = 1.3 - 1.6$ nm are present. A model for these TPA-stabilized gold nanoclusters has been set up with regard to

larger gold clusters with known gold–ligand ratio. Thus the calculated size of $d = 1.5$ nm confirms the experimental data.

In the course of spectroscopic X–ray absorption investigations, new findings on the oxidation state of gold nanoclusters, in particular of the TPA–stabilized Au_5 –clusters, were obtained. The absorption edges of selected reference compounds and TPA–stabilized gold nanoclusters were determined. To ascertain the linearity between valence and edge energy the absorption edges of all studied compounds were deconvoluted by a Pseudo–Voigt– and an arctan–function. On the basis of this, the valence of TPA–stabilized gold nanoclusters was approximated for the first time. An oxidation state of 0.2 was determined and ligand–stabilized Au_5^+ –species were predicted. Based on the X–ray data and the intensity of the white line of small polynuclear clusters a linear correlation of the cluster size with the number of d–band vacancies was confirmed. Intensity and position of the absorption maxima showed that the fluorescent species which had been obtained in the microwave cracking process corresponded to those ultrasmall gold nanoclusters that are present for a short time in the synthesis of their larger relatives, the gold nanoparticles.

In addition to fundamental studies on the nature of the fluorescent gold nanoclusters, successful experiments to incorporate these species into a variety of materials were carried out. Hybrid materials were prepared on the basis of silica glass and various polymers. It was shown that, regardless of the ligands used, the AuNC–xerogels will be resistant to agglomeration for years. In connection to the annealing of xerogels to obtain the corresponding silica glass it was also clear that the agglomeration was ligand–dependent. The comparison of the emission wavelengths of gold nanoclusters and associated cluster–containing silica glass demonstrated that the hybrid materials showed blue–shifted emission bands with increasing amount of fluorescent species. Due to the limited number of cavities in the silica network, it is assumed that size–specific incorporation is promoted.

ϵ –caprolactone and ϵ –caprolactam were primarily used for the preparation of polymer–based hybrid materials. The results of the mass spectrometric studies of these materials revealed that their average molecular weights are dependent on the MW radiation mode used for their preparation. In addition, the hybrid materials have lower degrees of polymerization than the polymers without AuNC additive.

This demonstrates that the incorporation of gold nanoclusters hinders the polymerization process. The preparation of hybrid materials based on methyl methacrylate (MMA) further confirms those results. With an increasing proportion of gold nanoclusters, the degree of polymerization decreases resulting in PMMA, which is not mechanically durable. The results of the spectroscopic fluorescence studies of the polymer-based hybrid materials revealed a red shift of the emission bands when compared with the quartz glass materials. This suggests either size-specific incorporation or significant interactions between ligand shell and polymer matrix. Suspension experiments showed that the gold nanoclusters are incorporated into polymers by physical crosslinking *via* the method used in this work. By dissolving the polymer matrix, the gold nanoclusters are easily removed from the silica network, thereby losing the fluorescent properties. On the other hand, the usage of solvents in which the polymers are stable is not complicated. The instability in specific solvents will need to be taken into account for potential applications. In summary, gold nanoclusters can be incorporated into polymers with their fluorescent properties retained. The wavelength of the associated emission maxima can be the same or slightly different.

Finally, the quantum yields of the generated hybrid materials were determined to be $10^{-3} - 10^{-1}$. However the quantum yields are less than current fluorescent standards, but they are clearly promising for applications of hybrid materials with fluorescent properties in the UV- and blue visible light ranges or as the necessary standards with low quantum yields. Particularly impressive is that only very small amounts of gold are needed to transfer the fluorescent properties of the nanoclusters to other materials. Thus it was possible to determine for the first time how high the gold content in gold nanocluster-based hybrid materials needs to be to generate such quantum yields.

Kapitel 8

Literaturverzeichnis

- [1] K. Wegner, S. E. Pratsinis, M. Köhler in: *Chemische Technik. Prozesse und Produkte*. (Eds.: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 821–905.
- [2] S. Sepeur, *Nanotechnologie. Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, **2008**, 16–21.
- [3] C. Feldmann, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1947–1948.
- [4] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- [5] G. Li, R. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1749–1758.
- [6] T. S. Selvam, K. Chi, *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 1769–1780.
- [7] D. Hu, Z. Sheng, P. Gong, P. Zhang, L. Cai, *Analyst* **2010**, *135*, 1411–1416.
- [8] X. Huang, Y. Luo, Z. Li, B. Li, H. Zhang, L. Li, I. Majeed, P. Zou, B. Tan, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16753–16763.
- [9] J. Zhang, Y. Fu, C. V. Conroy, Z. Tang, G. Li, R. Y. Zhao, G. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26561–26569.
- [10] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, *25*, 13840–13851.
- [11] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3352–3366, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3280–3294.
- [12] W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1276–1293, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1242–1258.
- [13] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. M. Rotello, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2739–2779.
- [14] T. Graham, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1861**, *151*, 183–224.
- [15] G. Schmid, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 133–142.
- [16] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 417–424, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 392–400.
- [17] R. Jin, Y. Zhu, H. Qian, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6584–6593.
- [18] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10–17.

- [19] F. A. Cotton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389–401.
- [20] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie. Eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene* 4th ed., VCH, Weinheim, Deerfield Beach (FL), **1982**, 1101–1103.
- [21] D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 383–402.
- [22] R. Fournier, S. Bulusu in: *Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to Applications* (Eds.: M. Mariscal, O. Oviedo, E. Leiva), Springer, New York, **2013**, 81–103.
- [23] K. P. Hall, D. M. P. Mingos in: *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Hoboken, **1984**, 237–325.
- [24] D. Michael, P. Mingos, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1289–1297.
- [25] J. M. Pettibone, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2536–2540.
- [26] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 916–918.
- [27] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, W. M. Anker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 859–860.
- [28] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, D. I. Kochubey, V. A. Likholobov, A. L. Chuvilin, K. I. Zamaraev, *J. Mol. Cat.* **1989**, *53*, 315–348.
- [29] G. Schmid, N. Klein, B. Morun, A. Lehnert, J. Malm, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1175–1177.
- [30] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *74*, 33–41.
- [31] N. Rösch, G. Pacchioni in: *Clusters and colloids. From theory to applications* (Ed.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, 17–19.
- [32] J. Zheng, P. R. Nicovich, R. M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 409–431.
- [33] W. Knight, K. Clemenger, W. de Heer, W. Saunders, M. Chou, M. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141–2143.
- [34] ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano objects – nanoparticle, nanofibre and nanoplate,
http://www.iso.org/iso/iso_catalogue.htm, 24. September 2013.
- [35] ASTM 2456–06 Standard Terminology Relating to Nanotechnology,
<http://www.astm.org/Standards/E2456.htm>, 02. September 2013.

- [36] R. Jin, H. Qian, Z. Wu, Y. Zhu, M. Zhu, A. Mohanty, N. Garg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2903–2910.
- [37] J. R. McBride, A. D. Dukes, M. A. Schreuder, S. J. Rosenthal, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 1–9.
- [38] Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3594–3623.
- [39] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3081–3098.
- [40] S. Sepeur, *Nanotechnologie. Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, **2008**, 57–66.
- [41] F. Tian, K. J. Klabunde, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1275–1283.
- [42] A. M. Boies, P. Lei, S. Calder, S. L. Girshick, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 315603(1–8).
- [43] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5114–5120.
- [44] A. V. Kabashin, M. Meunier, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 7941–7943.
- [45] J. R. Blackborow, D. Young, *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Vol. 9, Springer, Berlin, Heidelberg, **1979**.
- [46] J. S. Bradley in: *Clusters and colloids. From theory to applications* (Ed.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, 506–508.
- [47] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [48] G. Skandan, A. Singhal in: *Nanomaterials Handbook* (Ed.: Y. Gogotsi), CRC Press, Boca Raton (FL), London, **2006**, 13–28.
- [49] C. R. Phipps, *Laser ablation and its applications*, Vol. 129, Springer, New York, **2007**.
- [50] M. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [51] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- [52] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [53] J. Turkevich, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 86–91.
- [54] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757–3778.
- [55] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495–503.
- [56] D. A. Handley in: *Colloidal gold. Principles, methods, and applications* (Ed.: M. A. Hayat), Academic Press, San Diego, California, **1989**, 13–32.
- [57] N. R. Jana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14280–14281.

- [58] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714–4745, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630–4660.
- [59] Y. Li, S. Liu, T. Yao, Z. Sun, Z. Jiang, Y. Huang, H. Cheng, Y. Huang, Y. Jiang, Z. Xie et al., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11725–11730.
- [60] Y. Shang, C. Min, J. Hu, T. Wang, H. Liu, Y. Hu, *Solid State Sci.* **2013**, *15*, 17–23.
- [61] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634–3642.
- [62] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [63] A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27–36.
- [64] P. J. G. Goulet, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9582–9584.
- [65] Y. Li, O. Zaluzhna, B. Xu, Y. Gao, J. M. Modest, Y. J. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2092–2095.
- [66] Y. Li, O. Zaluzhna, Y. J. Tong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6033–6035.
- [67] G. Frens, *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
- [68] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782–3789.
- [69] G. H. Woehrle, L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2172–2183.
- [70] A. Kassam, G. Bremner, B. Clark, G. Ulibarri, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3476–3477.
- [71] B. von Holt, S. Kudera, A. Weiss, T. E. Schrader, L. Manna, W. J. Parak, M. Braun, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2728–2732.
- [72] J. P. Hermes, F. Sander, T. Peterle, M. Mayor, *Chimia* **2011**, *65*, 219–222.
- [73] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723–4730.
- [74] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587.
- [75] R. Jin, S. Egusa, N. F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9900–9901.
- [76] A. Schäfer, *Dissertation*, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, **2008**.
- [77] B. L. Hayes, *Microwave synthesis. Chemistry at the speed of light*, CEM Publishing, Matthews, NC, **2002**, 11–27.
- [78] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408–6443, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284.

- [79] A. de La Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164–178.
- [80] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 674–677.
- [81] F. Chemat, E. Esveld, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 735–744.
- [82] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- [83] M. Arenz, S. Gilb, U. Heiz in: *Atomic clusters. From gas phase to deposited* (Ed.: D. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **2007**, 1–51.
- [84] M. Haruta, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301–309.
- [85] M. Chen, D. W. Goodman, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1860–1870.
- [86] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096–2126.
- [87] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937.
- [88] G. Schmid, *Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 10–19.
- [89] B. Messinger, K. von Raben, R. Chang, P. Barber, *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 649–657.
- [90] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *13*, 4212–4217.
- [91] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Vol. 25, Springer, Berlin, New York, **1995**, 1–12.
- [92] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [93] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 18178–18188.
- [94] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall et al., *Langmuir* **1998**, *14*, 17–30.
- [95] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- [96] L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.
- [97] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo, *Colloids Surf., B* **2007**, *58*, 3–7.
- [98] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221.
- [99] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1792–1805.
- [100] R. Gans, *Ann. Phys.* **1912**, *342*, 881–900.

- [101] J. Perezjuste, I. Pastoriza-Santos, L. Lizmarzan, P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- [102] Y. Sun, Y. Xia, *Analyst* **2003**, *128*, 686–691.
- [103] S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **1994**, *10*, 3427–3430.
- [104] L. M. Liz-Marzán, *Photonik* **2007**, *2*, 58–61.
- [105] A. Tougerti, S. Cristol, E. Berrier, V. Briois, C. La Fontaine, F. Villain, Y. Joly, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 125136–125144.
- [106] X. Huang, M. A. El-Sayed, *J. Adv. Res.* **2010**, *1*, 13–28.
- [107] R. Jin, *Nanoscale* **2010**, *2*, 343–362.
- [108] G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1852**, *142*, 463–562.
- [109] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 7th ed., Thieme, Stuttgart, New York, **2005**, 1–7.
- [110] A. Jabłoński, *Z. Phys.* **1935**, *94*, 38–46.
- [111] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [112] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3rd ed., Springer, New York, **2006**, 1–13.
- [113] R. L. Bowman, P. A. Caulfield, S. Udenfriend, *Science* **1955**, *122*, 32–33.
- [114] Hitachi High-Technologies Corporation, *Instruction Manual for Hitachi F-2700 Fluorescence Spectrophotometer*, Japan, **2009**.
- [115] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3rd ed., Springer, New York, **2006**, 27–54.
- [116] A. J. Lawaetz, C. A. Stedmon, *Appl. Spectrosc.* **2009**, *63*, 936–940.
- [117] W. H. Melhuish in: *Optical Radiation Measurements. Measurement of photoluminescence, Vol. 3* (Ed.: K. D. Mielenz), Academic Press, New York, **1982**, 115–138.
- [118] W. H. Melhuish, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 231–245.
- [119] D. M. Jameson, J. C. Croney, P. D. Moens, *Meth. Enzymol.* **2003**, *360*, 1–43.
- [120] T. D. Gauthier, E. C. Shane, W. F. Guerin, W. R. Seitz, C. L. Grant, *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 1162–1166.
- [121] T. Larsson, M. Wedborg, D. Turner, *Anal. Chim. Acta* **2007**, *583*, 357–363.
- [122] L. Porrès, A. Holland, L. Pålsson, A. P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 267–273.
- [123] K. F. Carr, *Surf. Coat. Int.* **1997**, *80*, 380–385.
- [124] K. F. Carr, *Surf. Coat. Int.* **1997**, *80*, 485–490.

- [125] M. Y. Berezin, S. Achilefu, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2641–2684.
- [126] S. J. Wawilow, *Z. Phys.* **1924**, *22*, 266–272.
- [127] E. J. Bowen, J. W. Sawtell, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 1425–1429.
- [128] T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1951**, 146–148.
- [129] W. H. Melhuish, *New Zeal. J. Sci. Tech. B* **1955**, *37*, 142–149.
- [130] W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229–235.
- [131] G. Weber, F. W. J. Teale, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, *53*, 646–655.
- [132] G. Crosby, J. Demas, J. Callis, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **1972**, *76*, 561–577.
- [133] A. Rosencwaig, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 592A–604A.
- [134] J. H. Brannon, D. Magde, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 705–709.
- [135] J. Polster, *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Meßdaten*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **1995**, 248–257.
- [136] J. N. Demas in: *Optical Radiation Measurements. Measurement of photoluminescence, Vol. 3* (Ed.: K. D. Mielenz), Academic Press, New York, **1982**, 195–248.
- [137] G. A. Crosby, J. N. Demas, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024.
- [138] C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst* **1960**, *85*, 587–600.
- [139] A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213–2228.
- [140] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3431–3439.
- [141] D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-ray absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, Vol. 92, Wiley-VCH, New York, **1988**, 53–62.
- [142] P. Behrens, *Trends Anal. Chem.* **1992**, *11*, 237–244.
- [143] W. H. McMaster, N. Kerr Del Grande, J. H. Mallett, J. H. Hubbell, Compilation of X-Ray Cross Sections, <http://cars9.uchicago.edu/mcbook/>, 20. Oktober 2013.
- [144] D. T. Attwood, *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation. Principles and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **2007**, 5–10.
- [145] M. Newville, Fundamentals of XAFS., <http://xafs.org>, 23. September 2013.
- [146] D. Lützenkirchen-Hecht, H. Strehblow in: *Corrosion technology. Analytical methods in corrosion science and technology* (Eds.: P. Marcus, F. Mansfeld), CRC Press, Boca Raton (FL), **2006**, 169–235.

- [147] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
- [148] P. Behrens, *Trends Anal. Chem.* **1992**, *11*, 218–222.
- [149] G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, *Catal. Lett.* **1991**, *9*, 427–440.
- [150] Y. G. Choi, K. H. Kim, V. A. Chernov, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *259*, 205–211.
- [151] S. Velu, K. Suzuki, C. S. Gopinath, H. Yoshida, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1990–1999.
- [152] A. Gaur, B. D. Shrivastava, S. K. Joshi, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, *190*, 012084(1–4).
- [153] A. Vairavamurthy, *Spectrochim. Acta, Part A* **1998**, *54*, 2009–2017.
- [154] J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, T. A. Yamamoto, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2013**, *38*, 4456–4465.
- [155] B. Qi, I. Perez, P. Ansari, F. Lu, M. Croft, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 2972–2975.
- [156] J. Baruchel, X-Ray-Imaging-School. Synchrotron radiation-based imaging, http://www.esrf.eu/files/live/sites/www/files/events/conferences/xray-imaging-school/Presentations/01_Baruchel.pdf, 24. September 2013.
- [157] S. Chen, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **2000**, *16*, 3543–3548.
- [158] T. Huang, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12498–12502.
- [159] Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4046–4047.
- [160] G. Wang, R. Guo, G. Kalyuzhny, J. Choi, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20282–20289.
- [161] Karlsruhe Institut für Technologie C. Feldmann, M. Roming, DE 102008009541.9, WO 2009/100800 A1. 20.08.2009.
- [162] A. Herrmann, *Laser + Photonik* **2010**, *5*, 60–62.
- [163] M. Cui, Y. Zhao, Q. Song, *Trends Anal. Chem.* **2014**, *57*, 73–82.
- [164] H. Zhang, X. Huang, L. Li, G. Zhang, I. Hussain, Z. Li, B. Tan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 567–569.
- [165] Z. Peng, T. Walther, K. Kleinermanns, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15735–15740.
- [166] H. Yabu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1196–1197.
- [167] D. He, Y. Xiang, X. Wang, X.-F. Yu, *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 2418–2421.
- [168] L. Yan, Y. Cai, B. Zheng, H. Yuan, Y. Guo, D. Xiao, M. M. F. Choi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1000–1005.

- [169] L. Shang, L. Yang, F. Stockmar, R. Popescu, V. Trouillet, M. Bruns, D. Gerthsen, G. U. Nienhaus, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4155–4160.
- [170] R. Zhou, M. Shi, X. Chen, M. Wang, H. Chen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4944–4951.
- [171] A. Ghosh, T. Udayabhaskararao, T. Pradeep, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1997–2002.
- [172] W. Guo, J. Yuan, E. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3076–3078.
- [173] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- [174] W. Shi, Y. Sahoo, M. T. Swihart, *Colloids Surf., A* **2004**, *246*, 109–113.
- [175] T. Laaksonen, P. Ahonen, C. Johans, K. Kontturi, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2143–2149.
- [176] Z. Liu, L. Peng, K. Yao, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 2362–2365.
- [177] S. M. Reilly, T. Krick, A. Dass, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 741–745.
- [178] M. A. Habeeb Muhammed, S. Ramesh, S. S. Sinha, S. K. Pal, T. Pradeep, *Nano Res.* **2008**, *1*, 333–340.
- [179] E. S. Shibu, M. A. H. Muhammed, T. Tsukuda, T. Pradeep, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12168–12176.
- [180] J. Bourson, L. Oliveros, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *26*, 75–81.
- [181] P. Changenet, P. Plaza, M. M. Martin, Y. H. Meyer, W. Rettig, *Chem. Phys.* **1997**, *221*, 311–322.
- [182] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3rd ed., Springer, New York, **2006**, 205–216.
- [183] B. L. Hayes, *Microwave synthesis. Chemistry at the speed of light*, CEM Publishing, Matthews, NC, **2002**, 29–74.
- [184] S. Kaizaki, A. Kleiner, W. Linert in: *Inorganic Chromotropism: Basic Concepts and Applications of Colored Materials* (Ed.: Y. Fukuda), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2007**, 150–153.
- [185] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. Michael P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213–223.
- [186] V. Gutmann, *The donor–acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, New York, **1978**, 17–33.
- [187] C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 119–131, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 98–110.

- [188] T. W. Richards, J. W. Shipley, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 2002–2012.
- [189] H. Ohde, A. Uehara, Y. Yoshida, K. Maeda, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *496*, 110–117.
- [190] Y. Marcus, *J. Solution Chem.* **1984**, *13*, 599–624.
- [191] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1–37.
- [192] E. Lippert, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 962–975.
- [193] R. Herrmann, *Bachelorarbeit*, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf, **2013**.
- [194] F. Qu, L. L. Dou, N. B. Li, H. Q. Luo, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4008–4013.
- [195] National Institute of Standards and Technology (NIST), Certificate of analysis, Standard Reference Material 936a, quinine sulfate dihydrate, <http://ts.nist.gov/ts/htdocs/230/232/232.htm>, 24. September 2013.
- [196] R. A. Velapoldi, K. D. Mielenz, *Standard Reference Materials. A Fluorescence Standard Reference Material: Quinine Sulfate Dihydrate*, National Bureau of Standards, Washington, DC, **1980**, www.nist.gov/srm/upload/SP260-64.pdf.
- [197] Y. Guo, Z. Wang, H. Shao, X. Jiang, *Analyst* **2011**, *137*, 301–304.
- [198] X. Yang, L. Gan, L. Han, D. Li, J. Wang, E. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2302–2304.
- [199] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261–5270.
- [200] Y. Bao, C. Zhong, D. Vu, J. Temirov, R. Dyer, J. S. Martinez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12194–12198.
- [201] X. Liu, C. Li, J. Xu, J. Lv, M. Zhu, Y. Guo, S. Cui, H. Liu, S. Wang, Y. Li, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10778–10783.
- [202] Z. Wu, R. Jin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2568–2573.
- [203] L. Li, Z. Li, H. Zhang, S. Zhang, I. Majeed, B. Tan, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1986–1992.
- [204] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 975–986.
- [205] J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman, D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9137–9143.
- [206] S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3410–3415.
- [207] J. Zheng, C. Zhang, R. Dickson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 077402(1–4).
- [208] H. Kawasaki, H. Yamamoto, H. Fujimori, R. Arakawa, Y. Iwasaki, M. Inada, *Langmuir* **2010**, *26*, 5926–5933.

- [209] W. I. Lee, Y. Bae, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8358–8359.
- [210] M. A. Habeeb Muhammed, T. Pradeep, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 365–373.
- [211] Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6518–6519.
- [212] X. Le Guével, B. Hötzer, G. Jung, K. Hollemeyer, V. Trouillet, M. Schneider, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10955–10963.
- [213] H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8280–8281.
- [214] Y. Pei, X. C. Zeng, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4054–4072.
- [215] Y. Shon, D. Choi, J. Dare, T. Dinh, *Langmuir* **2008**, *24*, 6924–6931.
- [216] H. Qian, R. Jin, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4083–4087.
- [217] C. Zeng, Y. Chen, G. Li, R. Jin, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2635–2641.
- [218] M. Hesari, M. S. Workentin, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3631–3638.
- [219] C. Zhou, C. Sun, M. Yu, Y. Qin, J. Wang, M. Kim, J. Zheng, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7727–7732.
- [220] Z. Zhang, L. Xu, H. Li, J. Kong, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 59–63.
- [221] G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851–870, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803–822.
- [222] G. Wenz, B. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 782–817.
- [223] J. Liu, R. Xu, A. E. Kaifer, *Langmuir* **1998**, *14*, 7337–7339.
- [224] K. Eliadou, K. Yannakopoulou, A. Rontoyianni, I. M. Mavridis, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6217–6226.
- [225] A. Rontoyianni, I. M. Mavridis, *Supramol. Chem.* **1999**, *10*, 213–218.
- [226] C. Jaime, J. Redondo, F. Sánchez–Ferrando, A. Virgili, *J. Mol. Struct.* **1991**, *248*, 317–329.
- [227] B. Bendeby, L. Kenne, C. Sandström, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2004**, *50*, 173–181.
- [228] M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2274–2277, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2139–2141.
- [229] L. Huang, E. Allen, A. E. Tonelli, *Polymer* **1999**, *40*, 3211–3221.
- [230] Y. Kawaguchi, T. Nishiyama, M. Okada, M. Kamachi, A. Harada, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4472–4477.
- [231] K. Harata in: *Cyclodextrins and Their Complexes* (Ed.: H. Dodziuk), Wiley–VCH, Weinheim, FRG, **2006**, 147–198.

- [232] E. S. Shibu, T. Pradeep, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 989–999.
- [233] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151–171, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 143–162.
- [234] B. L. V. Prasad, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1871–1883.
- [235] E. S. Shibu, M. A. Habeeb Muhammed, K. Kimura, T. Pradeep, *Nano Res.* **2009**, *2*, 220–234.
- [236] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428–433.
- [237] H. Häkkinen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1847–1859.
- [238] D. Jiang, W. Chen, R. L. Whetten, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16983–16987.
- [239] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430–433.
- [240] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883–5885.
- [241] D. Jiang, M. L. Tiago, W. Luo, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2777–2779.
- [242] J. Choy, Y. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3348–3350.
- [243] T. M. Willey, J. D. Fabbri, J. R. I. Lee, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. L. Vance et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10536–10544.
- [244] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, M. Al-Hada, *Surf. Sci.* **2013**, *608*, 129–134.
- [245] R. E. Benfield, D. Grandjean, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1961–1970.
- [246] M. Eichelbaum, K. Rademann, R. Müller, M. Radtke, H. Riesemeier, W. Görner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8118–8122, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7905–7909.
- [247] C. López-Cartes, T. C. Rojas, R. Litrán, D. Martínez-Martínez, J. M. de La Fuente, S. Penadés, A. Fernández, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8761–8766.
- [248] L. Messori, A. Balerna, I. Ascone, C. Castellano, C. Gabbiani, A. Casini, C. Marchioni, G. Jaouen, A. Congiu Castellano, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2011**, *16*, 491–499.

- [249] F. Severin, *Bachelorarbeit*, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf, **2014**.
- [250] J. T. Calla, R. J. Davis, *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 21–26.
- [251] Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4965–4972.
- [252] Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 75–83.
- [253] Z. Assefa, J. M. Forward, T. A. Grant, R. J. Staples, B. E. Hanson, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 31–45.
- [254] A. Pantelouris, G. Kueper, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11749–11753.
- [255] J. Ohyama, K. Teramura, T. Shishido, Y. Hitomi, K. Kato, H. Tanida, T. Uruga, T. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 105–110.
- [256] P. Zhang, T. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 245502(1–4).
- [257] P. Zhang, T. K. Sham, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 736–738.
- [258] J. Ohyama, K. Teramura, Y. Higuchi, T. Shishido, Y. Hitomi, K. Kato, H. Tanida, T. Uruga, T. Tanaka, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 127–131.
- [259] M. A. MacDonald, P. Zhang, H. Qian, R. Jin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1821–1825.
- [260] H. Häkkinen, R. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3264–3267.
- [261] R. Zakaria, P. Dyer, *Opt. Commun.* **2012**, *285*, 4844–4849.
- [262] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials* 2nd ed., Wiley–VCH, Weinheim, **2005**, 192–233.
- [263] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22–47, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22–45.
- [264] L. H. Sommer, G. A. Parker, N. Lloyd, C. M. K. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 857.
- [265] E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127–149.
- [266] R. Campostrani, G. Carturan, G. Soraru, P. Traldi, R. Campostrini, G. Sorarù, *J. Non–Cryst. Solids* **1989**, *108*, 315–322.
- [267] D. R. Uhlmann, B. J. Zelinski, L. Silverman, S. B. Warner, B. D. Fabes, Doyle W. in: *Science of Chemical Processing* (Eds.: L. L. Hench, D. Ulrich), Wiley–VCH, New York, **1986**, 173–184.
- [268] H. K. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*, 176–184.

- [269] D. Bethell, M. Brust, D. Schiffrin, C. Kiely, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 137–143.
- [270] O. Seitz, M. M. Chehimi, E. Cabet–Deliry, S. Truong, N. Felidj, C. Perruchot, S. J. Greaves, J. F. Watts, *Colloids Surf., A* **2003**, *218*, 225–239.
- [271] S. Sakka, K. Kamiya, *J. Non–Cryst. Solids* **1982**, *48*, 31–46.
- [272] S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, Y. Yamamoto, *J. Non–Cryst. Solids* **1984**, *63*, 223–235.
- [273] K. Jones, H. Emblem, H. Hafez, *J. Non–Cryst. Solids* **1984**, *63*, 201–208.
- [274] D. Krol, J. van Lierop, *J. Non–Cryst. Solids* **1984**, *63*, 131–144.
- [275] H. Dong, M. A. Brook, J. D. Brennan, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2807–2816.
- [276] C. Brinker, K. Keefer, D. Schaefer, C. Ashley, *J. Non–Cryst. Solids* **1982**, *48*, 47–64.
- [277] M. A. Habeeb Muhammed, T. Pradeep, *Small* **2011**, *7*, 204–208.
- [278] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, S. G. J. Mochrie, L. B. Lurio, A. Rühm, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10411–10412.
- [279] Y. Imai, H. Nemoto, M. Kakimoto, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1996**, *34*, 701–704.
- [280] G. Madras, V. Karmore, *Polym. Int.* **2001**, *50*, 1324–1330.
- [281] S. Sinnwell, A. M. Schmidt, H. Ritter, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2006**, *A43*, 469–476.
- [282] M. Bhattacharya, R. Reis, V. Correlo, L. Boesel in: *Biodegradable polymers for industrial applications* (Ed.: R. Smith), Woodhead; CRC Press, Cambridge, Boca Raton (FL), **2005**, 336–356.
- [283] K. Weissermel, H. Arpe, *Industrial organic chemistry* 4th ed., Wiley–VCH, Weinheim, **2003**, 253–264.
- [284] M. Vert, S. M. Li, G. Spenlehauer, P. Guerin, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **1992**, *3*, 432–446.
- [285] H. Elias, *Makromolekule. Band 4: Anwendungen von Polymeren* 6th ed., Wiley–VCH, Weinheim, **2009**.
- [286] W. Keim, *Kunststoffe*, Wiley–VCH, **2012**.
- [287] R. A. Gross, A. Kumar, B. Kalra, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2097–2124.
- [288] H. Uyama, K. Takeya, N. Hoshi, S. Kobayashi, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7046–7050.
- [289] G. Sivalingam, G. Madras, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 603–609.

- [290] S. Müller, H. Uyama, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1999**, *12*, 1317–1318.
- [291] A. Kumar, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 133–138.
- [292] Y. Mei, A. Kumar, R. A. Gross, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5444–5448.
- [293] D. Barbier–Baudry, L. Brachais, A. Cretu, R. Gattin, A. Loupy, D. Stuerger, *Environ. Chem. Lett.* **2003**, *1*, 19–23.
- [294] P. Kerep, *Dissertation*, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf, **2007**.
- [295] P. Kerep, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 707–710.
- [296] G. Kickelbick in: *Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications* (Ed.: G. Kickelbick), Wiley–VCH, Weinheim, **2007**, 1–12.
- [297] S. Bokern, J. Getze, S. Agarwal, A. Greiner, *Polymer* **2011**, *52*, 912–920.
- [298] C. Krüger, S. Agarwal, A. Greiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2710–2711.
- [299] A. Derschang, *Bachelorarbeit*, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf, **2012**.
- [300] K. J. Nygaard, *Br. J. Appl. Phys.* **1964**, *15*, 597–599.
- [301] L. A. Moreno, *J. Visualized. Exp.* **2012**, *63*, e3066.
- [302] N. Wurkowski, *Diplomarbeit*, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf, **2010**.
- [303] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402–1437, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1362–1395.
- [304] H. Althues, R. Palkovits, A. Rumpelcker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1068–1072.
- [305] J. Bomm, A. Büchtemann, A. Fiore, L. Manna, J. H. Nelson, D. Hill, van Sark, Wilfried G J H M, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2010**, *1*, 94–100.
- [306] A. Haas, J. Helmbrecht, U. Niemann in: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. In drei Bänden* (Ed.: G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, 1013–1014.
- [307] H. Choi, E. K. Choe, E. K. Yang, S. Jang, C. R. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2354–2358.
- [308] X.–F. Zhao, C. Zhang, *Synthesis* **2007**, *2007*, 551–557.
- [309] A. Jones, D. Powell, *Spectrochim. Acta, Part A* **1974**, *30*, 563–570.
- [310] T. S. Teets, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7411–7420.
- [311] A. M. Mueting, B. D. Alexander, P. D. Boyle, A. L. Casalnuovo, L. N. Ito, B. J. Johnson, L. H. Pignolet, M. Leeaphon, K. E. Meyer, R. A. Walton et al. in: *Inorganic syntheses* (Ed.: R. N. Grimes), Wiley–VCH, New York, **1992**, 279–298.

- [312] F. Wen, U. Englert, B. Gutrath, U. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 106–111.
- [313] F. A. Vollenbroek, W. P. Bosman, J. J. Bour, J. H. Noordik, P. T. Beurskens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 387–388.
- [314] M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 385–386.
- [315] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1913–1918.
- [316] V. Kitschkin, *Masterarbeit*, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf, **2013**.
- [317] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler in: *Inorganic Syntheses* (Ed.: Herbert D. Kaesz), Wiley, New York, **1989**, 85–91.
- [318] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs–Flüssigchromatographie* 10th ed., Wiley–VCH, Weinheim, **2008**, 77–79.
- [319] P. Skrabal, *Spektroskopie. Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV–bis zum NMR–Bereich*, Vol. 8355, Vdf Hochschulverlag AG, Zürich, **2009**, 158–159.
- [320] J. B. Lambert, *Spektroskopie – Strukturaufklärung in der Organischen Chemie* 2nd ed., Pearson Studium, München, **2012**, 614–615.
- [321] Hitachi High–Technologies Corporation, *FL–Solutions 4.1*, **1998–2009**.
- [322] W. H. Melhuish, *J. Opt. Soc. Am.* **1962**, *52*, 1256–1258.
- [323] o.V., http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html, 08. Oktober 2013.
- [324] T. Ressler, *WinXAS 3.1*, **1992–2004**.
- [325] T. Ressler, *J. Phys. IV France* **1997**, *7*, C2(269–270).
- [326] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- [327] OriginLab, *OriginPro*, Northampton (MA), **1991–2011**.
- [328] *X’Pert HighScore Plus*, Version 1.0, PANalytical, **2001**.
- [329] *PowderCell*, Version 2.4, Federal Institute for Material Research and Testing, **2004**.
- [330] P. A. Tipler, *Physik*, SAV, Heidelberg, **1994**, 1221–1257.
- [331] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, **1976**, 1–27.

Kapitel 9

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Platonische Körper. Links Ikosaeder; Rechts Kuboktaeder.

Abbildung 2.2 Elektrostatische und sterische Stabilisierung nanopartikulärer Systeme.

Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Goldnanopartikel-Synthese nach BRUST^[62] einschließlich neuer mechanistischer Erkenntnisse.

Abbildung 2.4 Links oben: Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen mit zunehmender NP-Größe, Rechts oben: Zustandsdichten vom Atom hin zum Festkörper;^[82] Unten: Idealisierte Darstellung von Zustandsdichten von Nanoobjekten in Abhängigkeit ihrer Dimensionalität.^[87]

Abbildung 2.5 Anregung eines Nanopartikels in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts (oben) und das resultierende Oberflächenplasmon-Polariton (unten).

Abbildung 2.6 Abhängigkeit der Plasmonenresonanz von Größe und Form der Goldkolloide. Links: UV/Vis-Spektren für sphärische und stäbchenförmige Goldkolloide;^[104] Rechts: Fotos kolloidaler Lösungen.^[105, 106]

Abbildung 2.7 Jabłoński-Schema: Absorptions- und Emissionsprozesse sind mit durchgezogenen, strahlungslose Prozesse mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet.

Abbildung 2.8 Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Optischen Dichte. Links: Chininsulfat in 0.1 M H₂SO₄^[115]; Rechts: Rhodamin B in Ethanol, Anregung mittels Nd:YAG-Laser.^[119]

Abbildung 2.9 Schema der Quantenausbeutebestimmung. Oben: exemplarisches Referenz- und Probenspektrum; Mitte: Probenposition (P) in der Ulbrichtkugel für die Korrektur der indirekten Anregung; Unten: Berechnung der internen und externen Quantenausbeute.

Abbildung 2.10 Darstellung der Absorptionskanten von Gold. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit werden an der AuL_{III}-Kante durchgeführt.

Abbildung 2.11 Links: Der Photoelektrische Effekt bei der Absorption der Röntgenstrahlung. Rechts: Das erzeugte Photoelektron bewegt sich als Welle mit $\lambda \sim (E - E_0)^{-1/2}$.

Abbildung 2.12 Linkes Bild: Zerfallswege nach Photoabsorption. Röntgenfluoreszenz (links), AUGER-Effekt (rechts); Rechtes Bild: Entstehung der Feinstruktur aufgrund von Streuung des emittierten Photoelektrons an Nachbaratomen.

Abbildung 4.1 Reaktionsschema für die Synthese der Goldkolloide in Anlehnung an BRUST *et al.* am Beispiel eines Thiols (R-SH) als Ligand.

Abbildung 4.2 Strukturformeln und verwendete Abkürzungen eingesetzter Liganden.

Abbildung 4.3 Reaktionsschema für die Konvertierung der Goldkolloide in die fluoreszenten Goldnanocluster. Die Anzahl stabilisierender Liganden ist weder für AuNP noch für AuNC exakt bekannt.

Abbildung 4.4 UV/Vis-Spektren AHS-stabilisierter Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether vor dem Crackvorgang in der Mikrowelle und im Zeitverlauf.

Abbildung 4.5 Vergleich der UV/Vis-Spektren AHS-stabilisierter Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether nach dem Crackvorgang bei 160 °C im Vergleich zur entsprechenden optisch dünnen Lösung.

Abbildung 4.6 3D-Fluoreszenzspektrum AHS-stabilisierter Goldnanocluster in Diethylenglycoldimethylether.

Abbildung 4.7 Vergleich der Fluoreszenzspektren nach dem Crackprozess der AuNP mit den Liganden 1-Hexanthiol (HT), Mercapto- (MBS) und Dimercaptobernsteinsäure (DMBS) im Lösemittel Diethylenglycoldimethylether.

Abbildung 4.8 Vergleich der Fluoreszenzspektren nach dem Crackprozess der AuNP mit den Liganden 1-Pentylamin (PA), 6-Aminohexansäure (AHS) und L-Glutamin (GLU) im Lösemittel Diethylenglycoldimethylether.

Abbildung 4.9 Lippert-Mataga-Plot ausgewählter Goldnanocluster. Auftragung der berechneten Orientierungspolarisation gegen die entsprechende Stokes-Verschiebung.

Abbildung 4.10 Fluoreszenzintensität Glutamin-stabilisierter Goldnanocluster in *N,N'*-Dimethylacetamid in Abhängigkeit von der Nanopartikel-Einwaage.

Abbildung 4.11 Fluoreszenzintensität Glutamin-stabilisierter Goldnanocluster in *N,N'*-Dimethylacetamid in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Abbildung 4.12 Verlauf der Mikrowellenleistung innerhalb einer Stunde für verschiedene Lösemittel. Temperatur $T = 160\text{ °C}$.

Abbildung 4.13 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten Glutamin-stabilisierter Goldnanocluster in *N,N'*-Dimethylacetamid in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung.

Abbildung 4.14 Vergleich der Fluoreszenzintensitäten Glutamin-stabilisierter Goldnanocluster in wässriger Lösung in Abhängigkeit von Bestrahlungsmodi und Zeit.

Abbildung 4.15 Mögliche spektrale Überlappung zweier Goldnanoclustergrößen.

Abbildung 4.16 Anregungswellenlängenabhängige Emissionsspektren für AHS-stabilisierte Goldnanocluster in den Lösemitteln
A) Diethylenglycoldimethylether, B) *N,N'*-Dimethylacetamid,
C) Dimethylsulfoxid, D) 1-Hexanol.

Abbildung 4.17 Literaturwerte für gemessene Emissionsmaxima von Goldclustern unterschiedlicher Atomanzahl. Prognostizierter Verlauf der Abhängigkeit zwischen E_{Emission} und N , der Anzahl an Goldatomen im Cluster nach KUBO () und nach ZHENG (bzw. $-\cdots-$)

Abbildung 4.18 UV/Vis-Spektren TPA-stabilisierter Goldkolloide und -nanocluster nach dem Crackprozess und nach 1 Jahr.

Abbildung 4.19 Mögliche Au_5 - und Au_8 -Goldnanocluster als Ausschnitte aus der kubisch dichtesten Kugelpackung.

Abbildung 4.20 Verhältnis der Anzahl an Goldatomen zur Anzahl an Thiolliganden für experimentell bestimmte und theoretisch untersuchte Goldnanocluster. Prognostizierte Werte für hypothetische Au_5 - und Au_8 -Cluster.

Abbildung 4.21 Abstand des Goldatoms zur Ebene $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ in der Verbindung $\text{Au}(\text{TPA})\text{Cl}$.

Abbildung 4.22 Berechnung des Durchmessers eines hypothetischen Goldnanoclusters Au_5L_5 .

Abbildung 4.23 Ermittlung des Röntgenabsorptionsspektrums in der ROI (region of interest).

Abbildung 4.24 Röntgenabsorptionsspektren der Referenzsubstanzen und der TPA-stabilisierten Goldnanocluster.

Abbildung 4.25 Die Anpassungsfunktionen der untersuchten Verbindungen zur Bereinigung der Absorptionskanten.

Abbildung 4.26 Gegenüberstellung der experimentellen und bereinigten Kantenlagen mit Daten aus der Literatur, sowie die Bestimmung der Oxidationszahl in den TPA-stabilisierten Goldnanoclustern.

Abbildung 4.27 Ausschnitt der Röntgenabsorptionsspektren mehrkerniger Cluster. Korrelation und Interpolation von Absorption bzw. Fläche der Pseudo-Voigt-Funktion der Kantenbereinigung mit der Clustergröße.

Abbildung 4.28 Sol-Gel-Prozess. Oben: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bei der Synthese von amorphem SiO_2 unter Freisetzung von Wasser oder Alkohol. Unten: Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit der Teilreaktionen vom pH-Wert.^[263]

Abbildung 4.29 Reaktionsschema der Hydrolyse- und Kondensationsteilschritte für den säurekatalysierten Sol-Gel-Prozess, am Beispiel von Tetraethylorthosilikat.

Abbildung 4.30 Quarzgläser hergestellt über einen säurekatalysierten Sol-Gel-Prozess im Verhältnis TEOS : Wasser (1:1) nach dem Tempern nach 3 h, 5 h und 8 h von rechts nach links. Fotos unter Tages- (oben) und UV-Licht (unten).

Abbildung 4.31 Reaktionsschema der basenkatalysierten Kondensation des Sol-Gel-Verfahrens am Beispiel von Tetraethylorthosilikat.

Abbildung 4.32 Amorphes nanoclusterdotiertes SiO_2 , hergestellt über ein zweistufiges Sol-Gel-Verfahren mit säurekatalysierter Hydrolyse und basenkatalysierter Kondensation vor dem Tempern. Fotos unter Tages- (oben) und UV-Licht (unten). Das Verhältnis des Volumens der AHS-AuNC-Lösung in Diethylenglycoldimethylether zu TEOS variiert von links nach rechts (1:8, 1:4, 3:8, 1:2, SiO_2 -Referenz).

Abbildung 4.33 Reaktionsschema enzymkatalysierter ROP mit gleichzeitiger Inkorporation von fluoreszenten ligandenstabilisierten Goldnanoclustern. Mögliche Polymernetzwerke unterschieden nach Art der Bindung.

Abbildung 4.34 Oben: Überlagerte Emissionsspektren des Hybridmaterials MUOL-II-PCL vor und nach Resuspendieren, sowie des Dispergens. Unten:

Fotos von Polycaprolacton als Referenz und des Hybridmaterials MUOL-II-PCL, sowie des Dispergens bei Tages- und UV-Licht (von links nach rechts).

Abbildung 4.35 Zuordnung der vorliegenden Oligomere entsprechend der Endgruppen.

Abbildung 4.36 Oben: Aktivierung von DBPO und Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat. Unten: Mögliche Copolymerisation mit vinyl-funktionalisierten Goldnanoclustern.

Abbildung 5.1: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

Abbildung 5.2: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_3$ mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

Abbildung 5.3: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Au}(\text{tth})\text{Cl}$ mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

Abbildung 5.4: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von $\text{Au}(\text{tth})\text{Cl}_3$ mit dem simulierten aus entsprechenden Strukturdaten.

Abbildung 5.5 Korrekturfunktionen des F-2700 auf der Anregungsseite. Oben: Wellenlängenbereich 200–600 nm; Unten: Wellenlängenbereich 500–800 nm.

Abbildung 5.6 Korrekturfunktionen des F-2700 auf der Emissionsseite. Oben: Wellenlängenbereich 200–600 nm; Unten: Wellenlängenbereich 500–800 nm.

Abbildung 5.7 Korrekturfunktionen der Ulbrichtkugel zur Bestimmung der Quantenausbeute.

Abbildung 5.8 Schematischer Messaufbau für die XANES-Messungen in Transmission.

Kapitel 10

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1 Verwendete Lösemittel mit den jeweiligen Siedepunkten.

Tabelle 4.2 Anregungswellenlängen, Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten ausgewählter thiolstabilisierter AuNC.

Tabelle 4.3 Anregungswellenlängen, Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten ausgewählter aminstabilisierter AuNC.

Tabelle 4.4 Anregungswellenlängen, Emissionsmaxima und Halbwertsbreiten TPA-stabilisierter AuNC.

Tabelle 4.5 Vergleich verschiedener Parameter der Lösemittel. Relative Permittivität (ϵ'), Verlusttangens ($\tan \delta$), Donorzahl (DN), Akzeptorzahl (AN), $E_T(30)$ -Werte.

Tabelle 4.6 Werte für Donorzahl (DN) und Emissionsmaxima (EM) für die thiolstabilisierenden Liganden in verschiedenen Lösemitteln. Korrelationsbeziehungen sind mithilfe der Pfeile $\uparrow\downarrow$ bzw. $\downarrow\downarrow$ gekennzeichnet.

Tabelle 4.7 Werte für Donorzahl (DN) und Emissionsmaxima (EM) für die aminstabilisierenden Liganden in verschiedenen Lösemitteln. Mögliche Korrelationen sind mithilfe der Pfeile $\downarrow\uparrow$ bzw. $\downarrow\downarrow$ gekennzeichnet.

Tabelle 4.8 Konvertierung der Goldnanopartikel in die Goldnanocluster in Abhängigkeit der Temperatur; negativ (-), positiv (+).

Tabelle 4.9 Quantenausbeuten ausgewählter fluoreszenter Goldnanocluster relativ zu Chininsulfat.

Tabelle 4.10 Quantenausbeuten [%] der Goldnanocluster in Abhängigkeit des aurophilen Charakters der Liganden und der Lösemittel.

Tabelle 4.11 Ausgewählte Daten der Literatur zu untersuchten fluoreszenten Goldnanoclustern, sortiert nach Veröffentlichungsjahr.

Tabelle 4.12 Übersicht ausgewählter Literaturdaten bekannter Goldnanocluster hinsichtlich Fluoreszenzemission, Clustergröße und Größenbestimmungsmethode.

Tabelle 4.13 Größe der ligandenstabilisierten Goldnanocluster in verschiedenen Lösemitteln, berechnet gemäß $N=EFEEEM3$.

Tabelle 4.14 Erhaltene Fragmente TPA-stabilisierter Goldnanocluster unter Verwendung verschiedener Matrices bei massenspektrometrischen Untersuchungen (MALDI-TOF).

Tabelle 4.15 Ermittelte Durchmesser der TPA-AuNC und TPA-AuNP auf Grundlage dynamischer Lichtstreuexperimente.

Tabelle 4.16 Größe und Quantenausbeute der TPA-AuNC im Vergleich zu ausgewählten Goldnanoclustern der Literatur.

Tabelle 4.17 Fluoreszenzspektroskopische Ergebnisse der Goldnanocluster sowie Literaturdaten ausgewählter Gold(I)-TPA-Verbindungen.

Tabelle 4.18 Bereinigte Kantenlagen untersuchter Goldsubstanzen aus der Literatur.^[241, 253]

Tabelle 4.19 Experimentell bestimmte und bereinigte Absorptionskanten der untersuchten Substanzen.

Tabelle 4.20 Emissionsmaxima der ligandenstabilisierten AuNC im Vergleich zu den entsprechenden Hybridmaterialien AuNC-SiO₂.

Tabelle 4.21 Molmassen der Goldnanocluster-PCL-Hybridmaterialien basierend auf GPC-Messungen.

Tabelle 4.22 Emissionsmaxima der ligandenstabilisierten AuNC im Vergleich zu den entsprechenden polymeren Hybridmaterialien AuNC-PCLM.

Tabelle 4.23 Vergleich der Messparameter von Hersteller und F-2700 zur Quantenausbeutebestimmung von Natriumsalicylat sowie Werte der QY-Berechnung.

Tabelle 4.24 Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Korngröße am Beispiel von Natriumsalicylat.

Tabelle 4.25 Mithilfe der Ulbrichtkugel ermittelte Quantenausbeuten der hergestellten Glas- und Polymer-Hybridmaterialien.

Tabelle 4.26 Ergebnisse der Untersuchung ausgewählter fluoreszenter Hybridmaterialien hinsichtlich des Goldgehaltes mittels ICP-MS.

Tabelle 5.1 Variation der Liganden und Lösemittel

Tabelle 5.2 Variation der Eduktnanopartikelmenge.

Tabelle 5.3 Variation der Temperatur.

Tabelle 5.4 Variation der Mikrowellenleistung.

Tabelle 5.5 Messparameter am F-2700 für die Spektrenkorrektur.

Tabelle 5.6 Messparameter am F-2700 für Messung der synthetisierten Verbindungen.

Tabelle 5.7: Parameter der Anpassungsfunktion zur Bereinigung der Absorptionskanten.

Kapitel 11

Abkürzungsverzeichnis

A	Anzahl der absorbierten Photonen
AHS	6-Aminohexansäure
AT	1-Adamantanthiol
AuNP	Goldnanopartikel
AuNC	Goldnanocluster
CHCA	α -Cyano-4-hydroxymizinsäure
d	Durchmesser
DBPO	Dibenzoylperoxid
DDAB	Didodecyldimethylammoniumbromid
DELTA	Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage
DIGL	Diethylenglycoldimethylether
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	<i>N,N</i> '-Dimethylacetamid
DMBS	<i>meso</i> -2,3-Dimercaptobernsteinsäure
DMP	Dimethylphenylphosphonit
E	Photonenenergie
E_0	Bindungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
E_n	Energiewert des <i>n</i> -ten Zustands
ESI	Elektrosprayionisation
EM	Emission
EX	Excitation (Anregung)
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>

F	integrierte Fluoreszenzintensität
FWHM	Halbwertsbreite (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
$f(\lambda)$	Korrekturfaktor der Ulbrichtkugel
fcc	kubisch flächenzentriert (<i>face centered cubic</i>)
GLU	L-Glutamin
h	Stunde
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HABA	2-(4-Hydroxyphenylazo)-benzoesäure
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol
HOL	1-Hexanol
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>
HT	1-Hexanthiol
I_0	Intensität des eingestrahltten Lichtes
I	Intensität des transmittierten Lichtes
I	Photonenfluss
IC	<i>Internal Conversion</i>
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
k	Zeitkonstante
KACB	Kalium-aminomonocarpa- <i>closo</i> -dodecaborat
l	Nebenquantenzahl
L	Länge
LDI	<i>Laser Desorption/Ionization</i>
LM	Lösemittel
m	Anzahl der Atome im full-shell-Cluster
m	Magnetquantenzahl
m_e	Masse eines Elektrons
M	magische Zahlen

M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
MALDI	<i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization</i>
MBA	2-Mercaptobenzothiazol
MBS	Mercaptobernsteinsäure
MPC	<i>monolayer-protected metal cluster</i>
MPTMS	3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan
MS	Massenspektrometrie
MUDA	11-Mercaptoundecansäure
MUOL	11-Mercaptoundecanol
MW	Mikrowelle
n	Brechungsindex
n	n -te Atomschale
n	Hauptquantenzahl
NaMDB	Natrium-mercaptododecaborat
NaMPS	Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
NP	Nanopartikel
nr	strahlungslos (<i>non-radiative</i>)
O	Oberflächenatome
OD	Optische Dichte
P	Probe
PA	1-Pentylamin
PCA	DL-Penicillamin
PCL	Polycaprolacton
PCLM	Polycaprolactam

PPh ₃	Triphenylphosphan
PTFE	Polytetrafluorethylen
QY	Quantenausbeute
R	Referenz
RAMEB	<i>randomly methylated β-cyclodextrin</i>
S _n	Schwingungszustand
TBB	<i>tert</i> -Butylbenzol
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TOABr	Tetraoctylammoniumbromid
TOF	<i>time of flight</i>
TOL	Toluen
TP	Thiophenol
TPA	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan
TTP	3-(Trifluormethyl)-thiophenol
UV	UV-Licht
V	Volumenatome
Vis	sichtbares Licht
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i>
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>X-ray absorption spectroscopy</i>)
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
Z	Ordnungszahl
Γ	strahlende Rekombination
tan δ	Verlusttangens
ε	Extinktion
ε'	Dielektrizitätskonstante

ε''	dielektrischer Verlust
$\varepsilon(\omega)$	dielektrische Funktion des Partikelmaterials
$\varepsilon_m(\omega)$	dielektrische Funktion des Umgebungsmediums
λ_{Abs}	Absorptionswellenlänge
λ_{EM}	Emissionswellenlänge
λ_{EX}	Anregungswellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
ρ	Dichte
σ_{ext}	Extinktionsquerschnitt
τ	Fluoreszenzlebensdauer
$\phi^{\text{int, ext}}$	interne bzw. externe Quantenausbeute
$\phi_{\text{dir, indir}}$	direkte bzw. indirekte Quantenausbeute
ϕ_{Ges}	Gesamtquantenausbeute

Kapitel 12

Anhang

Herleitung der FERMI-Energie und λ -Wellenlänge ^[330]

Gemäß dem DRUDE-Modell^[331] bewegen sich die Elektronen in einem Metall wie ein Gas zwischen den Ionenrümpfen. Dabei werden mögliche Wechselwirkungen zwischen Elektronen sowie jene mit Ionen vernachlässigt (Born-Oppenheimer-Näherung). Das Elektronengas in einem Metall lässt sich gut über das Modell eines Teilchens in einem dreidimensionalen Potentialtopf beschreiben.

Zunächst wird von einem 1-dimensionalen Fall ausgegangen. Die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung im eindimensionalen Potentialtopf ergibt die erlaubten Energiewerte $E_n = n^2 \cdot E_1$. Mit der Grundzustandsenergie E_1 ergibt sich Gleichung 12.1, welche die kinetische Energie E_{kin} eines Elektrons am absoluten Nullpunkt beschreibt. Dabei entspricht m_e der Masse des Elektrons und L der Länge des Potentialtopfes. n_i^2 repräsentiert die Quantenzahlen für die Raumrichtungen x , y , z . Der Zustand des Systems in dem sich das Elektron befindet und dementsprechend seine Energie können auch unter Zuhilfenahme des Wellenvektors k_i beschrieben werden.

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e} \quad 12.1$$

$$E_F = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left(\frac{N}{2}\right)^2 = \frac{h^2}{32m_e} \left(\frac{N}{L}\right)^2 \quad 12.2$$

Nach dem PAULI-Prinzip können in jedem erlaubten Zustand jeweils 2 Elektronen existieren, sodass N Elektronen $N/2$ Zustände besetzen. Die Energie des höchst besetzten Zustandes $E_{N/2}$ am absoluten Nullpunkt entspricht dann der FERMI-Energie E_F . Gleichung 12.2 zeigt, dass die FERMI-Energie eine Funktion der Elektronenanzahl pro Längeneinheit ist. Werden die Betrachtungen schlussendlich auf den dreidimensionalen Fall, einen metallischen Körper, erweitert, werden die elektronischen Zustände aufgrund der Radialverteilung der

Elektronendichte als Kugel mit dem Radius k_i betrachtet. Jeder mögliche Zustand in dem sogenannten k -Raum kann folglich über einen Wellenvektor beschrieben werden (12.3) und besitzt eine definierte Energie (12.1)

$$k = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad 12.3$$

Die Anzahl der Elektronen N in einer betrachteten Kugel bzw. in einem Metall berechnet sich über die doppelte Anzahl des betrachteten Volumens dividiert durch das Volumen eines Zustandes im k -Raum.

$$N(k) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{L^3 k^3}{3\pi^2} \quad 12.4$$

Wird die Elektronendichte N/L^3 über das Symbol N_E eingeführt, so ergibt sich für die FERMI-Energie im dreidimensionalen Raum:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 N_E)^{\frac{2}{3}} \quad 12.5$$

Für Gold ergeben sich Elektronendichte, E_F , k_F und λ_F dementsprechend zu:

<p><i>Elektronendichte</i></p> $N_E = \frac{\rho \cdot N_A}{M}$ $= \frac{19.3 \frac{g}{cm^3} \cdot 6.02 \times 10^{23} mol^{-1}}{196.97 \frac{g}{mol}}$ $= 5.90 \times 10^{28} m^{-3}$	<p><i>Wellenvektor</i></p> $k_F = (3\pi^2 N_E)^{\frac{1}{3}}$ $= 1.2 \times 10^{-8} cm^{-1}$
<p><i>Fermienergie</i></p> $E_F = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} \left(\frac{N}{2}\right)^2$ $E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 N_E)^{\frac{2}{3}}$ $= \frac{(1.05 \times 10^{-34} Js)^2}{2 \cdot 9.1 \times 10^{-31} kg} (3\pi^2 \cdot 5.90 \times 10^{28} m^{-3})^{\frac{2}{3}}$ $= 8.847 \times 10^{-19} J = 5.52 eV$	<p><i>Fermiwellenlänge</i></p> $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$ $= 5.23 \times 10^{-8} cm = 0.523 nm$

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, 07.08.2014

Cora Helmbrecht

Danksagung

Jetzt, nachdem die Unizeit zu Ende geht, weiß ich, dass eine Promotion geprägt ist von Höhen und Tiefen, aber jeder Gipfel und jedes Tal seinen Sinn hat. In dieser Zeit habe ich Wissen gesammelt und weitergegeben, ich wurde gefordert und bin an Herausforderungen gewachsen. Ich habe mich fachlich und persönlich weiter entwickelt und möchte den Menschen danken, die mich begleitet, bestärkt, gefördert und gefordert haben.

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die Möglichkeit meine Forschung, die ich in der Diplomarbeit begonnen habe, mit großem Freiraum fortzuführen. Ich danke ihm für das große Interesse an diesem Thema und sein stetes Vertrauen darin, dass wir Licht ins Dunkel bringen. Für die Übernahme des Zweitgutachtens geht mein ausdrücklicher Dank an Herrn Prof. Dr. C. Ganter.

Herrn Dr. Dirk Lützenkirchen–Hecht, Herrn Ralph Wagner und Stefan Balk danke ich für die immense Hilfe bei den Messungen am DELTA, die Motivation und die persönlichen Momente. Amanda Derschang, Ruth Hermann, Viktor Kitschkin, Sebastian Mai und Fabian Severin danke ich für ihre Hilfe im Labor und ihre Ideen.

Herrn Dieter Dethmann, Frau Eleonore Hammes, Herrn Dr. Wolfgang Poll, Frau Katarzyna Skierkowska danke ich für die diversen Messungen, die kleinen, aber unabdingbaren Hilfen im Alltag und insbesondere die Gespräche zwischendurch. Herrn Peter Roloff danke ich für seine stets offene Tür. Seine Hilfsbereitschaft zu jeder Zeit war für mich nie selbstverständlich. Herrn Dr. Guido J. Reiß möchte ich für seine Diskussionsbereitschaft und seine unvergleichliche, tägliche Erheiterung danken. Frau Athina Stefanidou möchte ich als gute Seele des Arbeitskreises nicht vergessen – Danke für die kleinen Gespräche, die Hilfe bei den organisatorischen Dingen und die schönen Feierlichkeiten.

Ich danke meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen und weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre Hilfe und ihre Hinweise; ich danke ihnen für ganz individuelle, persönliche Dinge, die, auch wenn ich sie nicht alle niederschreiben kann, für mich wichtig waren und sind. Ich hoffe jeder für sich weiß, was ich sagen will. Ich danke Dr. Peter Barthen, Dr. Bozena Bittner, Dr. Bernd Bredenhagen, Dr. Christoph Breitenstein, Daniel Buhl, Dr. Maciej Bujak, Prof. Dr. Maik Finze, Dr.

Georgi Genchev, Dr. Karsten Koppe, Dr. Andreas Kühne, Dr. Michaela Meyer, Dr. Nne Meyer, Dr. Christos Nikolaou, Sven Parizek, Stephan Prömper, Dr. Melanie Seidemann, Sascha Schloots, Dr. Jan Sprenger, Jan und Martin van Megen, Dr. Vivian Verheyen, Julia Volk, Simon Vornholt und Prof. Dr. Myroslav Vysotsky. Mein ganz besonderer Dank geht an Dr. Alexander Jablonka für das kritische Korrekturlesen meiner Arbeit und – einfach seine Art.

Mein Büro war in der Uni immer mein Rückzugsort; das lag nicht zuletzt an Lukas Belter, Hülya Gün und Dr. Alexander Himmelspach. Euch möchte ich besonders danken für die vielen lustigen Stunden, die ernstesten Gespräche und dafür euch kennen gelernt zu haben. Dr. Vural Bilir gilt mein Dank für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft, seine aufmunternden Worte und für seine Freundschaft, die in der Zeit gewachsen ist.

Meinen Freunden – ob nah, ob fern – will ich dafür danken, dass sie mich begleitet haben. Danke, dass es euch gibt!

„Manchmal erscheint alles Grau in Grau, doch irgendwann bricht die Sonne durch“ – mit diesem Spruch danke ich meiner Familie, insbesondere meiner Mama, für das Vertrauen in mich, ihren Rückhalt und ihre Liebe. Auch meine kleine Ersatzfamilie um Rita und Jochen möchte ich nicht vergessen – Danke, dass ich jederzeit bei euch mit offenen Armen empfangen werde.

Wenn ich sonst auch ein Mensch bin, der mehr Worte verwendet, so fehlen sie mir doch um das auszudrücken, was ich den zwei wichtigsten Personen sagen möchte, die in den letzten Jahren tagtäglich an meiner Seite waren...

Meiner besten Freundin Verena will ich danken für ihre unverbesserliche Freundschaft, ihre Zeit und ihr Wesen – mit den Worten: *Einen brauchst du.*

Marco, ich danke dir für alles, ich danke dir für dich.