

**Explorative Untersuchungen zur
Mikrowellenzerkleinerung ligandgestützter
Nanopartikel von Münz- und Platinmetallen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Nadine Hannig
aus Lennestadt

Düsseldorf, Oktober 2022

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II
Material- und Strukturforschung
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Walter Frank
2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 07.12.2022

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Februar 2018 bis September 2022 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II für Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Ich danke Professor Frank für das interessante Thema, seine ständige Hilfsbereitschaft und den Freiraum diese Arbeit zu gestalten.

Gold: nichtmagnetisches und doch anziehendstes aller Metalle.

(Ron Kritzfeld)

Inhaltsverzeichnis

1. Theorie und Einführung.....	1
1.1. Nanowissenschaften.....	1
1.1.1. Geschichte.....	1
1.1.2. Begriffe und Grundlagen.....	2
1.2. Welt der Nanoteilchen mit Münz- und Platinmetallen.....	6
1.3. Syntheseroute.....	8
1.3.1. Mikrowellenstrahlung.....	9
1.4. Fluoreszenzspektroskopie.....	10
1.4.1. Fluoreszenzlebensdauer.....	13
1.5. Atomabsorptionsspektroskopie.....	17
1.6. Infrarot-Spektroskopie.....	17
1.6.1. Ferninfrarot-Spektroskopie.....	20
1.7. Quantenchemische Berechnungen.....	21
2. Motivation und Zielsetzung.....	23
3. Eigene Ergebnisse und Diskussion.....	25
3.1. Untersuchungen an Metallnanopartikeln.....	25
3.1.1. UV/Vis-spektroskopische Analyse von Metallnanopartikeln.....	27
3.1.2. Elementaranalyse von Metallnanopartikeln.....	33
3.2. Untersuchungen an Mikrowellenlösungen.....	36
3.2.1. Fluoreszenzspektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen.....	37
3.2.2. Fluoreszenzlebensdauer von Mikrowellenlösungen.....	49
3.3. Bimetallische Nanopartikel und Mikrowellenlösungen.....	55

3.3.1.	Gold-Silber-Nanopartikel und -Mikrowellenlösungen	56
3.3.2.	Weitere bimetallische Nanopartikel und Mikrowellenlösungen.....	65
3.4.	Atomabsorptionsspektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen.....	74
3.4.1.	Analyse von monometallischen Mikrowellenlösungen.....	74
3.4.2.	Analyse von bimetallischen Mikrowellenlösungen	76
3.4.3.	Versuche zur Konzentrationserhöhung	77
3.5.	Ramanspektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen.....	81
3.6.	IR-spektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen	86
3.6.1.	Oxidationsversuche.....	91
3.6.2.	FIR-spektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen.....	95
4.	Zusammenfassung und Ausblick	105
5.	Summary	108
6.	Experimenteller Teil.....	110
6.1.	Versuchsvorschriften	110
6.1.1.	Herstellung der toluolischen Metallsalz-Stammlösungen.....	110
6.1.2.	Herstellung ligandenstabilisierter Nanopartikel.....	112
6.1.3.	Herstellung der Mikrowellenlösungen	113
6.1.4.	Herstellung der Referenzproben.....	114
6.1.5.	Herstellung bimetallischer Nanopartikel	115
6.1.6.	Versuche zur Konzentrationserhöhung der Mikrowellenlösungen.....	116
6.2.	Verwendete Chemikalien und Geräte	117
6.3.	Analyseverfahren.....	118
6.3.1.	Fluoreszenzspektroskopie.....	118

6.3.2.	UV/Vis-Spektroskopie.....	123
6.3.3.	IR- und Ramanspektroskopie.....	123
6.3.4.	Atomabsorptionsspektroskopie.....	123
6.3.5.	Elementaranalyse.....	124
6.3.6.	Quantenchemische Berechnungen.....	124
6.3.7.	Weitere Analysemöglichkeiten.....	124
7.	Abbildungsverzeichnis.....	126
8.	Tabellenverzeichnis.....	133
10.	Abkürzungsverzeichnis.....	137
11.	Literaturverzeichnis.....	139
12.	Anhang.....	152

1. Theorie und Einführung

1.1. Nanowissenschaften

1.1.1. Geschichte

Nanomaterialien werden schon seit der Antike verwendet, noch bevor überhaupt bekannt war, um was für eine Spezies es sich dabei handelt^[1-3]. Als erste Beschreibung in der wissenschaftlichen Literatur gilt der *Cassius'sche Goldpurpur* 1685^[4], wobei auch schon vor *Cassius* Methoden zur Herstellung von mit Gold gefärbtem Rubinglas bekannt waren. In diesen frühen Veröffentlichungen^[4-7] wird Gold(III)-chlorid mit Zinn(II)-chlorid in wässriger Lösung umgesetzt und es entsteht kolloidales Gold auf Zinnoxid als Trägermaterial in Form der bekannten tiefroten Lösung. Namentlich erwähnt werden kolloidale Goldlösungen erstmals 1857 von *Faraday*^[8]. Er beschreibt in diesem Zuge auch die verschiedenen Eigenschaften von makroskopischem Gold und solchem im Nanometermaßstab. 1908 wird erstmals der Zusammenhang zwischen Gestalt und Farbigkeit der Gold-Nanopartikel festgestellt^[9-10]. Mit diesen Untersuchungen von *Mie* wurde zusammen mit dem zuvor in den 1890er Jahren von *Lorenz* veröffentlichten Werk^[11-12] auch die Grundlage für das Verständnis von Streuung elektromagnetischer Wellen an Teilchen gelegt^[13]. Während der *Tyndall*-Effekt an kolloidalen Lösungen bereits 1863^[14] beschrieben wurde, folgte die *Rayleigh*-Streuung erst 1899^[15]. Seitdem stehen neue Erkenntnisse immer im Zusammenhang mit dem Fortschritt der zur Verfügung stehenden Analysemethoden.

1926 erhielt *Zsigmondy* den Nobelpreis für „die Aufklärung der heterogenen Natur kolloidaler Lösungen sowie für die dabei angewandten Methoden, die grundlegend für die moderne Kolloidchemie sind“. Er entwickelte 1912 das Immersions-Ultramikroskop, mit dem man Teilchen im Nanometermaßstab sichtbar machen konnte^[16-17]. Die Synthese von kolloidal stabilisierten Goldnanopartikeln (AuNP) wurde besonders in den 1950er Jahren von *Turkevich* et al. genauer untersucht. Dafür wurde die in den 1930er Jahren von *Knoll* und *Ruska* entwickelte Transelektronenmikroskopie genutzt, für die *Ruska* 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde. *Turkevich* et al. untersuchten verschiedenste Reduktionsmittel, die gleichzeitig als Stabilisatoren der kolloidalen

Lösungen dienen und konnten so Teilchengrößen von 2-150 nm herstellen und nachweisen^[18-19]. Später untersuchten *Turkevich* et al. nicht nur kolloidale Lösungen von Gold, sondern auch anders- bzw. gemischtmetallische Proben^[20-22]. 1994 entwickelten *Brust* und *Schiffrin* eine Synthese in einem flüssigen Zweiphasensystem für AuNP^[23]. Da diese Synthese in der vorliegenden Arbeit Verwendung findet, wird in Kapitel 1.3 genauer darauf eingegangen. Zunächst sollen im Folgenden die verwendeten Begrifflichkeiten näher erläutert werden.

1.1.2. Begriffe und Grundlagen

Nanowissenschaften beschäftigen sich mit Materialien, die in wenigstens einer Dimension eine Längenabmessung im Nanometerbereich, also 10^{-7} bis 10^{-9} m, aufweisen. Dabei unterscheiden sich die Eigenschaften von Materialien im Nanometermaßstab deutlich von denen ihrer makroskopischen Vertreter. Das ist vor allem über das veränderte Oberflächen- zu Volumenatomverhältnis zu erklären. Während makroskopische Materialien fast ausschließlich über Volumenatome verfügen, nimmt der Anteil der Oberflächenatome bei nanoskopischen Materialien zu. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

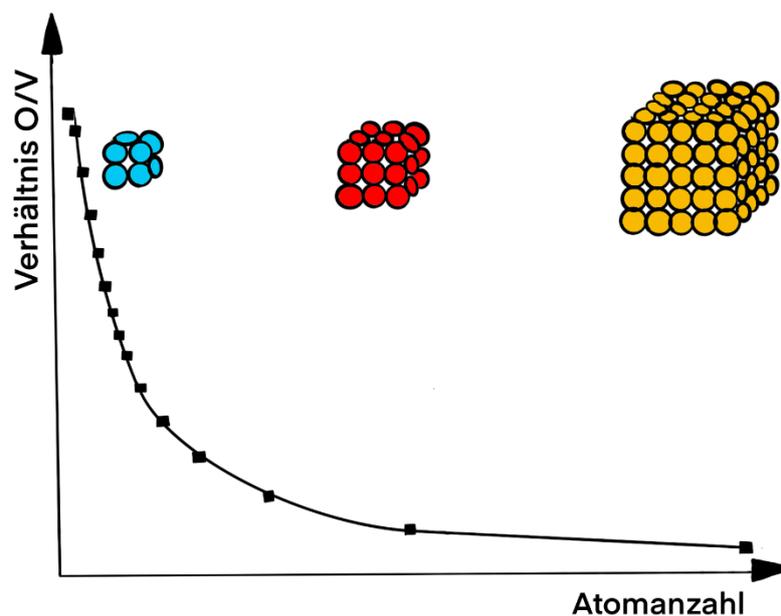


Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Oberflächen-/Volumenatomen zur gesamten Atomanzahl

Theorie und Einführung

Die Oberflächenatome verfügen dabei über eine andere Umgebung, sodass die Gesamtreaktivität verändert ist. Aber auch die veränderte Gesamtgröße der Teilchen spielt eine Rolle, da die Oberflächenatome je nach Lage auf der Ecke oder Kante anders reagieren. Zudem treten die oben erwähnten Streueffekte nur bei Teilchen auf, die in der Größenordnung der anregenden elektromagnetischen Strahlung liegen.

Eines der bekanntesten Phänomene für AuNP ist die Plasmonenresonanz. Sie ist dafür verantwortlich, dass die kolloidalen Lösungen dieser Partikel ihre charakteristische rote Farbe erhalten. Dieser Effekt kann durch die Verschiebung der Elektronen im Metall relativ zu den Atomrümpfen in Analogie zu einem idealen Gas erklärt werden^[24].

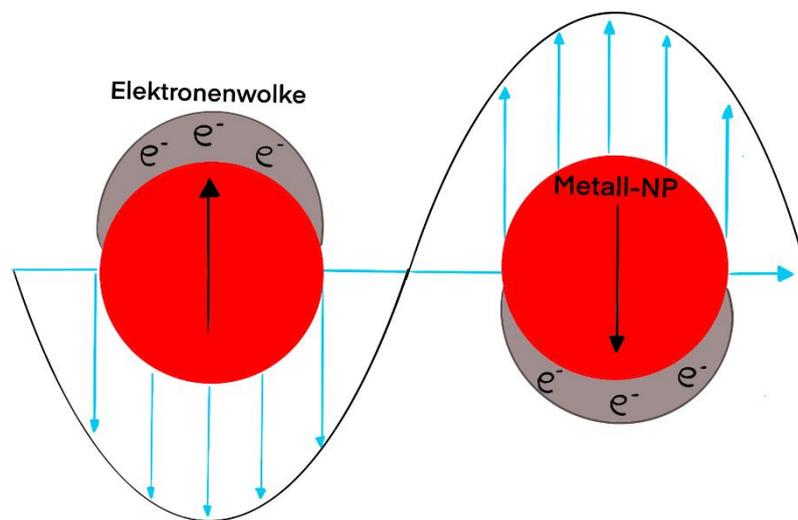


Abbildung 1.2: Entstehung der Oszillation der Plasmonenresonanz

Wenn dieses Elektronengas angeregt wird, z.B. durch Licht, entstehen Schwingungen (s. Abbildung 1.2). Die dabei ausgesandten Energiequanten werden als Plasmonen bezeichnet^[25-26]. Dabei können Volumenplasmonen bei Schwingungen in Ausbreitungsrichtung (longitudinal) und Plasmonen an der Oberfläche (transversal) erzeugt werden. Die Farbigkeit ändert sich damit je nach Größe und auch Form der NP (s. Abbildung 1.3).

Theorie und Einführung

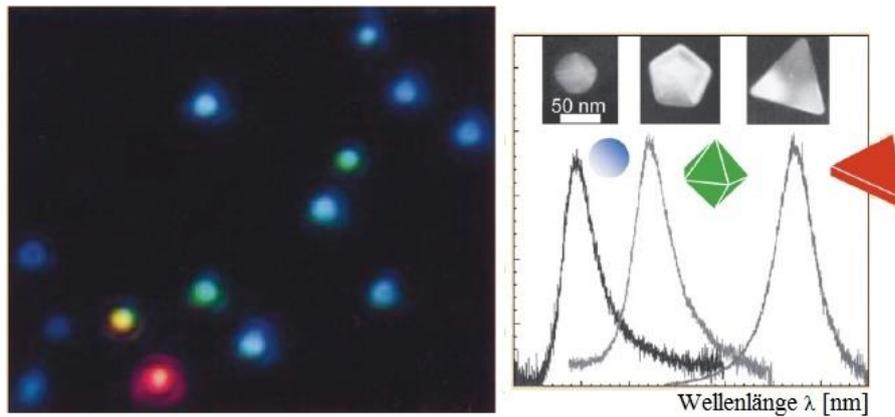


Abbildung 1.3: Links: Dunkelfeld-Mikroskopie-Aufnahme von Silbernanopartikeln (AgNP) und rechts: gemessene Extinktion der AgNP im Vergleich zu ihren TEM-Aufnahmen^[25, 27]

Die Intensität der Absorptionsbande der beobachteten Plasmonenresonanz nimmt mit sinkender Größe ab, bis ein Partikeldurchmesser von 1.7 nm erreicht wird. Dies ist die für AuNP berechnete Quantisierungsgrenze^[28]. Unterhalb dieses Durchmessers wird völlig anderes Verhalten beobachtet. Diese Teilchen werden als Nanocluster (NC) bezeichnet und schlagen die Brücke zwischen Molekülen und kondensierter Materie. Um diesen Vorgang näher zu untersuchen, muss die Zustandsdichte des Systems betrachtet werden.

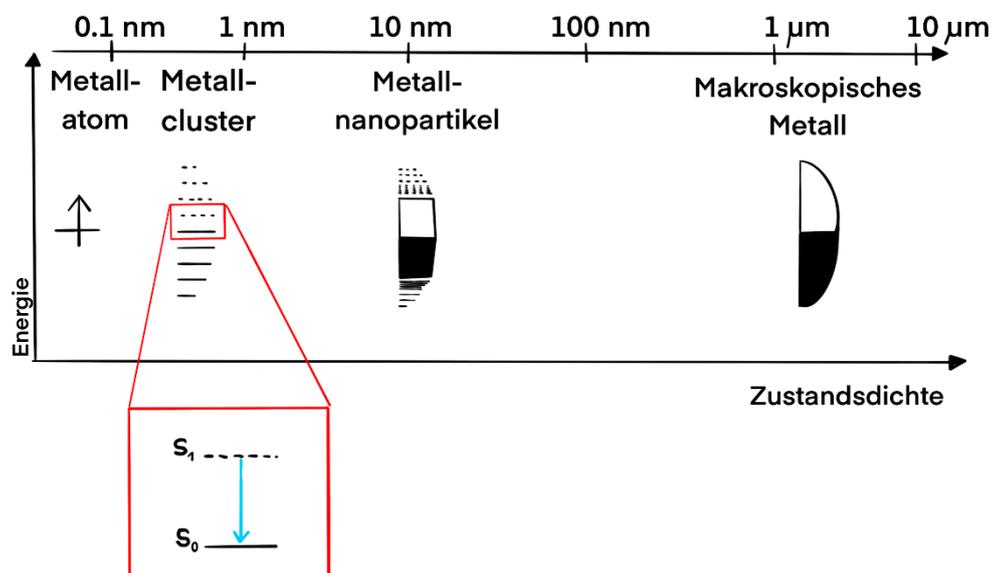


Abbildung 1.4: Vergleich der Zustandsdichte mit dem Partikeldurchmesser

In Abbildung 1.4 sind die zwei hinreichend bekannten Grenzformen eines Metalls links als Atom und rechts als makroskopischer Festkörper dargestellt. Das einzelne Atom

Theorie und Einführung

verfügt lediglich über einen Zustand, während sich im makroskopischen Festkörper bei Metallen durch die hohe Zustandsdichte ein Valenz- und ein Leitungsband ausbilden. Wenn nun der Partikeldurchmesser von rechts aus verkleinert wird, nimmt die Zustandsdichte ab, da die Aufenthaltsmöglichkeiten für Elektronen eingeschränkt werden. Es bilden sich diskrete Energieniveaus ausgehend von der *Fermi*-Energie E_F aus. Dabei spielt auch die Form der Teilchen eine Rolle. In Abbildung 1.5 ist dargestellt, wie sich die Zustandsdichte verhält, wenn die Beweglichkeit der Elektronen in einer oder mehreren Dimensionen eingeschränkt wird.

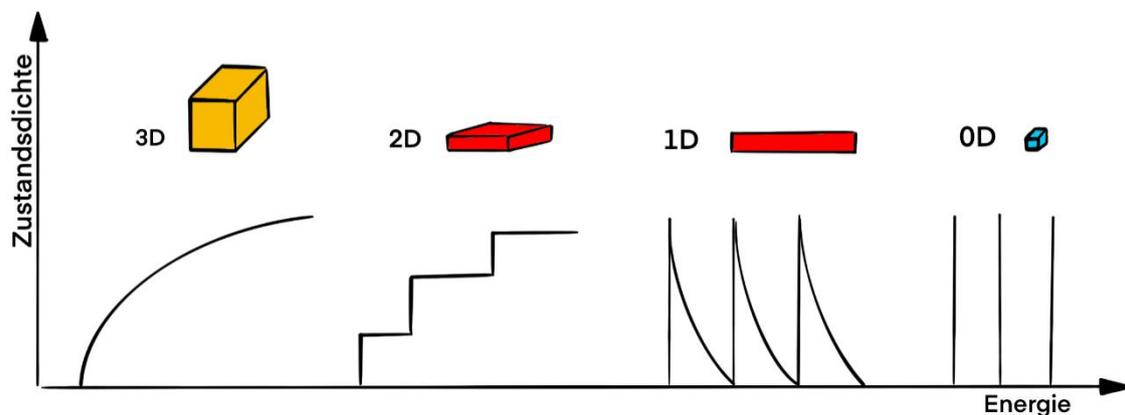


Abbildung 1.5: Veränderung der Zustandsdichte bei Einschränkung der Beweglichkeit der Elektronen in mehreren Dimensionen

Bei noch weiterer Verkleinerung hin zu den NC werden einzelne, quantisierte Zustände erreicht, die Emissionsverhalten ermöglichen. Während die NP die oben beschriebene Plasmonenresonanz aufweisen, zeigen die NC Fluoreszenzemission. Fluoreszenz ist ebenso wie die Phosphoreszenz ein Lumineszenzphänomen und 1845 erstmals in der Literatur erwähnt worden^[29]. *Stokes* veröffentlichte 1852 erstmals ein Werk zum Zusammenhang von Lichtabsorption und resultierender Emission^[30]. Fluoreszenz beschreibt den Vorgang, wenn Valenzelektronen vom Grundzustand S_0 in einen anderen Singulettzustand $S_{1/2}$ angeregt werden. Vom S_1 -Zustand ist strahlungslose Schwingungsrelaxation (*internal conversion*) oder ein Übergang in einen Triplett-Zustand (*intersystem crossing*) möglich. Fluoreszenz entsteht dann, wenn keiner der beiden Prozesse aufgrund von Symmetrie oder Energiedifferenz erfolgt. Diese Prozesse sind im *Jabłoński*-Diagramm in Abbildung 1.6 dargestellt^[31].

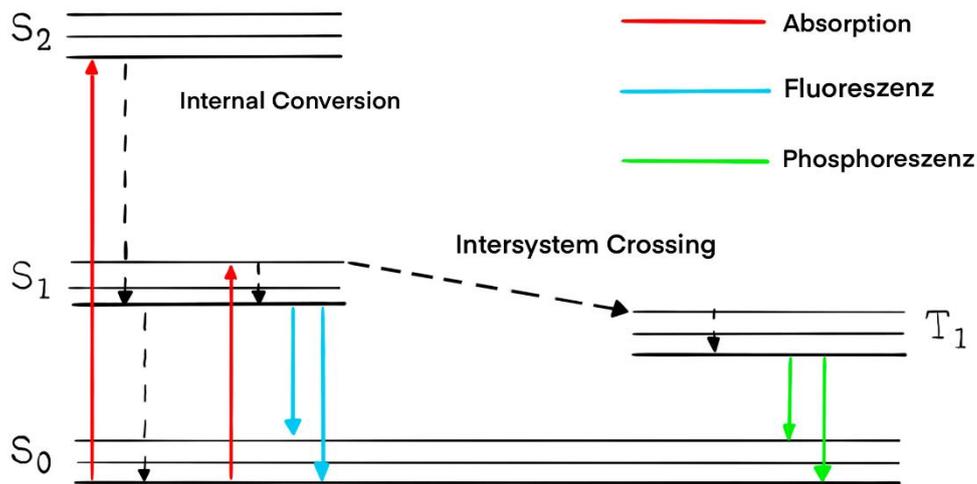


Abbildung 1.6: *Jablonski*-Diagramm mit Zustandsübergängen: Absorption (rot); Fluoreszenz (blau); Phosphoreszenz (grün) und strahlungslos (gestrichelt)

Neben diesen optischen Eigenschaften zeigen NP und NC noch eine Vielzahl weiterer Eigenschaften. Ein Überblick über diese und die verschiedenen Spezies soll im folgenden Kapitel 1.2 gegeben werden.

1.2. Welt der Nanoteilchen mit Münz- und Platinmetallen

Gold

Da die Klasse der Nanoteilchen mit Gold entdeckt wurde, ist es wenig überraschend, dass diese am besten untersucht sind. Eine Suche nach Fachliteratur zu AuNP liefert ca. 1.5 Millionen Treffer¹, was verdeutlicht, wie breit dieses Feld aufgestellt ist. Darunter sind Untersuchungen zur grundlegenden Charakterisierung von AuNP^[32-36], aber auch zu ihren Anwendungen in Katalyse^[34, 37] oder dem medizinischen Bereich. Dort werden die NP zur Krebstherapie^[38-40], als Biosensoren^[41] und aktuell auch zum Nachweis von COVID-19-Antikörpern^[42-43] verwendet. Die kleineren Vertreter, die AuNC, werden auch in der aktuellen Forschung vielseitig untersucht^[44-50]. Immer wichtiger wird dabei auch eine einfach zugängliche Synthese^[51-52]. Darauf wird im folgenden Kapitel 1.3 näher eingegangen. Zunächst soll aber der Fokus auf der Verwendung anderer Metalle liegen.

¹ Suche nach „Gold Nanoparticle“ bei Google Scholar (<https://scholar.google.de/>) am 14.09.2022

Theorie und Einführung

So verbreitet die Untersuchungen zu AuNP und AuNC auch sind, stehen andere Metalle längst nicht so sehr im Fokus.

Silber und Kupfer

Zu den beiden weiteren Vertretern der 11. Gruppe gibt es auch einige Untersuchungen in der Literatur. Silbernanopartikel (AgNP) sind im Alltag vor allem in antimikrobiell beschichteten Fasern gegenwärtig^[53], werden aber auch auf ihre optischen Eigenschaften untersucht^[54], ebenso wie die kleinen Silbernanocluster (AgNC)^[55-58]. Kupfernanocluster (CuNC) werden oft für medizinische Anwendungen als Biosensoren verwendet^[59-61]. Da für die CuNC häufig proteinbasierte Stabilisierung genutzt wird, können diese zum Teil auch *in vivo* eingesetzt werden^[62-63].

Palladium und Platin

Die Edelmetalle der 10. Gruppe sind bei den Nanoteilchen wenig im Fokus für monometallische Nanoteilchen, es gibt jedoch teils sehr hochwertige Publikationen^[64-68].

Rhodium, Iridium und Bismut

Zu Nanoteilchen dieser Metalle lassen sich in der neueren Literatur nur noch vereinzelte Beispiele finden^[69-71]. Besonders auffällig ist der fehlende Vergleich zwischen den Metallen. Vergleichende Untersuchungen zu Nanoteilchen, die mit derselben Methode hergestellt werden, gibt es in der Literatur nur wenige^[66, 69, 72-73]. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit ein breiter Vergleich angestrebt werden.

Bimetallische Nanoteilchen

Bei der Suche in der Fachliteratur stößt man immer wieder auf bimetallische Nanoteilchen, die sich häufig durch Synergieeffekte^[74-79] auszeichnen. Aus der Kombination von zwei (oder mehr) Metallen entstehen verbesserte oder neue Eigenschaften der Nanoteilchen. Dabei wird meist zwischen dem sogenannten Doping^[80-82], also Zusetzen kleinster Mengen, oder der Verwendung gleicher Mengen an Metall^[83-86] unterschieden. Insgesamt können bimetallische NP bzw. NC verschiedenförmig ausgebildet sein^[87]. Ein Überblick ist in Abbildung 1.7 dargestellt.

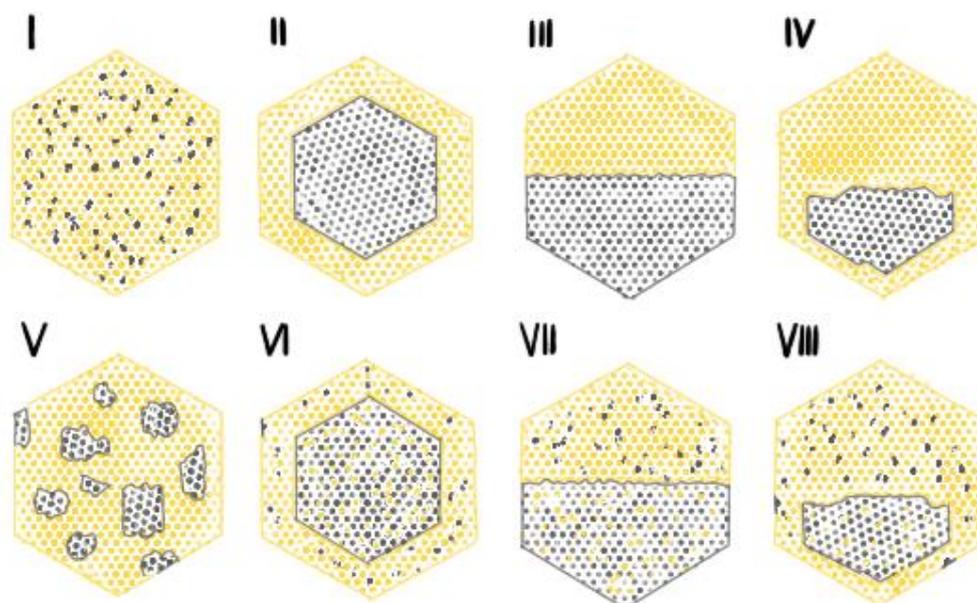


Abbildung 1.7: Mögliche Anordnungen der Metalle innerhalb bimetallischer NP

Die Ausbildungsformen I-III sind die reinen Grenzformen, IV-VIII sind Mischformen davon. Die statistische Verteilung in Form I ist die häufigste und entsteht meist, wenn die zwei Metalle in der Synthese gemischt werden. Form II beschreibt *core-shell*-NP. Hier wird für die Synthese meist ein Metall zuerst verwendet und das zweite nachträglich hinzugefügt. Für die Janusform III müssen gesonderte Synthesebedingungen erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Metalle vor der Reduktion gemischt. Daher werden statistische NP der Form I erwartet.

1.3. Syntheseroute

Um NP zu erhalten, gibt es viele Synthesewege. Seit den Untersuchungen von *Turkevich et al.* (s. Kapitel 1.1.1) wurden die Reaktionsparameter, wie Reduktionsmittel, stabilisierende Liganden und die Synthesebedingungen, vielfach variiert. Zur Stabilisierung haben sich Phosphane und Thiole, aber auch polymere Verbindungen weitgehend durchgesetzt. Einzig das Lösungsmittel konnte lange nicht verändert werden und beschränkte sich auf wässrige Medien. Die Synthese der NP in einem flüssigen Zweiphasensystem von *Brust und Schiffrin* 1994 gilt somit als einer der Meilensteine in der Chemie der NP^[88]. Nicht nur die veränderten Lösungsmittel und damit die Möglichkeit der Verwendung von unpolaren Liganden waren ein Fortschritt, sondern es konnten auch sehr präzise Partikel mit einer engen Größenverteilung hergestellt werden. Außerdem ist

Theorie und Einführung

diese Synthese gut dazu geeignet NP in größerem Maßstab herzustellen, die anschließend gut handhabbar sind. Die Synthese^[23] wurde damals mit AuCl_4^- in wässriger Lösung begonnen, das mit dem Phasentransferkatalysator Tetraoctylammoniumbromid in Toluol überführt wurde. Anschließend fand eine Reduktion mit Natriumtetrahydridoborat in Gegenwart von Dodecanthiol statt. Nach mehrmaligem Waschen mit Ethanol und Trocknen wurde ein Produkt erhalten, das elementaranalytisch bestimmt 75 % Gold und 25 % Ligand enthält. Die erhaltenen Partikel hatten einen Durchmesser von 1-3 nm und zeigten in IR-Spektren lediglich Signale des Dodecanthiols. Der genaue Mechanismus der Reaktion war anfangs noch nicht bekannt und wurde vielfach untersucht^[89-91]. Das Ergebnis ist, dass bereits bei Thiol-Zugabe Au(III) zu Au(I) reduziert wird und die weitere Reduktion zu Au(0) in Mizellen des Thiols durch das Tetrahydridoborat erfolgt. Die Synthese wurde auf viele weitere Metalle^[36, 92] sowie auch auf bimetallische NP^[93] übertragen.

Um zu NC zu gelangen, gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Wege: *top-down* und *bottom-up*. NC können bei der *bottom-up*-Methode über Selbstassemblierung gewonnen werden. Meist werden hier Gold-Salze reduziert und durch überschüssigen Ligand die finale Größe der Teilchen bestimmt. Hier in dieser Arbeit soll der *top-down*-Weg untersucht werden, indem die *Brust-Schiffrin*-NP mittels Mikrowellenstrahlung (MW-Strahlung) zerkleinert werden.

1.3.1. Mikrowellenstrahlung

Jin konnte 2004 durch klassisches Erhitzen zum Rückfluss AuNP zu Au_3NC zerkleinern^[94]. Anhand dessen wurde im Arbeitskreis von Professor *Frank* von 2006-2014 eine Synthesemethode entwickelt, die für die Zerkleinerung MW-Strahlung verwendet^[95-96].

MW-Strahlung wird in der chemischen Synthese, nicht nur für NC, vielfach eingesetzt und zeichnet sich durch kürzere Reaktionszeiten, weniger Energieaufwand und verbesserte Materialeigenschaften im Vergleich zum klassischen Heizen aus. MW-Strahlung kann die Temperatur schneller im gesamten zu erhitzenden Volumen erhöhen, da es von Konvektionsströmen und thermischer Leitfähigkeit der einzelnen Komponenten unabhängig ist^[97]. Heizen durch MW-Strahlung wird durch zwei Effekte ermöglicht: Ionenleitung und dipolare Polarisation. Die Ionenleitung ist vor allem für ionische

Flüssigkeiten relevant. Dabei kollidieren die Ionen in der Lösung durch Oszillation miteinander und erzeugen Wärme durch die Bewegung. Der für organische Lösungsmittel relevantere Effekt ist die dipolare Polarisierung. Hier richten sich die Dipole in einer Lösung in Richtung des angelegten elektrischen Feldes aus. Da bei MW-Bestrahlung das Feld oszilliert, findet permanente Umorientierung der Dipole statt. Dabei wird Wärme durch Reibung und dielektrischen Verlust frei, weshalb der Vorgang oft als dielektrisches Heizen bezeichnet wird. Gängige MW-Geräte verwenden für die Anregung eine Frequenz von 2.45 GHz. Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Wasser und Diglyme liegen mit Verlustfaktoren von $\tan \delta = 0.1$ und 0.3 bei Raumtemperatur im mittleren Effizienzbereich, wie gut MW-Strahlung adsorbiert und damit in Wärme umgewandelt werden kann^[98]. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist der Quotient aus ϵ'' geteilt durch ϵ' . ϵ'' ist dabei der dielektrische Verlust, der die Effizienz beschreibt, in der elektromagnetische Strahlung in Wärme umgewandelt wird und ϵ' ist die Dielektrizitätskonstante, die die Polarisierbarkeit der Moleküle im elektrischen Feld beschreibt.

1.4. Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz der Proben im Rahmen dieser Arbeit wird mittels Fluoreszenzspektroskopie^[99] untersucht. Es gibt hier zwei mögliche Messmodi: Gleichgewichts- oder *steady-state*-Spektren und zeitaufgelöste Messungen. Auf letztere soll im Unterkapitel 1.4.1 gesondert eingegangen werden. Bei den Gleichgewichtsspektren muss zudem zwischen Emissions- und Anregungsspektren unterschieden werden. Für Emissionsspektren wird die wellenlängenabhängige Emissionsintensität für eine feste Anregungswellenlänge gemessen und für Anregungsspektren umgekehrt. Der Wellenlängenabstand zwischen dem Emissions- und Anregungsmaximum wird als *Stokes-shift* bezeichnet. Nach der *Kasha-Regel*^[100] sind Emissionsspektren normalerweise unabhängig von der Anregungswellenlänge. Abweichungen werden dann beobachtet, wenn mehr als ein Prozess die Fluoreszenz bestimmt oder eine hohe optische Dichte der Probe eine nichtlineare Wechselwirkung bedingt. Bei Betrachtung des *Jabłoński*-Diagramms in Abbildung 1.6 stellt man außerdem fest, dass die Energie der Emission geringer sein sollte, als die des absorbierten Lichts, da vor Fluoreszenzemission meist strahlungslose Übergänge stattfinden. Demzufolge ist das Emissionswellenlicht längerwellig als die absorbierte Strahlung.

Theorie und Einführung

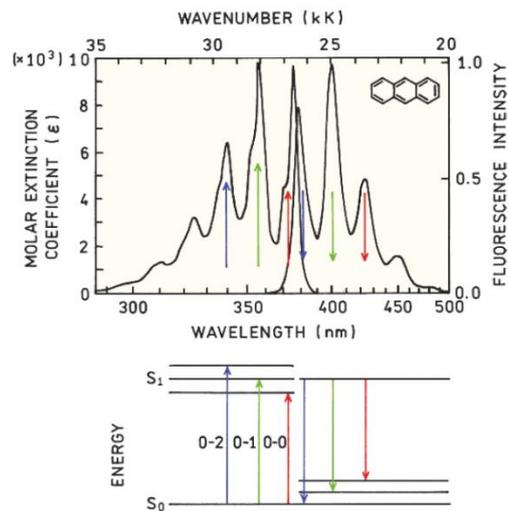


Abbildung 1.8: Darstellung der *mirror-image-rule* und dem *Franck-Condon*-Prinzip (oben: Anregungs- und Emissionsspektrum von Anthracen, unten: elektronische Übergänge zwischen Schwingungsenergieniveaus)^[99]

Abgesehen von der Intensität, sollten sich Emissions- und Anregungsspektren wie Bild und Spiegelbild (*mirror-image-rule*) verhalten, da dieselben symmetrischen Übergänge für Anregung und Emission verantwortlich sind (s. Abbildung 1.8). Das folgt auch aus dem *Franck-Condon*-Prinzip, da die Emission auf demselben Weg erfolgt, wie die Anregung. Der Elektronentransfer erfolgt nur vertikal und läuft schneller (ca. 10^{-15} s) ab, als eine Positionsänderung der Atomkerne (die Dauer einer Kernschwingungsperiode liegt bei ca. 10^{-13} s). Daher werden im Laufe dieser Arbeit Emissions- und Anregungsspektren gemessen und der *Stokes-shift* bestimmt. Eine schematische Darstellung eines Fluoreszenzspektrometers ist in Abbildung 1.9 dargestellt.

Theorie und Einführung

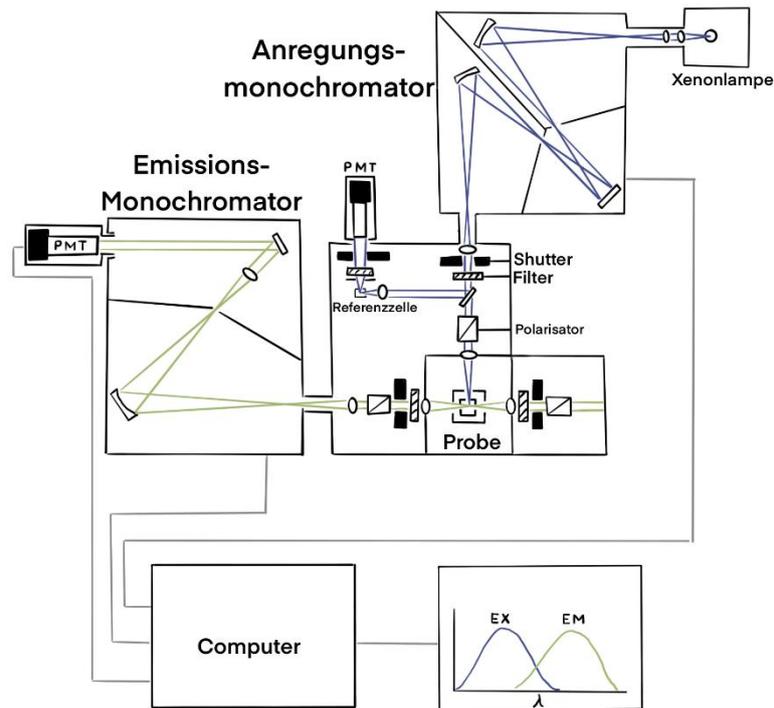


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Fluoreszenzspektrometers

In Lösung müssen außerdem noch *Rayleigh*- und *Raman*-Streuung berücksichtigt werden. Die *Raman*-Streuung ist dabei lösungsmittelspezifisch und ändert sich mit der Anregungswellenlänge. Bei sehr intensiv fluoreszierenden Proben kann die Ramanbande auch von der Fluoreszenz überdeckt werden. Die *Rayleigh*-Streuungsbande erscheint bei derselben Emissions- wie Anregungswellenlänge und wird in Fluoreszenzspektren üblicherweise nicht gezeigt. Bei kleinen Anregungswellenlängen kann bei der doppelten Emissionswellenlänge auch eine *Rayleigh*-Streuungsbande 2. Ordnung beobachtet werden (s. Abbildung 1.10).

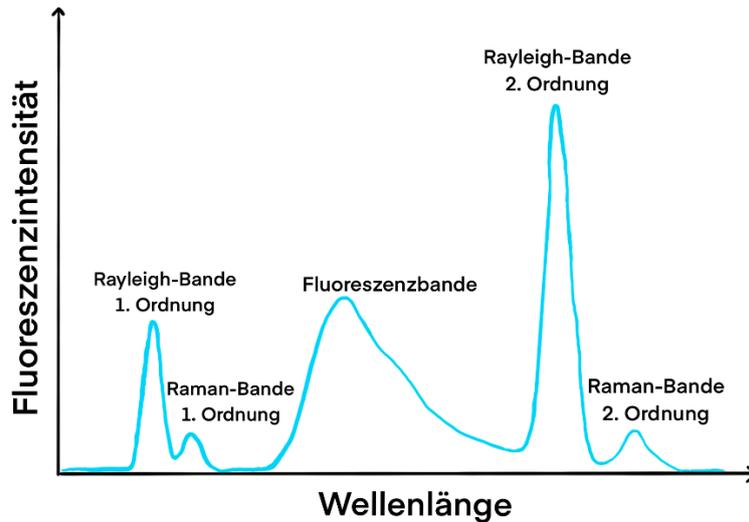


Abbildung 1.10: Exemplarische Darstellung eines Fluoreszenzemissionsspektrums

1.4.1. Fluoreszenzlebensdauer

Bei der Messung von zeitaufgelösten Spektren ist eine anspruchsvollere Instrumentierung nötig. Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten der Messung. Die eine Variante ist von der Phase, die andere vom Zeitbereich abhängig. In dieser Arbeit wird die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC - *time-correlated single photon counting*) verwendet. Dabei wird ein Anregungspuls eines Lasers ausgesendet, der deutlich kürzer ist, als die Lebensdauer des zu untersuchenden Signals und anschließend die Dauer des erhaltenen Signals detektiert. Dies geschieht mithilfe eines Photomultipliers, der einzelne Photonen registrieren kann. Wichtig dafür ist, dass die Intensität des anregenden Lichts so gewählt wird, dass für nur ca. 5 % aller Anregungen ein Signal detektiert wird, um wirklich einzelne Photonen zählen zu können. Wird dies nicht erreicht und mehrere Photonen treffen gleichzeitig ein, wird die Lebensdauer zu kürzeren Werten verfälscht. Die Zeit zwischen dem Anregungspuls und dem beobachteten Photon wird gemessen und in einem Histogramm gespeichert. Auf der x-Achse ist dabei die Zeitdifferenz aufgetragen und auf der y-Achse die Anzahl der Photonen, die in dieser Zeitdifferenz detektiert wurden. (s. Abbildung 1.11)

Theorie und Einführung

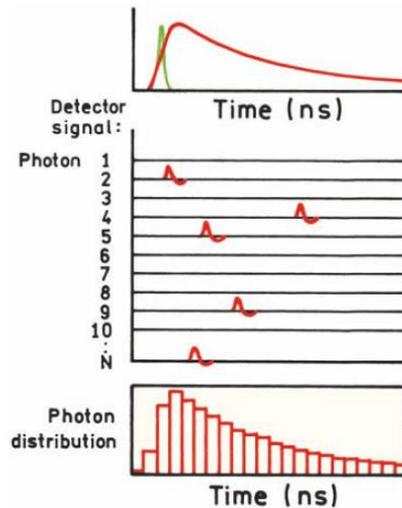


Abbildung 1.11: Das Prinzip des TCSPC - die Pulse im mittleren Feld entsprechen den präzisen Zeitpunkten der ausgesendeten Pulse^[99]

Die charakteristischen Zeitspannen von elektronischen Übergängen sind in Tabelle 1.1 dargestellt.

Tabelle 1.1: Charakteristische Zeitspannen von elektronischen Übergängen^[101]

Absorption	10^{-15} s	1 fs
Schwingungsrelaxation	$10^{-12} - 10^{-10}$ s	1-100 ps
Lebensdauer eines angeregten Singulett-Zustands (Fluoreszenz)	$10^{-10} - 10^{-7}$ s	0.1-100 ns
Lebensdauer eines angeregten Triplett-Zustands (Phosphoreszenz)	$10^{-6} - 10$ s	1 μ s – 10 s
<i>Intersystem crossing</i>	$10^{-10} - 10^{-8}$ s	
<i>Internal conversion</i>	$10^{-11} - 10^{-9}$ s	

Für Fluoreszenz wird also eine Lebensdauer im Bereich von einigen Nanosekunden erwartet. In der Literatur gibt es eine große Bandbreite von Lebensdauern, die alle NC zugeschrieben werden. Eine grobe Übersicht ausgewählter Literaturinformationen ist in Tabelle 1.2 dargestellt.

Theorie und Einführung

Tabelle 1.2: Übersicht über Literaturinformationen zu Lebensdauern von verschiedenen NC-Spezies

Lebensdauer	Spezies (ggf. Ligand/Lösemittel)	Quelle
35 ps	Ag ₈ NC	[57]
169 ps	AuNC (Polymer)	[102]
220 ps	AgNC	[103]
0.5 ns	AgNC (H ₂ O)	[55]
0.8 ns	AuNC	[104]
1 ns	AgNC (Carboxylat)	[105]
1.41 ns	AuNC (Protein)	[106]
1.63 ns	AgNC	[107]
1.74 ns	AuNC	[108]
1.78 ns	CuNC	[109]
2-3.4 ns	PtNC	[67]
2.2 ns	AgNC (DNA)	[110]
2.36 ns	CuNC (Protein)	[106]
2.4-6.7 ns	Au ₆₋₈ NC	[111]
2.86 ns	AgNC (DNA)	[112]
3.2 ns	AuNC	[113]
5.19 ns	AgNC	[114]
6.5 ns	CuNC (Lsozym)	[110]
7.5 ns	Au ₈ NC (Dendrimer)	[115]
8.3 ns	AuNC (Indol)	[51]
8.8 ns	PtNC (PAMAM)	[68]
14.2 ns	AuAgNC	[108]
21.6 ns	AuNC (DHLA)	[116]
22 ns	AuNC (Thiol, H ₂ O)	[117]
80 ns	AuNC (Anilin)	[51]
261 ns	AuNC	[108]

Theorie und Einführung

132.5 ns	AuNC (DHLA)	[116]
675.8 ns	AuNC (DHLA)	[116]
0.9 μs	AuBr(TPA)	[118]
1.15 μs	IrNC	[119]
1.5 μs	AuNC	[113]
1.5 μs	AuNC (Thiol, H ₂ O)	[117]
1.96 μs	CuNC (H ₂ O)	[120]
2.1 μs	AuCuNC	[78]
2.6 μs	AuAgNC	[81]
2.8 μs	Au ₈ NC (Dendrimer)	[115]
2.8 μs	AuNC	[121]
3.28 μs	AuNC	[122]
3.4 μs	Au ₇ Cu ₁₂ NC	[123]
3.6 μs	CuNC	[124]
4 μs	AuNC	[81]
5.7 μs	AuAgNC	[78]
7.85 μs	AgNC	[125]
8-12 μs	AuAgNC	[126]
8.8 μs	CuNC (GSH)	[62]
10 μs	AuNC (Acetylid)	[127]
10 μs	AuNC	[128]
11 μs	AuNC (BSA)	[129]

Bei Lebensdauern, die zwischen 30 ps und 10 μ s variieren, ist es kaum glaubhaft, dass alle denselben Ursprung haben. Zur besseren Einordnung sind im Rahmen dieser Arbeit auch Lebensdauern der Referenzen bestimmt worden. Ein globaler Literaturvergleich scheint wenig sinnvoll.

1.5. Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist ein Instrument mit dem viele Elemente, vorwiegend Metalle, qualitativ und quantitativ in Feststoffen oder meist wässrigen Lösungen analysiert werden können. Dabei wird die zu untersuchende Probe mithilfe eines Atomisators in freie Atome überführt. Die dafür gängigsten Methoden sind die Graphitrohr- und Flammen-AAS. Bei der Graphitrohrvariante werden die festen oder flüssigen Proben mittels elektrothermischen Aufheizens in die Gasphase gebracht. Dabei wird Strom durch das Graphitrohr geleitet und es heizt sich durch seinen elektrischen Widerstand auf. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Flammen-AAS wird die Probe als Aerosol fein verteilt und anschließend mit einer Luft-Acetylen-Flamme atomisiert. Die Anregung der so erhaltenen Atome erfolgt mit einer Hohlkathodenlampe, die aus dem Element gefertigt ist, das nachgewiesen werden soll. Sie erzeugt ein Emissionsspektrum des gewählten Elements. Dieses Spektrum wird bei Durchstrahlung der atomisierten Probe geschwächt und damit kann selektiv dieses Element bestimmt werden. Diese Schwächung wird dann relativ zu einem Standard bekannter Konzentration ausgewertet^[130]. Es lassen sich allerdings nicht alle Elemente nebeneinander nachweisen. Probleme treten beispielsweise bei Atomfluoreszenz, Intensitätsunterschieden zwischen den Elementen und Überlagerung von Linien in den Emissionsspektren auf.

In der Literatur wird die AAS als Methode zur Konzentrationsbestimmung in NP und NC nur selten angewendet^[33, 131], es gibt darunter aber auch Beispiele für die Konzentrationsbestimmung zweier Metalle nebeneinander^[132-133].

1.6. Infrarot-Spektroskopie

Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist ein gängiges Werkzeug in der Analyse von molekularen Verbindungen. Dafür wird langwellige Infrarotstrahlung verwendet, die energieärmer ist als das sichtbare Licht. Der Wellenzahlbereich liegt bei ca. $12500-10\text{ cm}^{-1}$ und wird in den Nahinfrarotbereich (NIR, $12500-4000\text{ cm}^{-1}$), den mittleren oder klassischen Infrarotbereich ((M)IR, $4000-400\text{ cm}^{-1}$) und den Ferninfrarotbereich (FIR, $400-10\text{ cm}^{-1}$) unterschieden. Für jeden dieser Bereiche gibt es eigene Effekte, die zu beachten sind, daher wird zunächst mit der klassischen Infrarotspektroskopie begonnen. Die NIR-Spektroskopie wird im Folgenden

Theorie und Einführung

vernachlässigt, da sich diese auf Kombinations- und Obertonschwingungen fokussiert, die vor allem im Bereich der Chemometrie zur Prozesskontrolle Anwendung finden^[134].

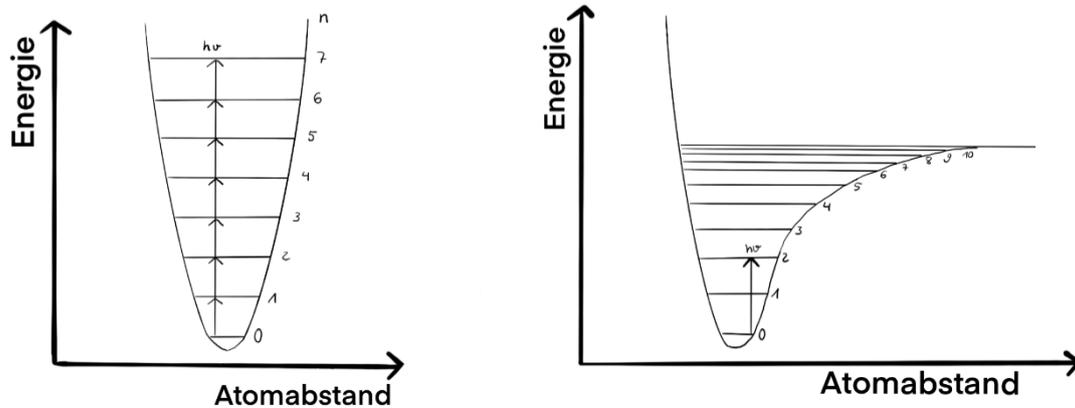


Abbildung 1.12: links: harmonischer Oszillator, rechts: anharmonischer Oszillator

Wenn Materie mit IR-Strahlung angeregt wird, regt dies Molekülschwingungen an. Die Frequenz dieser Schwingungen ist abhängig von der Stärke der Bindung und der Masse der beteiligten Atome. Außerdem werden auch Molekülrotationen angeregt, diese sind aber nur für Gase im Spektrum aufgelöst. Grundsätzlich lässt sich die Energie der Molekülschwingung also über einen harmonischen Oszillator beschreiben (s. Abbildung 1.12 links). Bei Molekülen ist dieser theoretisch zu einer Seite abgeflacht (s. Abbildung 1.12 rechts), da im MIR-Bereich aber fast nur die Übergänge vom Grundzustand $n = 0$ in $n = 1$ untersucht werden, kommt die Beschreibung des harmonischen Oszillators dem System sehr nahe.

Theorie und Einführung

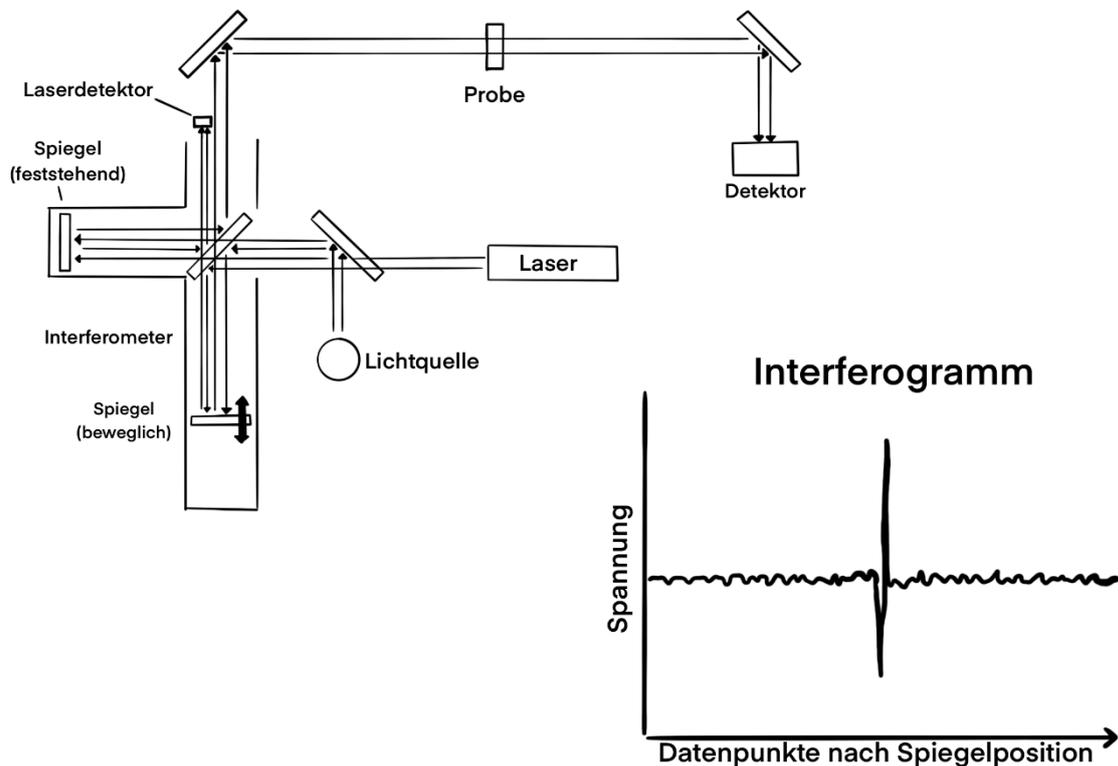


Abbildung 1.13: links: schematische Darstellung des Aufbaus eines IR-Spektrometers, rechts: exemplarisches Interferogramm (Spannung abhängig von der Spiegelposition)

IR-Spektren können heute sehr einfach gemessen werden, das liegt am Aufbau der Spektrometer (s. Abbildung 1.13, links). Das Licht wird von der Lichtquelle über Spiegel zu einem Interferometer gelenkt und von dort mehrfach über weitere Spiegel reflektiert. Da diese Lichtstrahlen verschiedene Weglängen zurückgelegt haben, interferieren sie miteinander. Um ein gesamtes Spektrum aufzunehmen, ist ein Spiegel beweglich und wird auf einem Schlitten verfahren. Dabei wird letztendlich kein Spektrum, sondern zunächst ein Interferogramm abhängig von der Spiegelposition erhalten (s. Abbildung 1.13, rechts), das anschließend mittels *Fourier-Transformation* (FT) in ein wellenlängenabhängiges Spektrum umgewandelt wird. Daher wird diese Methode auch FT-IR-Spektroskopie genannt.

Im IR-Spektrum werden dann Banden sichtbar, wenn das Licht bei dieser Wellenlänge absorbiert wird. Dies erfolgt nur, wenn sich bei der Schwingung das Dipolmoment ändert und das eingestrahlte Energiequant so absorbiert wird. Das hat aber auch zur Folge, dass nicht jede Molekülschwingung im IR-Spektrum sichtbar ist, da zwei Atome mit verschiedener Elektronegativität gegeneinander schwingen müssen. Bei der verwandten

Ramanspektroskopie wird Licht absorbiert, wenn sich die Polarisierbarkeit des Moleküls verändert. Da IR-inaktive Banden meist Raman-aktiv sind und umgekehrt, werden in der Regel beide Schwingungsspektren aufgenommen, um ein vollständiges Bild zu erhalten.

Im Bereich der Nanochemie werden Schwingungsspektren meist genutzt, um den Reaktionsverlauf zu kontrollieren. So wird zum Beispiel ein Präkursor zur NP-Herstellung eingesetzt, der eine Carbonyl-Gruppe enthält. Wenn die Bande der C=O-Schwingung im IR-Spektrum nicht mehr detektiert werden kann, ist der Präkursor vollständig zu NP umgesetzt^[135]. Eine andere Möglichkeit ist, wenn der Ligand eine Thiol-Funktionalität enthält und im IR-Spektrum beobachtet werden kann, ob alle Liganden vollständig mit Metall besetzt sind. Dies geschieht, wenn das Metall an den Schwefel koordiniert und so keine S-H-Bande mehr beobachtet wird^[136]. Metall-Metall-Schwingungen, die in einem NP oder NC zu erwarten sind, erzeugen hingegen nur Banden im FIR-Bereich^[137], daher soll im Folgenden noch die FIR-Spektroskopie erläutert werden.

1.6.1. Ferninfrarot-Spektroskopie

In der FIR-Spektroskopie wird noch energieärmeres Licht zur Anregung verwendet, was dazu führt, dass entweder ganze Moleküle rotieren oder vor allem Bindungen mit schweren Bindungspartnern zur Schwingung angeregt werden. In der Literatur gibt es einige wenige FIR-spektroskopische Untersuchungen an NC. Ausgewählte Literaturinformationen sind in Tabelle 1.3 dargestellt.

Tabelle 1.3: Literaturinformationen zu FIR-Spektren von NC

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Untersuchte Spezies	Quelle	Art des Spektrums
< 200	[Au ₂₅ (SCH ₃) ₁₈] ⁻¹	[138]	Theoretisch berechnet
185	Au ₇	[139]	FIR-MPD-Spektrum
222-46	Au ₃₋₈	[140]	FIR-MPD-Spektren
270-210	Rh ₆₋₁₂ ⁺	[141]	FIR-MPD-Spektren
240-80	Ag ₃₋₁₃ ⁺	[142]	FIR-MPD-Spektren

Da im FIR-Bereich viele Effekte Banden verursachen können, ist eine eindeutige Zuordnung meist schwierig und kann fast nur über den Vergleich zu theoretischen

Berechnungen erfolgen. Alle Literaturinformationen in Tabelle 1.3 sowie weitere Literaturinformationen (auch zu Raman-aktiven Linien)^[137] zeigen ein eindeutiges Bild, dass Banden von Metall-Metall-Schwingungen bei Wellenzahlen $\leq 250 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten sind. Daher soll dieser Bereich ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht und im folgenden Kapitel 1.7 auch auf die Möglichkeiten quantenchemischer Berechnungen eingegangen werden.

1.7. Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen sind heute allgegenwärtig in der Literatur, nicht nur in der Nanochemie. Sie werden genutzt, um experimentell bestimmte Spektren mit der Theorie zu vergleichen, wenn vergleichbare Literaturdaten fehlen, z.B. IR- und Ramanspektren, UV/Vis-Spektren, NMR-Spektren, aber auch, um Strukturen und Molekülorbitale vorherzusagen. Dabei gilt immer, dass ein Vergleich nur mit der richtigen Methode sinnvoll durchgeführt werden kann. Die Wahl der richtigen Kombination aus Methode und Basissatz stellt häufig die größte Herausforderung dar. Im Bereich der Nanochemie, vor allem der NC, gibt es jedoch vielfach Literaturdaten zum Vergleich. Eine Übersicht ausgewählter aktueller Veröffentlichungen ist in Tabelle 1.4 zusammengestellt.

Theorie und Einführung

Tabelle 1.4: Verwendung von quantenchemischen Berechnungen in aktuellen Literaturdaten von NC

Untersuchte Spezies	Berechnete Daten	Methoden/Basisatz	
[MCl(L)(TPA)] M=Pd/Pt	Bindungsenergien	B3LYP/LANL2DZ	[143]
[PtCl(L3)(PTA)]	Geometrie	PBE1PBE/STMDI	[143]
TiO₂NC + Ligand	Geometrie	B3LYP/3-21G*	[144]
Au₂₄Pt(PET)₁₈	Geometrie	B3LYP/LANL2DZ	[145]
[Ag₁₅(N-triphos)₄(Cl)₄]³⁺	UV/Vis-Spektrum	TPSSh ⁴ /def2-TZVP	[145]
[M(glu)(arg)(H₂O)_x]*yH₂O M=Co, Ni, Cu, Zn	IR-Spektren	BP86D3/def2-SVP	[146]
MAu_{N-1}⁺ (M=Ag, Pt, Pd; N=3-6)	Geometrie	LC-BLYP/def2-TZVPP	[64]
(PDA)Au₂₂(SG)₁₈	Reaktionsenergien	B3LYP/6-311+G(d, p)	[48]
cisPt₄/Au₃₇	Struktur	PBE/ def2-TZVPP	[147]
Au₅-Au₁₃	Geometrie	PBE oder HSE06/MBD	[47]
Ag₃₋₄⁺	IR-Spektren	TPSS/def2-TZVP	[142]
Au₂Cu₆	Molekülorbitale	PBE/TZP	[86]

Bei allen gewählten Methoden handelt es sich um DFT-Funktionale, die mit Basisätzen kombiniert werden, die auch die Übergangsmetallatome gut modellieren können. Welche Kombination ausgewählt wird, ist dann auch davon abhängig, welche Daten berechnet werden sollen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ebenfalls das gängigste DFT-Funktional B3LYP verwendet. Es handelt sich um ein Hybridfunktional aus der *Hartree-Fock*-Theorie und Austausch-Korrelationsenergien. Es ist benannt nach *Becke*, 3-Parameter und *Lee-Yang-Parr*. Für die Berechnung der Vergleichs-IR-Spektren der organischen Liganden in dieser Arbeit wird dieses Funktional mit dem Basisatz 6-311++G(d,3p) kombiniert. Dieser gehört zu den *split-valence*-Basisätzen nach *Pople*. Diese Basisätze werden heute nur noch für die Berechnung einfacher organischer Moleküle herangezogen. Zur Berechnung eines des literaturbekannten [Au₅(TPA)₅]⁺ wird der Basisatz D95/SDD verwendet, der zur Modellierung von Au zusätzliche *effective core potentials* enthält.

2. Motivation und Zielsetzung

Die Welt der Nanoteilchen ist groß und viel erforscht. Es gibt zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, die sich auf die verschiedenen Eigenschaften beziehen. Die optischen Eigenschaften stehen dabei besonders im Fokus: Das Färben von Materialien, Erkennung von Krebszellen und Antikörpern und Detektion von schädlichen Schwermetallen sind dabei nur einige Beispiele. Daneben werden auch zytotoxische und katalytische Eigenschaften genutzt. Je kleiner die Teilchen werden, umso herausfordernder ist die Analyse von Struktur und Eigenschaften und umso mehr Interesse wird dem entgegengebracht. Kleinste mono- und auch bimetallische Teilchen und große Aggregate werden strukturell aufgeklärt. Dabei stehen weiterhin die Gold-Spezies im Fokus und werden unaufhörlich erforscht. Nanoteilchen anderer Münz- und Platinmetalle sind deutlich seltener und über die verschiedenen Eigenschaften ist wenig bekannt. Ein großer Vergleich über die Synthese und Eigenschaften von Nanoteilchen verschiedener Metalle fehlt.

Als Grundlage dienen im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Optimierung der Synthese und Charakterisierung von kleinsten Goldnanoclustern (AuNC)^[95-96, 148]. Die AuNC sind kleiner als 1.7 nm im Durchmesser und zeigen fluoreszentes Verhalten. Für die Synthese werden zunächst Goldnanopartikel (AuNP) hergestellt. Diese weisen eine Größe von einigen Nanometern und purpurne bis violette Färbung auf und werden anschließend mittels Mikrowellenstrahlung zerkleinert. Dafür werden kleine organische Liganden für die Stabilisierung verwendet. Exemplarisch für diese Arbeit werden je ein Phosphan-, Thiol- und Aminoligand ausgewählt, die gute Ergebnisse in Bezug auf die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften und die Handhabbarkeit geliefert haben. Diese Synthese soll nun auf ausgewählte (Halb)Edelmetalle der 9., 10., 11. und 15. Gruppe (Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Bi) übertragen und die Eigenschaften der Produkte untersucht werden. Die AuNP und AuNC werden dabei auch immer nach Literaturvorschrift synthetisiert und zum Vergleich herangezogen. Dafür werden zunächst die NP UV/Vis-spektroskopisch auf ihre optischen Eigenschaften und elementaranalytisch auf ihren Metallgehalt untersucht. Die mikrowellenbehandelten Lösungen werden anschließend ebenfalls auf ihre Metallkonzentration mittels Atomabsorptionsspektroskopie untersucht und die optischen Eigenschaften mittels Fluoreszenz- und Schwingungsspektroskopie.

Motivation und Zielsetzung

Für letztere sollen auch quantenchemische Berechnungen zum Vergleich genutzt werden. Am Ende gilt es die Frage zu beantworten, ob eine Übertragung der AuNC-Synthese auch auf andere Metalle möglich ist.

In der Literatur werden neben diesen monometallischen NP und NC auch bimetallische Teilchen untersucht, die bei der richtigen Metallkombination durch Synergieeffekte verbesserte optische Eigenschaften zeigen, die sie auch für Anwendungen interessanter machen. Daher sollen in dieser Arbeit auch die Möglichkeiten ausgelotet werden, die etablierte Synthese auf bimetallische NP und NC zu erweitern und deren Eigenschaften mit denselben Methoden zu untersuchen.

3. Eigene Ergebnisse und Diskussion

3.1. Untersuchungen an Metallnanopartikeln

Um neue Erkenntnisse über die Einwirkung von Mikrowellenstrahlung auf metallische Nanopartikel (NP) in Lösung zu erhalten, müssen diese NP zunächst hergestellt und untersucht werden. Die Methode zur Synthese dieser NP ist literaturbekannt^[23, 149] und für einige Liganden im Arbeitskreis von Professor *Frank* zur Synthese von Goldnanopartikeln (AuNP) bereits etabliert^[96, 148]. Die Synthese erfolgt in einem flüssigen Zweiphasensystem und ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

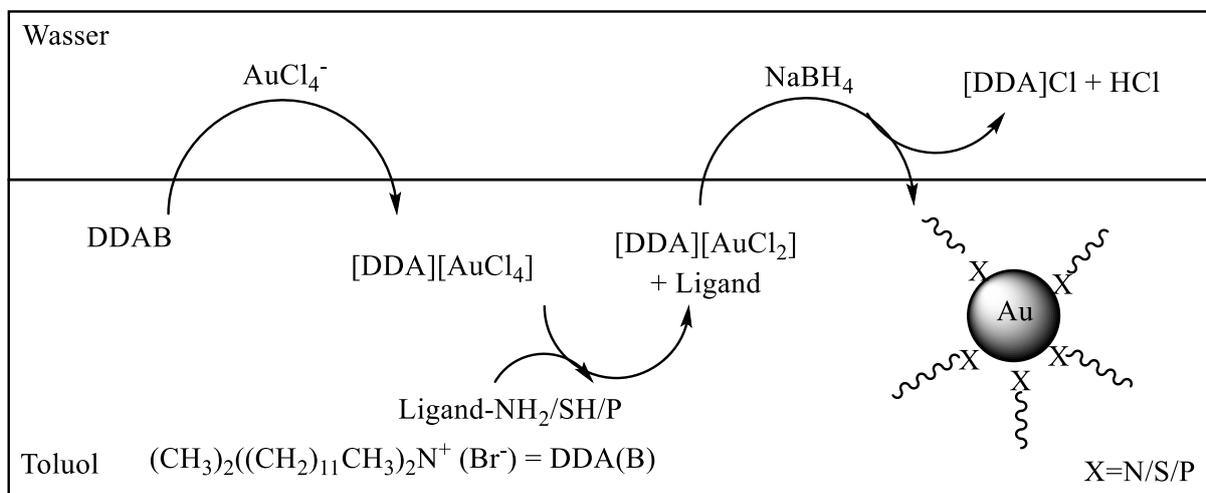


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Synthese von NP im flüssigen Zweiphasensystem

Das Metallsalz (hier Tetrachloridogoldsäure) liegt in wässriger Lösung vor und wird mithilfe des Phasentransferkatalysators Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) in eine Toluolphase überführt. Anschließend wird die metallhaltige Spezies mit Natriumtetrahydridoborat reduziert und Ligand hinzugefügt. Die ligandgestützten NP werden anschließend mit Ethanol ausgefällt und als Pulver erhalten. Die verwendeten (Halb)Edelmetalle sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.1: Für die Synthese der NP verwendete (Halb)Edelmetalle, sortiert nach ihrer Gruppenzugehörigkeit im PSE

Gruppe im Periodensystem (PSE)	Verwendete Metalle [Ordnungszahl]
9.	Rhodium [45], Iridium [77]
10.	Palladium [46], Platin [78]
11.	Kupfer [29], Silber [47], Gold [79]
15.	Bismut [83]

Bei der Synthese der NP werden im Rahmen dieser Arbeit die in Abbildung 3.2 gezeigten drei Liganden zur Stabilisierung verwendet.

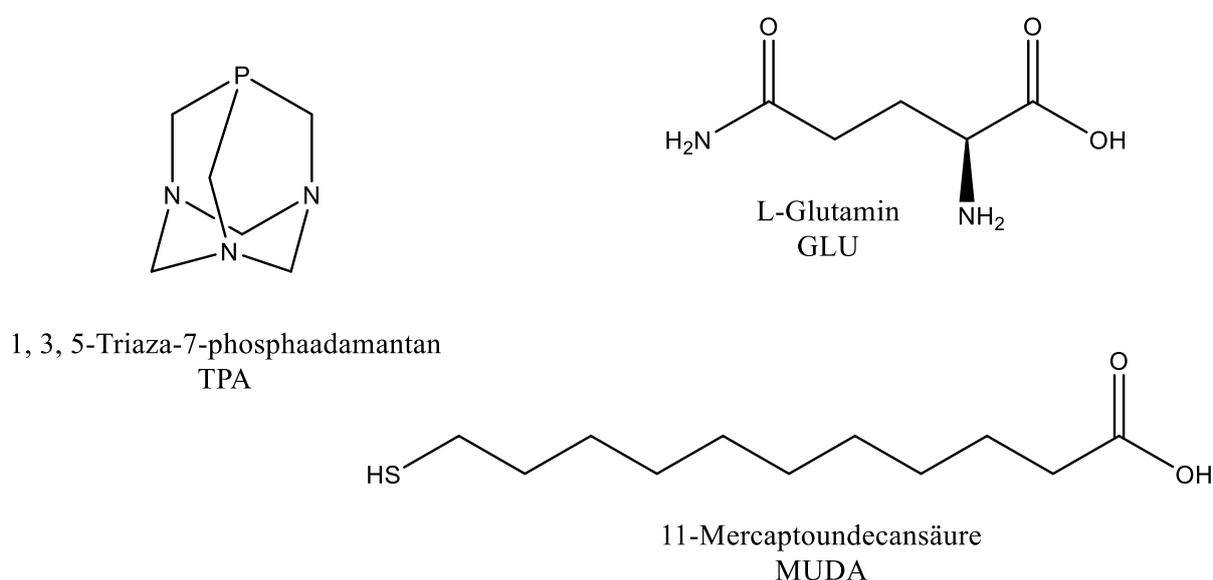


Abbildung 3.2: Zur Synthese der NP verwendete Liganden mit Strukturformel und Substanzenamen

Diese drei Liganden lieferten vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der damit hergestellten Proben und die Handhabbarkeit. Außerdem verfügt jeder dieser Liganden über eine andere Funktionalität zur Stabilisierung der Nanopartikel (NP): TPA ist ein Phosphanligand, GLU ein Aminoligand und MUDA ist ein klassischer langkettiger Thiolligand, der in der Literatur häufig Anwendung findet^[84, 117, 150-151].

Die so hergestellten NP werden als Feststoffe elementaranalytisch untersucht. Außerdem werden von den NP in Lösung UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die NP mit TPA und GLU

Eigene Ergebnisse und Diskussion

werden in Wasser gelöst, für die NP mit MUDA wird Diglyme verwendet. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in den folgenden Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 beschrieben.

3.1.1. UV/Vis-spektroskopische Analyse von Metallnanopartikeln

Tabelle 3.2: Übersicht über die NP in Lösung nach Metall sortiert (Vergleich der verschiedenen Liganden unter Angabe des optischen Farbeindrucks und der maximalen Extinktionswellenlänge λ_{max}) *nicht bestimmbar

Metall der NP	Ligand	Farbe	λ_{max} [nm] UV/Vis
Rh	GLU	Dunkelgrau	*
	TPA	Hellbraun	*
	MUDA	Braunorange	390 und 680
Ir	GLU	Beige	565
	TPA	Braun (blauer Glanz)	570 (und 320)
	MUDA	Hellgelb	420
Pd	GLU	Hellbeige	*
	TPA	Hellgrau	*
	MUDA	Hellbeige	*
Pt	GLU	Hellbraun	*
	TPA	Braun	*
	MUDA	Braun	*
Cu	GLU	Hellgrau	*
	TPA	Hellgrau	*
	MUDA	Hellgrau	*
Ag	GLU	Braungelb	420
	TPA	Braun	430
	MUDA	Hellbraun bis Gelb	365
Au	GLU	Purpur	530
	TPA	Purpur (Goldener Glanz)	525
	MUDA	Violett	565

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Bi	GLU	Hellbeige	425
	TPA	Hellbeige	*
	MUDA	Grün-Gelb	435

In Tabelle 3.2 ist eine Übersicht der UV/Vis-spektroskopischen Ergebnisse aller NP in Lösung zusammengestellt. Diese Ergebnisse sind nach Metall sortiert und umfassen den optischen Farbeindruck und - wenn möglich - die Extinktionswellenlänge der maximalen Intensität $\lambda_{\epsilon \text{ max}}$. Letztere ist nicht immer bestimmbar, da einige der NP in Lösung unter Lichteinstrahlung nur diffuse Streuung verursachen oder farblos sind. Für die genauere Analyse werden im Folgenden die Spektren je nach Ligand verglichen.

...mit dem Ligand GLU

Die NP mit GLU als Ligand fallen nach der Synthese als voluminöses, flockiges Pulver an. Der optische Farbeindruck reicht von einem sehr hellen beige bis hin zu dunkelbraun und violett. Fotos der so erhaltenen NP sind in Abbildung 3.3 zusammengestellt.

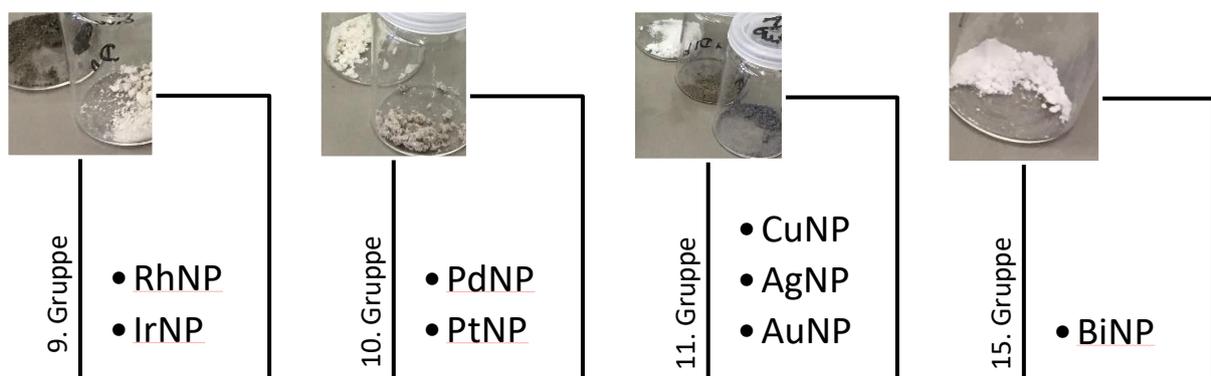


Abbildung 3.3: Fotos der NP-Produkte mit GLU als Ligand

10 mg dieser NP werden mit 1.5 mmol GLU in jeweils 6 mL Wasser gelöst und von den so erhaltenen Lösungen werden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Zum Vergleich wird auch das Spektrum einer Referenzprobe gemessen. Bei GLU lässt sich bei einer zur beschriebenen NP-Synthese analogen Vorgehensweise auch ohne die Zugabe von Metallsalz ein Produkt erhalten, das als reinweißes flockiges Pulver (GLU ohne Metall $\hat{=}$ GLU oM) vorliegt. Für die Referenz von GLU werden daher statt 10 mg

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Metallnanopartikeln (MNP), 10 mg GLU oM eingewogen. Alle Spektren sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

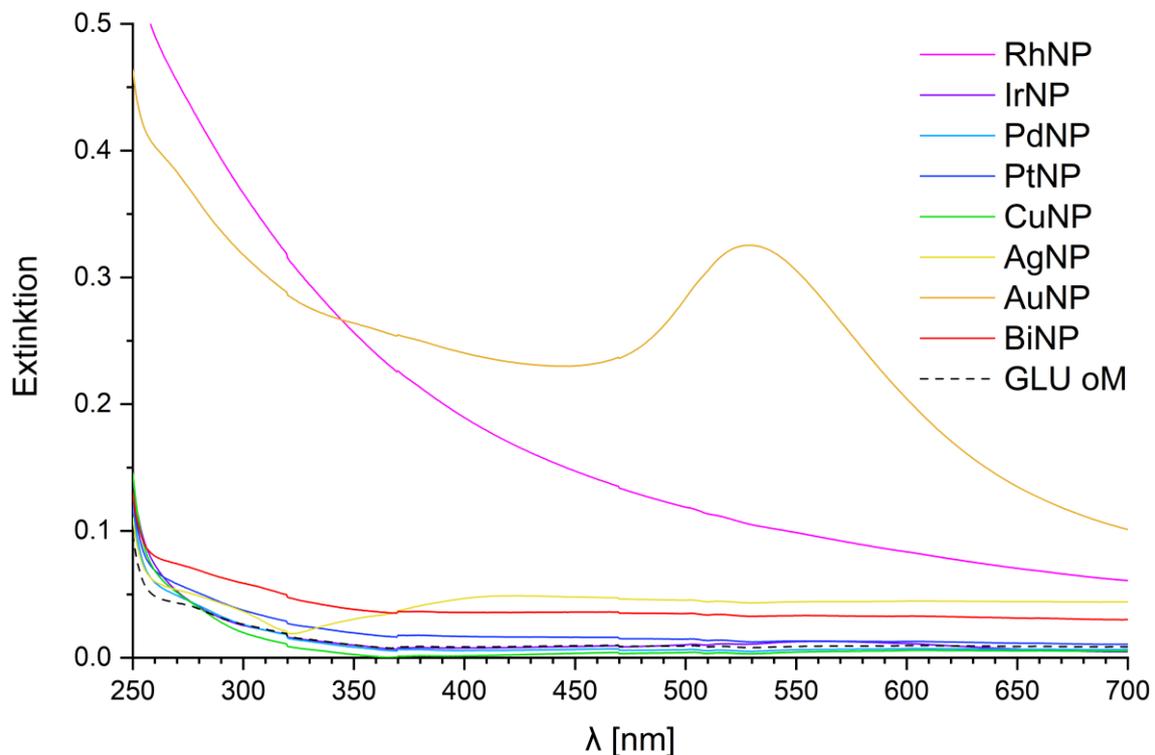


Abbildung 3.4: UV/Vis-Spektren der MNP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM

Besonders intensiv im UV/Vis-Spektrum ist die Bande der AuNP bei 530 nm, die die Purpurfarbe der NP widerspiegelt und durch Plasmonenresonanz verursacht wird. In den Spektren der AgNP und IrNP sind nur schwache Extinktionsbanden bei 420 und 565 nm zu beobachten, während die braungelbe Färbung der AgNP dadurch gut dargestellt wird, kann es sich bei den sehr hellbeige gefärbten IrNP nur um einen Teil der Farbgebung handeln. Die RhNP, die optisch dunkelgrau erscheinen, ergeben eine trübe Lösung und zeigen im Spektrum lediglich eine starke Streuung ohne eine abgegrenzte Bande. Ein derartiger Anstieg hin zu niedrigeren, höher energetischen Wellenlängen könnte durch *Mie*-Streuung erklärt werden^[33, 152]. Die Spektren der PdNP, PtNP, CuNP und BiNP mit GLU als Ligand zeigen keine Extinktionsbanden und sind nicht von GLU oM zu unterscheiden. Der optische Farbeindruck dieser NP ist im Spektrum nicht abgebildet, da es sich bei den Spektren lediglich um einen strukturlosen Intensitätsabfall handelt. Außer bei den Ag und AuNP ist über diese UV/Vis-Spektren nicht eindeutig geklärt, ob tatsächlich NP in Lösung vorliegen. Das Fehlen von Banden im UV/Vis-Bereich könnte aber auch durch die Größe

Eigene Ergebnisse und Diskussion

der NP erklärt werden. In der Literatur wird Ähnliches beschrieben für NP, die kleiner als 2 nm sind^[32-33, 152-153]. Ebenso könnte mangelnde Löslichkeit im Lösungsmittel eine Erklärung liefern, warum die Farbgebung nicht beobachtet werden kann.

...mit dem Ligand TPA

Die NP mit TPA als Ligand fallen als kompakter, fester, meist dunkler Niederschlag an. Für die UV/Vis-Spektren werden 10 mg dieses Niederschlags mit 1 mmol des Liganden in 6 mL Wasser gelöst. Da bei Durchführung der NP-Synthese ohne Metall mit TPA als Ligand kein Feststoff als Produkt erhalten werden kann, wird für die Referenz hier lediglich 1 mmol des Liganden in Wasser gelöst. Diese Spektren sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

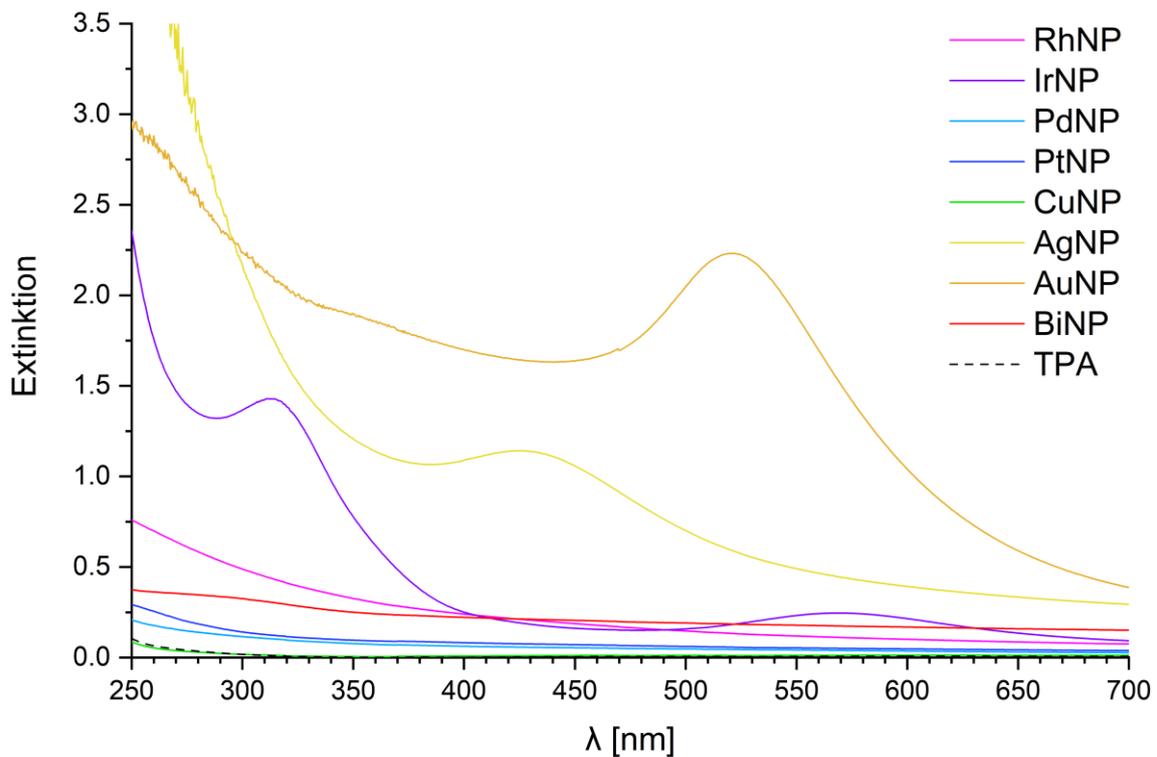


Abbildung 3.5: UV/Vis-Spektren der MNP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz TPA

Wie an den zehnfach erhöhten Extinktionswerten im Vergleich zu GLU bereits zu erkennen ist, sind die Lösungen der MNP mit TPA als Ligand deutlich intensiver gefärbt. Es ist keine starke (*Mie*-)Streuung im Spektrum zu beobachten. Auch für TPA als Ligand zeigen die AuNP eine intensive Extinktionsbande bei 525 nm, die gut die purpurne Farbe der NP wiedergibt. Die intensive gelbe Farbe der AgNP zeigt sich im Spektrum in einer Bande bei 430 nm und das Spektrum der braunblauen IrNP zeigt zwei Banden bei 320

Eigene Ergebnisse und Diskussion

und 570 nm. Die Spektren der anderen NP sind nicht von dem der Referenz zu unterscheiden und weisen helle Nuancen von beige bis grau auf (s. Tabelle 3.2). Einzig die PtNP in Lösung sind intensiv braun gefärbt, Anteile dieser Farbgebung sind im Spektrum nicht repräsentiert. Diese Effekte könnten ebenso wie bei GLU durch mangelnde Löslichkeit oder eine geringe Größe der NP erklärt werden.

...mit dem Ligand MUDA

Die NP mit MUDA als Ligand liegen meist als feines Pulver vor und sind zum Teil sehr farbintensiv: RhNP braunorange, AuNP violett und BiNP grüngelb. Die anderen MNP weisen helle Farben von braun bis grau auf. Fotos von diesen NP sind Abbildung 3.6 dargestellt.

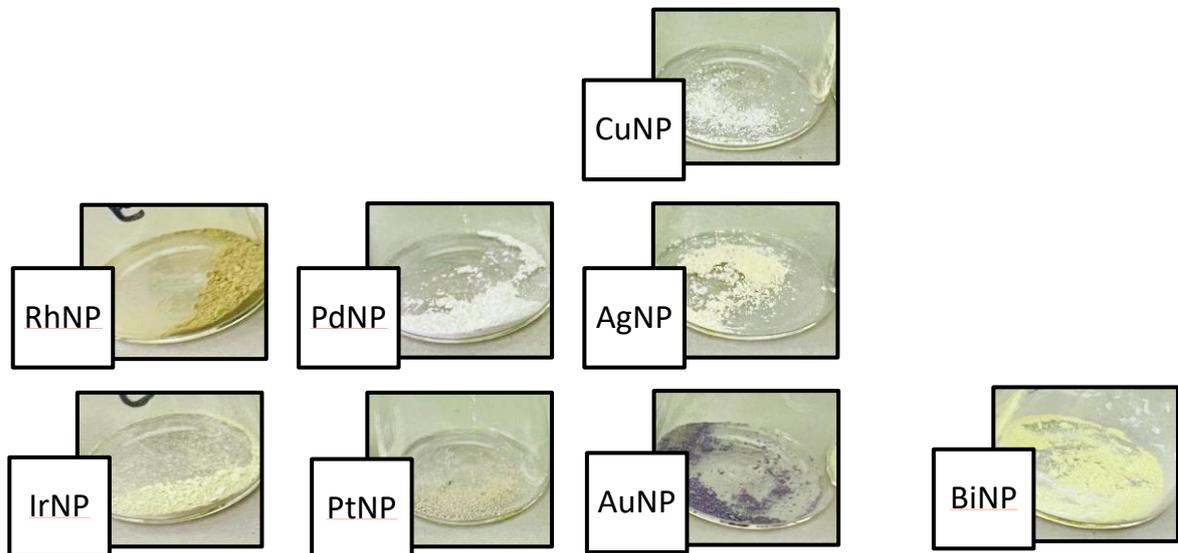


Abbildung 3.6: Fotos der NP-Produkte mit MUDA als Ligand

Für die UV/Vis-Spektren von den NP mit MUDA wird genauso verfahren wie bei den Proben für TPA, allerdings werden hier 6 mL Diglyme als Lösungsmittel verwendet. Die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 3.7 abgebildet.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

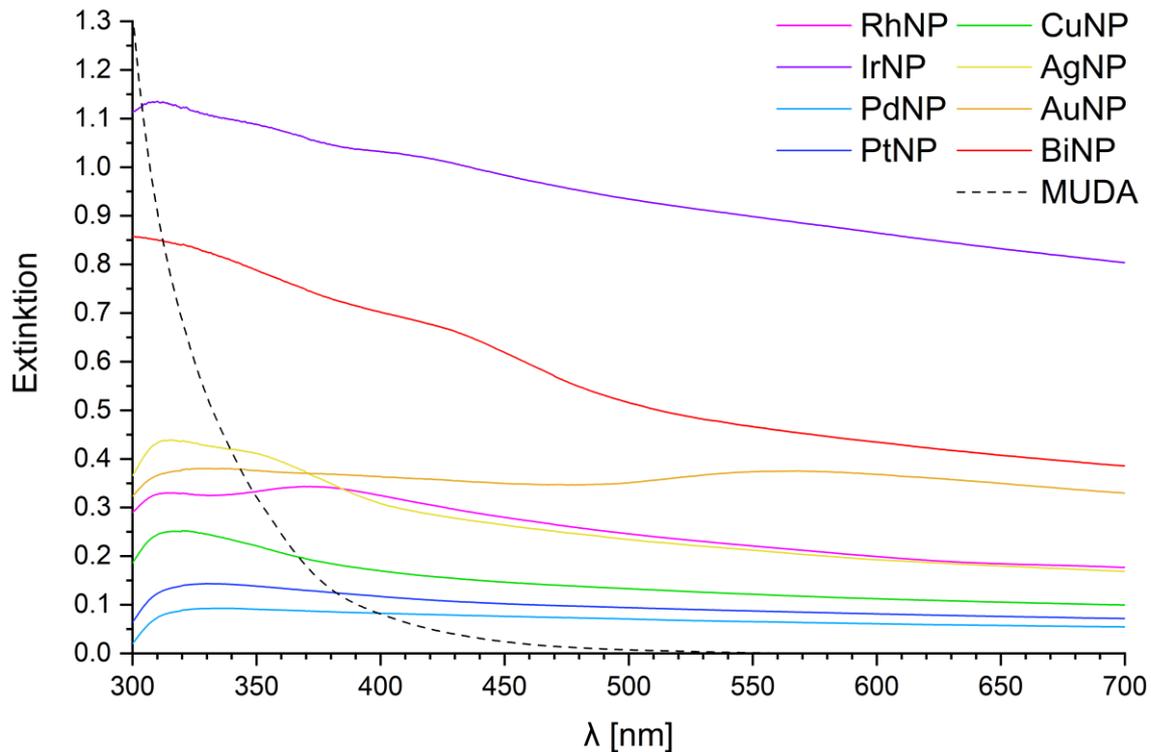


Abbildung 3.7: UV/Vis-Spektren der MNP mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz MUDA

Die Farbigkeit der Partikel in Lösung ist bei dem Ligand MUDA am schlechtesten im Spektrum erfasst. Alle Extinktionsmaxima sind hier schwach ausgeprägt: Das Spektrum der braunorangenen RhNP zeigt Maxima bei 390 und 680 nm, das der hellgelben IrNP bei 420 nm. AgNP sind bräunlich-gelb und weisen im Spektrum ein Extinktionsmaximum bei 365 nm auf, während die violetten AuNP eine Bande bei 565 nm erzeugen. Die intensiv gelbgrünen BiNP weisen im Spektrum eine Bande bei 435 nm auf. Das Spektrum der Referenz unterscheidet sich deutlich von dem der MNP. Das Lösungsmittel Diglyme weist eine UV-Grenze bei 230 nm^[154] auf und die optische Dichte aller MNP-Lösungen nimmt ab dieser Wellenlänge deutlich ab. Im Unterschied dazu nimmt die optische Dichte der Referenz ohne Metall jedoch erst ab ca. 300 nm ab.

Zusammenfassung der UV/Vis-spektroskopischen Ergebnisse

Zusammengefasst zeigen alle UV/Vis-Spektren der AuNP aufgrund der Plasmonenresonanz die intensivsten Banden. Diese liegen im violetten bzw. purpurnen Farbbereich. AgNP erzeugen mit allen drei Liganden Banden im Spektrum, die im gelben Farbbereich liegen. RhNP, IrNP und BiNP erzeugen jeweils mit mindestens einem Liganden charakteristische Banden im UV/Vis-Spektrum. Dahingegen weisen die

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Spektren von PdNP, PtNP und CuNP keine Banden auf. Da nicht alle Proben eine nachprüfbare Farbigkeit als Beweis für ihren Metallgehalt aufweisen, werden die NP im Folgenden mittels Elementaranalyse untersucht.

3.1.2. Elementaranalyse von Metallnanopartikeln

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Elementaranalyse werden die NP und Referenzen als Feststoffe auf den prozentualen Gehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel untersucht. Der Anteil an Phosphor für den Ligand TPA bzw. Sauerstoff für GLU und MUDA wird über das ideale Verhältnis im Edukt rechnerisch bestimmt. Die Differenz dieser Summen zu 100 % ist daher der angegebene maximal mögliche Anteil an Metall in den NP.

...mit dem Ligand GLU

Tabelle 3.3: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der NP mit GLU als Ligand (*O ist aus dem Verhältnis von $O/C = 0.8$ für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: $O [\%] = C [\%] * 0.8$; $\Delta = 100 \% - \Sigma (C+H+N+S+O) [\%]$)

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O* [%]	N/C	Δ [%]
RhNP	34.6	6.2	15.9	0	27.7	0.5	15.6
IrNP	33.3	6.2	15.2	0	26.6	0.5	18.7
PdNP	27	5.2	11.4	0	21.6	0.4	34.8
PtNP	36.2	6.3	16.6	0	28.9	0.5	12.0
CuNP	35.7	6	16.1	0	28.5	0.5	13.7
AgNP	35.8	6.1	16.5	0	28.6	0.5	13.0
AuNP	35.2	6.3	16.3	0	28.1	0.5	14.1
BiNP	34.7	6	16	0	27.7	0.5	15.6
GLU oM	37.4	6.4	17.4	0	29.9	0.5	8.9
GLU (exp.)	41.7	6.4	19.3	0	33.3	0.5	-0.7
GLU (theor.)	41.1	6.9	19.2	0	32.8	0.5	0

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Proben mit GLU sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Neben den NP von allen 8 Metallen wird auch der für die Synthese verwendete Ligand

Eigene Ergebnisse und Diskussion

GLU (GLU exp.) sowie GLU oM untersucht. Zum Vergleich sind auch die theoretisch berechneten Werte von GLU (GLU theor.) aufgeführt. Die theoretischen und experimentell bestimmten Werte von GLU stimmen dabei weitestgehend überein. Bei GLU oM bleiben 8.9 % Δ übrig, wenn die Summe aller Anteile von C, H, N, S und O von 100 % abgezogen wird. Dieses Δ kann zum Beispiel von nicht bestimmten Elementen des Reduktionsmittels oder Phasentransferkatalysators während der Synthese stammen. Für die Ergebnisse der NP muss dieser Anteil auch berücksichtigt werden, da dort ebenso Rückstände von der Synthese vorliegen können. Das Verhältnis von Stickstoff zu Kohlenstoff (N/C) stimmt für alle Proben (NP und Referenzen) mit dem Theoriewert von 0.5 überein, sodass davon auszugehen ist, dass der Ligand in allen Proben unverändert vorliegt. Das übrigbleibende Δ liegt bei fast allen NP zwischen 12.0 (PtNP) und 18.7 % (IrNP). Wenn man die möglichen Syntheserückstände in Betracht zieht, wird der Anteil an Metall in den NP gering sein. GLU als Ligand scheint demnach Metall nur unzureichend stabilisieren zu können. Lediglich die PdNP weisen mit knapp 35 % ein fast doppelt so hohes Δ auf.

...mit dem Ligand TPA

Tabelle 3.4: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der NP mit TPA als Ligand (*P ist aus dem Verhältnis von P/C = 0.4 für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: P [%] = C [%] * 0.4; Δ = 100 % - Σ (C+H+N+S+P) [%])

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	P* [%]	N/C	Δ [%]
RhNP	5.5	2.5	1.5	0	2.4	0.3	88.1
IrNP	7.3	2.6	2.1	0	3.1	0.3	84.9
PdNP	5.7	3.6	1.7	0	2.4	0.3	86.6
PtNP	4.2	4.3	1.1	0	1.8	0.3	88.6
CuNP	10.8	1.8	2.5	0	4.6	0.2	80.3
AgNP	18.4	3.9	9.2	0	7.9	0.5	60.6
AuNP	4.4	3.7	0.7	0	1.9	0.2	89.3
BiNP	3.5	1.7	0.7	0	1.5	0.2	92.6
TPA (exp.)	45.9	7.7	26.6	0	19.7	0.6	0.1
TPA (theor.)	45.9	7.7	26.7	0	19.7	0.6	0

Eigene Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse der Proben mit TPA zusammengestellt. Die Ergebnisse der experimentell bestimmten Referenz von TPA stimmen mit den theoretisch berechneten genau überein. Das Verhältnis von N/C, das für die Referenz bei idealen 0.6 liegt, ist allerdings für die meisten Proben der NP halbiert (0.2 - 0.3). Dies kann auf eine zusätzliche Reaktion während der Synthese hinweisen oder dass sich der Kohlenstoffanteil über Syntheserückstände deutlich erhöht hat. Da bei TPA keine oM Probe vorliegt, kann hier keine endgültige Aussage über mögliche Syntheserückstände getroffen werden. Im Unterschied zu GLU ist das Δ bei TPA als Ligand bis zu achtfach größer. Die NP mit TPA enthalten potenziell deutlich mehr Metall, was darauf hindeutet, dass TPA das Metall deutlich besser stabilisieren kann und die erhaltenen NP zu einem großen Teil aus Metall bestehen. Alle Δ liegen zwischen 80.3 (CuNP) und 92.6 % (BiNP). Die einzige Abweichung sind in diesem Fall die AgNP, die nur ein Δ von 60 % aufweisen. Dafür liegt hier das Verhältnis von N/C bei 0.5, was deutlich näher am erwarteten Wert liegt.

...mit dem Ligand MUDA

Tabelle 3.5: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der NP mit MUDA als Ligand (*O ist aus dem Verhältnis von O/C = 0.2 für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: O [%] = C [%] * 0.2; Δ = 100 % - Σ (C+H+N+S+O) [%])

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O* [%]	S/C	Δ [%]
RhNP	45.2	7	0	8.5	10.9	0.2	28.4
IrNP	0.5	1.3	0	1	0.1	2.0	97.1
PdNP	52.1	8.6	0	10.6	12.6	0.2	16.1
PtNP	49.1	7.8	0	9.3	11.9	0.2	21.9
CuNP	52.7	8.3	0	8.8	12.8	0.2	17.4
AgNP	49.7	7.6	0	9	12.0	0.2	21.7
AuNP	35.2	5.6	0	6.6	8.5	0.2	44.1
BiNP	37.5	6	0	9.2	9.1	0.2	38.2
MUDA (exp.)	60.7	9.9	0	14.2	14.7	0.2	0.5
MUDA (theor.)	60.5	10.2	0	14.7	14.7	0.2	0

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von den NP mit MUDA als Ligand (s. Tabelle 3.5) unterscheiden sich deutlich von den Ergebnissen von TPA und GLU. Zunächst stimmen auch hier die theoretisch berechneten Werte von MUDA gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Außer für IrNP passt das Verhältnis von S/C zum erwarteten Wert von 0.2 Schwefel pro Kohlenstoff. Die IrNP bilden aber auch sonst den Ausreißer bei diesem Liganden. Während alle Δ der NP im Bereich zwischen 16.1 % (PdNP) und 44.1 % (AuNP) liegen, liegt der mögliche Metallgehalt für IrNP bei bis zu 97.1 %. In Anbetracht der großen Streuung der Werte von Δ scheint die Stabilisierung der NP bei diesem Liganden stärker von der Wechselwirkung von Metall und Ligand abzuhängen.

Zusammenfassung der elementaranalytischen Ergebnisse

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der Ergebnisse der Elementaranalyse zeigt sich GLU als Ligand mit den schlechtesten Stabilisierungseigenschaften, da insgesamt das kleinste Δ vorliegt. TPA weist für alle NP einen hohen potenziellen Metallgehalt auf, während dies bei MUDA stark vom Metall abhängig ist und starke Schwankungen für das Δ vorliegen. Da die Ergebnisse der Elementaranalyse keine besonderen Werte für Au zeigen, weisen sie darauf hin, dass die Synthese von NP mithilfe der etablierten Methode für Au auch auf weitere Metalle übertragbar ist. Im Weiteren soll untersucht werden, ob auch die Synthese von Nanoclustern (NC) auf dem gleichen Weg wie für Au möglich ist.

3.2. Untersuchungen an Mikrowellenlösungen

Goldnanocluster (AuNC) werden im Rahmen des bekannten Synthesewegs mithilfe von Mikrowellenstrahlung (MW-Strahlung) hergestellt. Die in den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Versuchen verwendeten Lösungen aus 6 mL Lösungsmittel mit 1 bzw. 1.5 mmol Ligand und 10 mg NP werden für eine Stunde MW-Strahlung im gepulsten Programm ausgesetzt. Im gepulsten Programm wird eine Temperatur (s. Tabelle 6.3) nahe des Siedepunktes des Lösungsmittels gewählt und mit einer maximalen Leistung von 80 W so lange geheizt, bis diese erreicht ist. Dann schaltet das Gerät die MW-Bestrahlung aus, bis die Temperatur um $\Delta = 10$ °C gefallen ist und wiederholt diesen Zyklus. Dieses Programm hat in den vorangegangenen Untersuchungen^[96] die höchsten Werte für die Quantenausbeute (QA) geliefert. Abschließend wird die Mikrowellenlösung (MWL) mittels Druckluft abgekühlt. Die so erhaltenen Lösungen sind meist farblos bis

Eigene Ergebnisse und Diskussion

leicht gelblich und gegebenenfalls vorhandene Feststoffreste werden mittels Spritzenfiltration vor der Messung entfernt. Die so erhaltenen Proben werden fluoreszenzspektroskopisch (fl-spektroskopisch) untersucht. Die AuNC werden ebenfalls gemäß Literaturvorschrift synthetisiert und im Weiteren zu Vergleichszwecken als AuMWL aufgetragen.

3.2.1. Fluoreszenzspektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen

Um für die Fluoreszenzspektren (Fl-Spektren) die Anregungswellenlänge mit der höchsten Emissionsintensität zu finden, werden zunächst 3D-Spektren der Proben aufgenommen. Die so erhaltenen Anregungswellenlängen (λ_{EX}) mit ihren zugehörigen Emissionswellenlängen der maximalen Intensität ($\lambda_{EM\ max}$) und die QA sind für alle Metalle und Liganden sowie Referenzen in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Fl-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität ($\lambda_{EM\ max}$) mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (λ_{EX}) und QA für die verschiedenen Mikrowellenlösungen je nach Ligand und Metall

Ligand (Lösungsmittel)	Metall	$\lambda_{EM\ max}$ [nm]	λ_{EX} [nm]	QA [%]
GLU (Wasser)	Rh	407	325	0.8
	Ir	406.5	325	0.4
	Pd	408	325	1.1
	Pt	403.5	325	0.5
	Cu	408.5	325	1.7
	Ag	407.5	325	0.6
	Au	412.5	325	0.8
	Bi	400	325	0.5
	Referenz	409	325	0.7
TPA (Wasser)	Rh	410.5	330	0.4
	Ir	409.5	330	0.4
	Pd	408.5	330	2.3
	Pt	405	330	3.7
	Cu	409.5	330	0.8

Eigene Ergebnisse und Diskussion

	Ag	410.5	330	0.6
	Au	406.5	330	5.4
	Bi	406	330	2.2
	Referenz	402	330	1.1
MUDA (Diglyme)	Rh	383.5	350	4.0
	Ir	481.5	400	0.3
	Pd	427	350	5.7
	Pt	428	360	5.8
	Cu	484	390	9.4
	Ag	433	360	7.2
	Au	384	350	7.0
	Bi	382.5	350	6.5
	Referenz	406	350	5.2

Im Folgenden sollen diese Ergebnisse wie im Kapitel 3.1 für die jeweiligen Liganden getrennt diskutiert werden.

...mit dem Ligand GLU

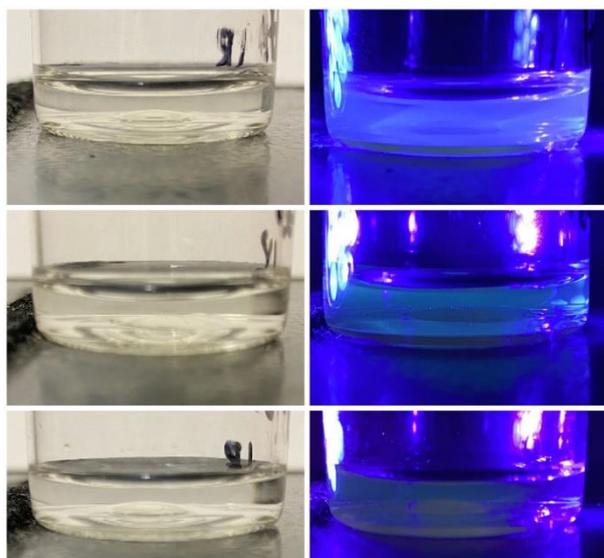


Abbildung 3.8: Fotos der MWL mit GLU in Wasser links unter Tageslicht, rechts UV-Licht (von oben nach unten: Cu, Pd, Ir)

Die MWL, die mit dem Ligand GLU erhalten werden, sind alle klar und farblos und enthalten selten wenig dunklen Rückstand. Nach MW-Bestrahlung ist im Vergleich zu vorher ein Anstieg der Fluoreszenz bei allen Proben unter der UV-Lampe zu beobachten. Auch mit dem bloßen Auge sind bereits Unterschiede in der Intensität zu erkennen (s. Abbildung 3.8).

Die FI-Spektren der Metall-MWL mit der maximalen Emissionsintensität im Vergleich zur GLU oM MWL sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

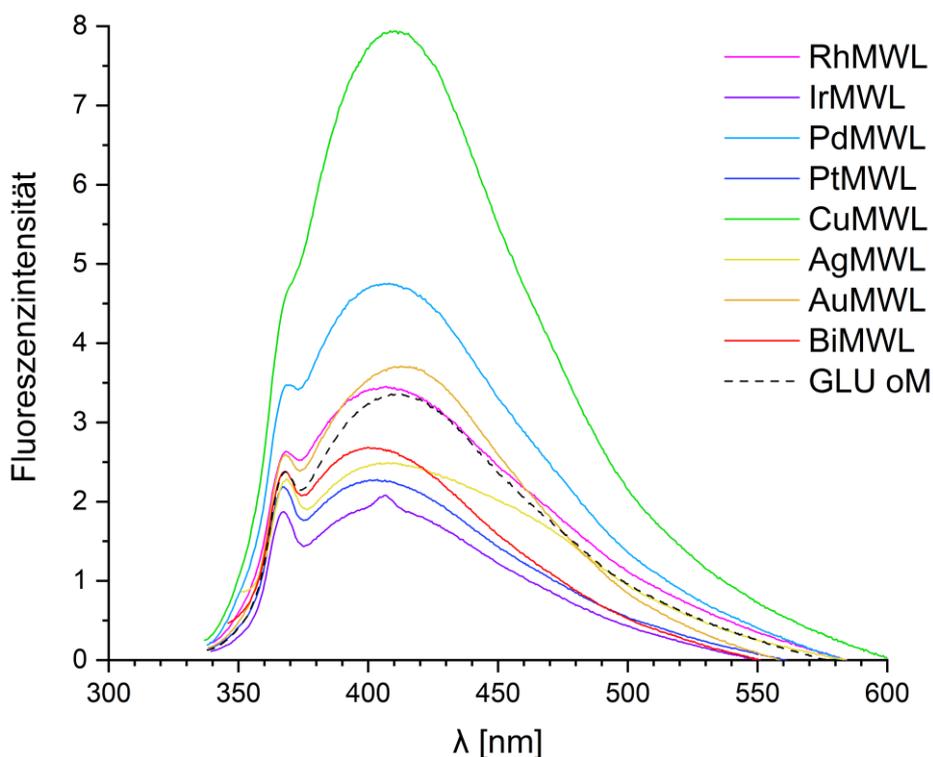


Abbildung 3.9: Fl-Spektren der MWL aller Metalle im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{\text{EX}} = 325$ nm für alle)

Bei der Betrachtung der Spektren fällt zunächst auf, dass die Form der Fl-Banden sehr ähnlich ist und sich hauptsächlich die Fl-Intensität unterscheidet. Die Emissionswellenlänge der maximalen Intensität der Referenz liegt bei 409 nm, die der MWL liegen außer für Au bei niedrigeren Wellenlängen. Die kleinsten Werte weisen BiMWL bei 400 nm und PtMWL bei 403,5 nm auf. Die maximalen Emissionswellenlängen der MWL von Rh, Ir, Pd, Cu und Ag liegen im Bereich der Referenz, während die der AuMWL bathochrom zur Referenz verschoben bei 412,5 nm liegt. In der Literatur wird für die AuMWL mit GLU ein Wert von 402 nm angegeben^[96, 148], dort beträgt die Anregungswellenlänge 310 nm. Da die AuMWL die einzige literaturbekannte Probe ist, kann auch nur hier die QA verglichen werden, diese beträgt 0,5 %. Hier liegt sie mit 0,8 % etwas höher, aber in derselben Größenordnung. Damit zeigt die literaturbekannte AuMWL hier nur wenig mehr Fl-Intensität als die Referenz mit einer QA von 0,7 %. Das weist zusammen mit der ähnlichen Bandengestalt darauf hin, dass die hier beobachtete Fluoreszenz nicht nur von den Metallen als Nanoclustern stammt, sondern eine Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand stattfinden muss. Ähnliches ist auch bereits

Eigene Ergebnisse und Diskussion

in der Literatur für MWL von Au und Ag beschrieben^[86, 105, 117]. Überraschend ist aber vor allem, dass es MWL gibt, die eine geringere QA als die Referenz aufweisen. Ein Beispiel für solches Verhalten konnte in der Literatur auch unabhängig vom Liganden nicht gefunden werden. Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass nicht alle Metalle die Eigenfluoreszenz des Liganden verstärken, sondern auch quenchen können. Für GLU als Ligand quenchen Ir, Pt, Ag und Bi die Fluoreszenz und die MWL weisen eine QA = 0.4 – 0.6 % auf mit minimaler QA bei IrMWL. RhMWL und AuMWL weisen mit 0.8 % eine wenig höhere QA als die Referenz auf. Die MWL von Pd und Cu zeigen eine deutlich höhere QA von 1.1 % und sogar 1.7 %. Damit kann die QA mit der Verwendung von Cu mehr als verdoppelt werden im Vergleich zu den literaturbekannten AuMWL. Alle Spektren der MWL-Proben zeigen neben dem Hauptemissionsmaximum eine Schulter bei 363 nm. Um zu überprüfen, wodurch diese zusätzliche Bande verursacht wird, werden weitere Spektren mit verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen und diese auch mit ihren zugehörigen Anregungsspektren verglichen. Die Spektren sind in Abbildung 3.10 und die maximalen Emissions- bzw. Anregungswellenlängen in Tabelle 3.7 dargestellt.

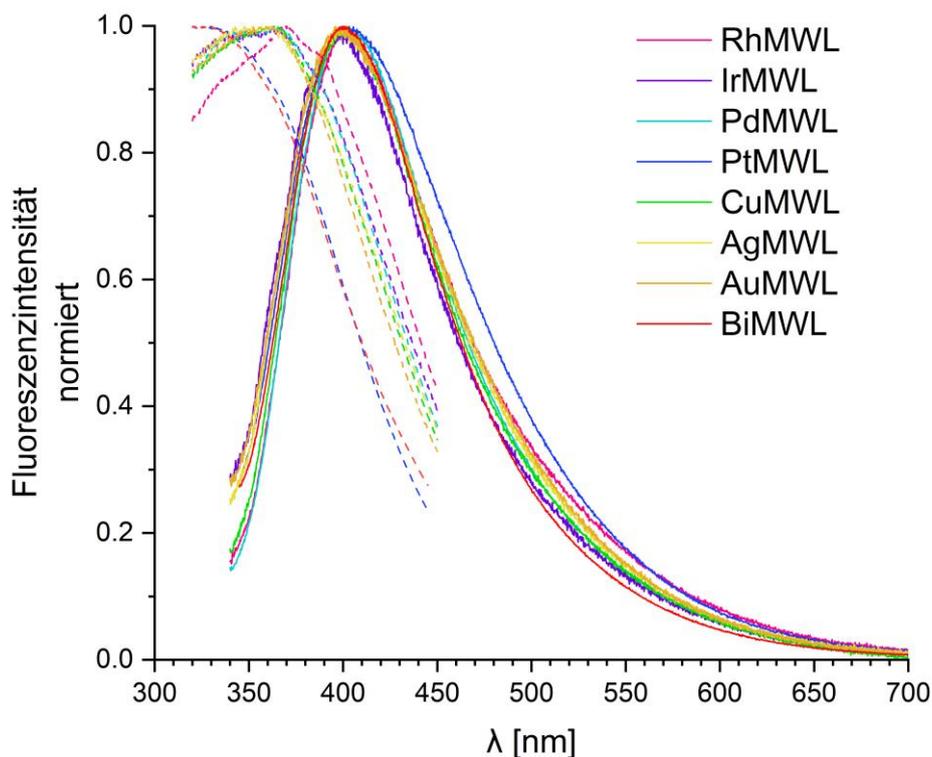


Abbildung 3.10: Vergleich von Anregungs- und Emissionsspektren der MWL mit GLU in Wasser

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.7: Maximale FI-Emissions- ($\lambda_{EX} = 300$ nm) und Anregungswellenlängen ($\lambda_{EM} = 500$ nm) (für FLS1000) für die MWL je Metall für GLU als Ligand und ihre *Stokes*-Verschiebung Δ

MWL	$\lambda_{EM\ max}$ [nm]	$\lambda_{EX\ max}$ [nm]	Δ [nm]
Rh	401.0	370.0	31.0
Ir	399.0	363.0	36.0
Pd	403.0	364.0	39.0
Pt	401.0	321.0	80.0
Cu	401.0	362.0	39.0
Ag	399.5	357.0	42.5
Au	402.5	362.0	40.5
Bi	400.0	321.0	79.0
Referenz	396.5	350.0	46.5

Da sich die Schulter mit Änderung der Anregungswellenlänge verändert, konnte sie als Ramanbande zugeordnet werden, die durch unelastische Streuung am Lösungsmittel verursacht wird. Wenn für die Emissionsspektren eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{EX} = 300$ nm und die Anregungsspektren eine Emissionswellenlänge von $\lambda_{EM} = 500$ nm gewählt wird, ist die Ramanbande nicht mehr zu sehen. Bei allen Emissionsspektren verschieben sich die FI-Banden dadurch hypsochrom. Mit dieser Verschiebung lässt sich auch die Differenz zu dem Literaturwert der AuMWL erklären, da die maximale Emissionsintensität bei diesen Einstellungen bei 402.5 nm liegt (Lit.: $\lambda_{EM\ max} = 402$ nm bei $\lambda_{EX} = 310$ nm). Im Vergleich sind sich Emissions- und Absorptionsbanden sehr ähnlich, was dafürspricht, dass keine weiteren Lumineszenzprozesse ablaufen, außer dem hier untersuchten. Allerdings sind die Banden sehr breit, was für viele gleichzeitig ablaufende Schwingungsprozesse spricht. Die *Stokes*-Verschiebung beträgt für die meisten MWL mit GLU als Ligand 31 – 42.5 nm, bei GLU oM liegt der Wert mit 46.5 nm höher. Noch höher ist die *Stokes*-Verschiebung für Pt und BiMWL, hier liegt der Wert bei 80 bzw. 79 nm.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

...mit dem Ligand TPA

Die Lösungen, die mit TPA in Wasser erhalten werden, sind alle farblos bis leicht gelblich und klar. Schon vom optischen Eindruck weisen die erhaltenen MWL im Vergleich zu GLU eine deutlich erhöhte FI-Intensität auf (s. Abbildung 3.11). Diese MWL werden ebenfalls fl-spektroskopisch untersucht und die Spektren sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

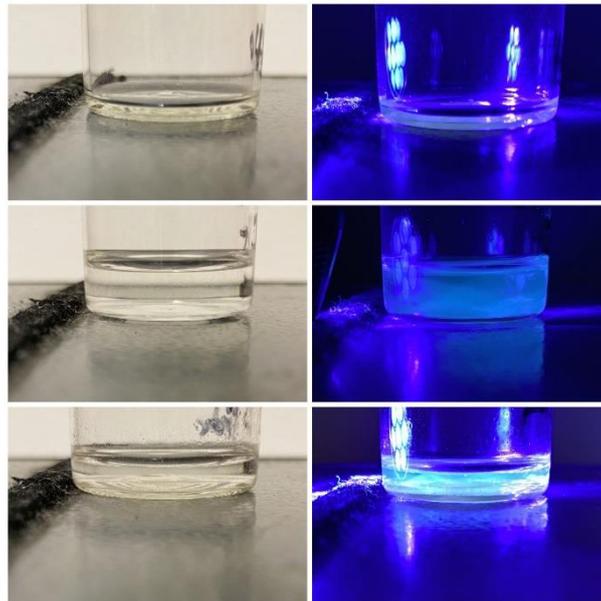


Abbildung 3.11: Fotos der MWL mit TPA in Wasser links unter Tageslicht, rechts UV-Licht (von oben nach unten: Referenz, Pt, Au)

Eigene Ergebnisse und Diskussion

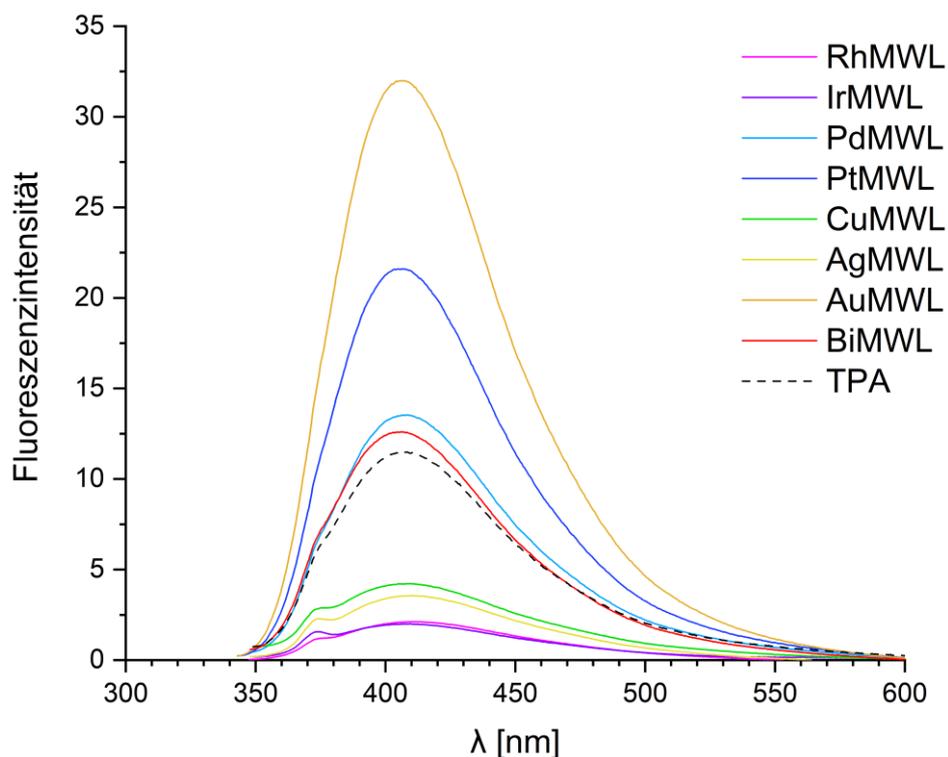


Abbildung 3.12: FI-Spektren der MWL aller Metalle im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand TPA in Wasser ($\lambda_{\text{EX}} = 330 \text{ nm}$ für alle)

Ebenso wie bei GLU als Ligand ähneln sich die FI-Banden stark in der Form und unterscheiden sich vom Spektrum der Referenz fast ausschließlich über die FI-Intensität. Für TPA als Ligand sind alle maximalen Emissionswellenlängen der MWL im Vergleich zur Referenz bei $\lambda_{\text{EM}} = 402 \text{ nm}$ bathochrom verschoben. Die Bande der PtMWL hat dabei den geringsten Abstand mit +3 nm, die der BiMWL und AuMWL sind um +4 nm bzw. +4.5 nm verschoben. Die maximale Emissionswellenlänge der AuMWL beträgt in der Literatur 413 nm mit einer Anregungswellenlänge von 340 nm^[96, 148]. Die Banden der anderen MWL liegen zwischen +6.5 und 8.5 nm mit maximalen Verschiebungen bei den Spektren der RhMWL und AgMWL. Auch bei TPA zeigt sich bei der Fluoreszenz, dass einige Metalle (Rh, Ir, Cu, Ag) die Eigenfluoreszenz des Liganden quenchen. Dabei handelt es sich hier um die Metalle der 9. Gruppe und der 11. Gruppe (außer Au). Die QA liegen bei diesen Proben bei 0.4 – 0.8 %. Die QA der BiMWL und PdMWL liegt mit 2.2 bzw. 2.3 % doppelt so hoch, wie die der Referenz. Der Einsatz von Pt mehr als verdreifacht mit 3.7 % die QA der Referenz und die QA von AuMWL liegt, wie auch literaturbekannt^[96, 148], sogar bei 5.4 %. Eine höhere QA als bei AuMWL kann für diesen Liganden mit den verwendeten

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Metallen nicht erreicht werden. Ähnlich wie GLU zeigen die Spektren auch hier neben dem Hauptemissionsmaximum zusätzlich eine Schulter bei 363 nm. Um sicher zu gehen, dass es sich auch hier um die Ramanbande handelt, werden auch für TPA als Ligand weitere Emissionsspektren im Vergleich zu ihren Anregungsspektren aufgenommen und in Abbildung 3.13 dargestellt. Die zugehörigen Wellenlängen der maximalen Intensität und die *Stokes*-Verschiebung sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

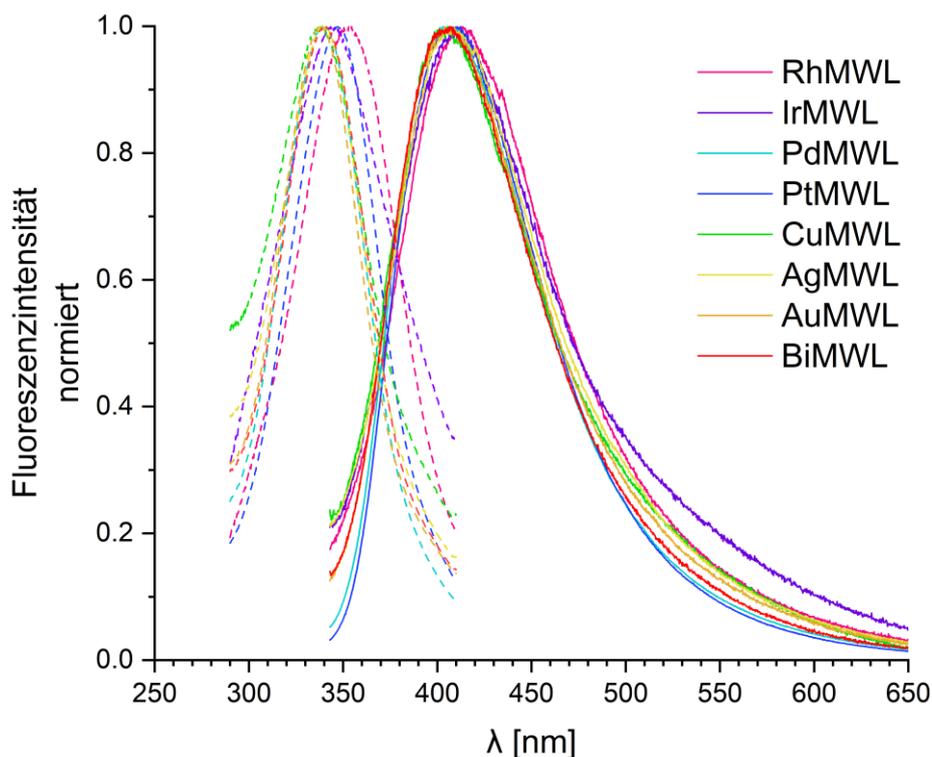


Abbildung 3.13: Vergleich von Anregungs- und Emissionsspektren der MWL mit TPA in Wasser

Tabelle 3.8: Maximale Fl-Emissions- ($\lambda_{\text{EM}} = 300 \text{ nm}$) und Anregungswellenlängen ($\lambda_{\text{EM}} = 485 \text{ nm}$) (für FLS1000) für die MWL je Metall für TPA als Ligand und ihre *Stokes*-Verschiebung Δ

MWL	$\lambda_{\text{EM max}} [\text{nm}]$	$\lambda_{\text{EX max}} [\text{nm}]$	$\Delta [\text{nm}]$
Rh	413.5	353.0	60.5
Ir	409.0	343.5	65.5
Pd	406.0	339.0	67.0
Pt	410.5	347.0	63.5
Cu	405.5	338.0	67.5

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Ag	409.0	339.0	70.0
Au	407.0	337.0	70.0
Bi	407.0	341.0	66.0
Referenz	403.5	340.0	63.5

Da sich die Schulter mit Änderung der Anregungswellenlänge auch bei den Spektren von TPA verändert, konnte sie ebenfalls als Ramanbande zugeordnet werden. Wenn für die Emissionsspektren eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{EX} = 300$ nm und die Anregungsspektren eine Emissionswellenlänge von $\lambda_{EM} = 485$ nm gewählt wird, ist die Ramanbande nicht mehr zu sehen. Beim Vergleich der Emissionsspektren ist im Gegensatz zu GLU kein Trend für die Verschiebung der Intensitätsmaxima zu beobachten. Der Unterschied zum Literaturwert der AuMWL lässt sich so zunächst nicht erklären. Die Emissionswellenlänge der maximalen Intensität im Anregungsspektrum liegt hier bei 337 nm und passt zum Literaturwert von 338 nm^[148]. Bei TPA als Ligand werden im Vergleich zu GLU schmalere Absorptionsbanden beobachtet, die auch hier das Spiegelbild der Emissionsbanden sind. Die *Stokes*-Verschiebung beträgt für die MWL mit TPA 60 – 70 nm. Der Wert für die Referenz liegt mit 63.5 nm auch in diesem Bereich.

...mit dem Ligand MUDA

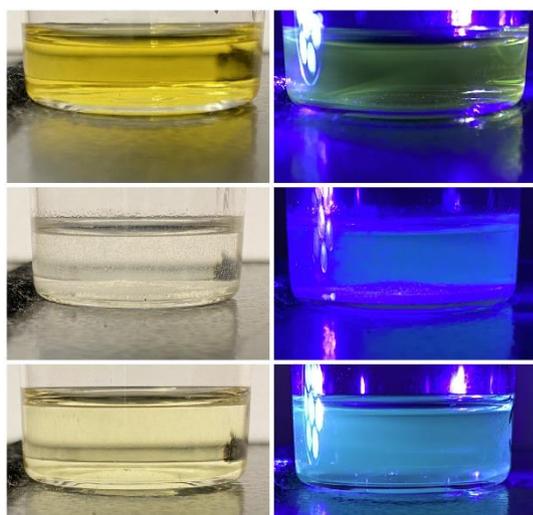


Abbildung 3.14: Fotos der MWL mit MUDA in Diglyme links unter Tageslicht, rechts UV-Licht (von oben nach unten: Ir, Rh, Cu)

Die Proben, die nach der MW-Bestrahlung mit MUDA als Ligand in Diglyme erhalten werden, sind meist farblos bis leicht gelblich. Die einzige Ausnahme bildet hier die IrMWL mit einer intensiv gelben Farbe. Der optische Eindruck der MWL von Ir, Rh und Cu ist in Abbildung 3.14 zu sehen.

Diese Proben werden ebenfalls fl-spektroskopisch untersucht, die Spektren mit der maximalen Emissionsintensität sind in Abbildung 3.15 dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

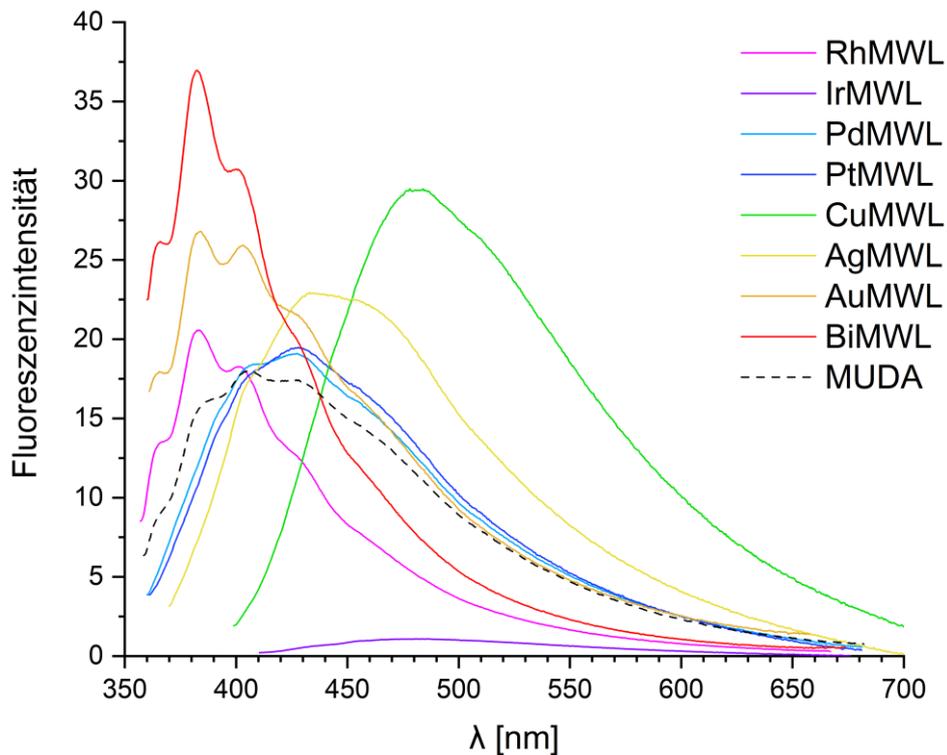


Abbildung 3.15: FI-Spektren der MWL aller Metalle im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand MUDA in Diglyme ($\lambda_{\text{EX}} = 350 - 400 \text{ nm}$)

Im Gegensatz zu GLU und TPA als Ligand unterscheiden sich die Spektren bei MUDA nicht nur in der FI-Intensität, sondern auch deutlich in Form und Emissionsmaximum. Die MWL von Rh, Au und Bi zeigen im Spektrum Banden mit Emissionsmaximum von 383 – 384 nm, die jeweils mehr als nur das globale Emissionsmaximum aufweisen. Das Spektrum der Referenz weist ein Emissionsmaximum von 406 nm auf. Die Spektren von Pd und PtMWL sind diesem sehr ähnlich, das Emissionsmaximum liegt bei diesen jedoch bei 20 nm



Abbildung 3.16: Foto von links IrNP MUDA, rechts IrMWL MUDA in Diglyme

höheren Wellenzahlen ($\lambda_{\text{EX max}} = 427$ bzw. 428 nm). Die Spektren von CuMWL und AgMWL zeigen breitere Banden mit nur einem Hauptemissionsmaximum bei 484 bzw. 433 nm . Das Emissionsmaximum für die

IrMWL wird zu 481.5 nm bestimmt, da diese Probe jedoch nur eine QA von 0.3% aufweist

Eigene Ergebnisse und Diskussion

und aufgrund der anderen Färbung ist hier von einer anderen Reaktion als bei den anderen Proben auszugehen. Da die Referenz eine QA von 5.2 % zeigt, liegt bei IrMWL nahezu völliges Fl-Quenching vor. Bis auf die RhMWL (QA = 4 %) weisen alle anderen Proben eine höhere QA als die Referenz auf. Bei der RhMWL kann die verminderte QA möglicherweise von der geringen Halbwertsbreite stammen. Die QA der Proben Pd und PtMWL, die der Referenz ähnlich sind, liegen mit 5.7 und 5.8 % auch im selben Bereich. Die MWL von Bi und der gesamten 11. Gruppe weisen höhere QA auf, diese steigt antiproportional zur Ordnungszahl von 6.5 % für BiMWL bis zu 9.4 % für CuMWL. Im Vergleich zu Literaturinformationen sind annähernd 10 % QA ein hoher Wert^[63, 72, 106, 109, 120, 155-156]. Um die unterschiedliche Form der Spektren zu untersuchen, werden auch von MUDA als Ligand Anregungs- und Emissionsspektren gemessen und im Vergleich in Abbildung 3.17 dargestellt.

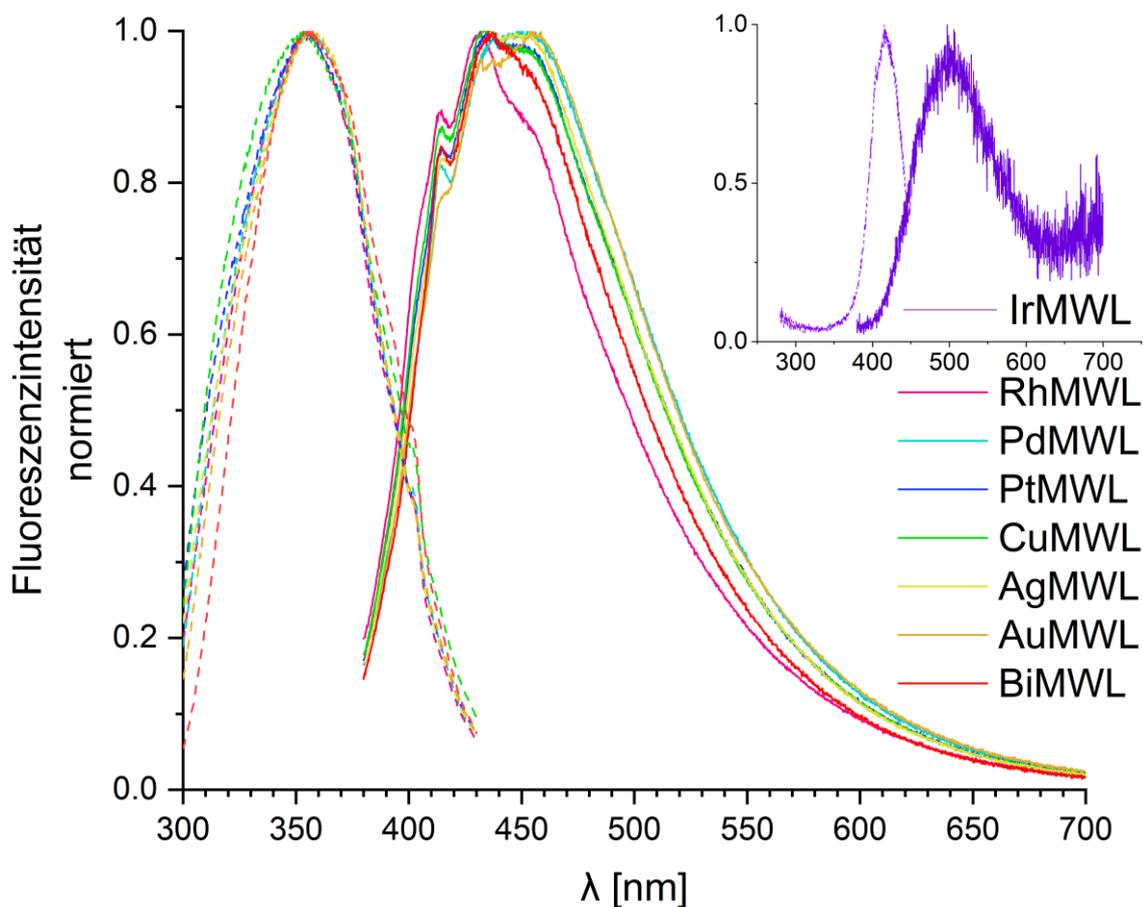


Abbildung 3.17: Vergleich von Anregungs- und Emissionsspektren der MWL mit MUDA in Diglyme

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Bei MUDA ist die Bild-Spiegelbild-Beziehung der Anregungs- und Emissionsseite nicht vollständig erfüllt. Dieser Befund und die verschiedenen Bandenlagen der maximalen Emissionsintensität deuten darauf hin, dass bei MUDA noch andere Lumineszenzprozesse ablaufen und gegebenenfalls auch Nebenreaktionen stattfinden. Die Ramanbande taucht in den Spektren ebenso wie bei GLU und TPA auf, jedoch kann hier keine Wellenlängeneinstellung gefunden werden, bei der diese nicht sichtbar ist. Die Zahlenwerte zu diesem Vergleich sind in Tabelle 3.9 zusammengestellt.

Tabelle 3.9: Maximale Fl-Emissions- ($\lambda_{EX} = 300 \text{ nm}$) und Anregungswellenlängen ($\lambda_{EM} = 485 \text{ nm}$) (für FLS1000) für die MWL je Metall für MUDA als Ligand und ihre Stokes-Verschiebung Δ

MWL	$\lambda_{EM \text{ max}}$ [nm]	$\lambda_{EX \text{ max}}$ [nm]	Δ [nm]
Rh	432.0	353.0	79.0
Ir	497.0	416.0	81.0
Pd	452.5	357.0	95.5
Pt	435.5	353.0	82.5
Cu	436.0	353.5	82.5
Ag	437.5	357.0	80.5
Au	454.0	357.0	97.0
Bi	435.0	356.0	79.0
Referenz	452.0	358.0	94.0

Bei MUDA sind die Werte der Stokes-Verschiebung größer als bei den anderen beiden Liganden und liegen zwischen 79 – 95.5 nm, was auch auf zusätzliche andere Lumineszenzprozesse hindeutet.

Zusammenfassung der fluoreszenzspektroskopischen Analyse

Insgesamt betrachtet, zeigen die MWL mit MUDA die höchsten absoluten QA, aber hier zeigt auch die Referenz ohne Metall die höchste QA. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den MNP spiegeln sich auch bei den MWL wider. Während die Proben mit GLU und TPA sehr einheitliche Werte über alle verwendeten Metalle zeigen, sind bei MUDA je Metall deutlich unterschiedliche Parameter zu erkennen – ebenso in den Fl-Spektren, die sich bei MUDA nicht nur in der Fl-Intensität, sondern auch deutlich bezüglich der Lage der

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Fl-Bande unterscheiden. GLU zeigt in den NP-Untersuchungen die schlechteste Stabilisierung von Metall, was eine Erklärung für die geringsten QA der drei Liganden sein kann. Einheitlich über alle drei Liganden weisen die IrMWL die niedrigste QA auf. Ir scheint unter den hier gegebenen Bedingungen fl-quenchede Eigenschaften zu besitzen und nicht für die Synthese fluoreszenter Cluster geeignet zu sein. CuMWL hingegen zeigen mit GLU und MUDA als Ligand die jeweils höchsten QA und sollten weiter untersucht werden. Bei dem Ligand TPA kann mit diesen Metallen keines gefunden werden, das die Fl-Eigenschaften im Vergleich zu den AuMWL verbessert. Neben den stationären Fl-Spektren soll im Folgenden die Möglichkeit genutzt werden, die Fl-Lebensdauer zu bestimmen.

3.2.2. Fluoreszenzlebensdauer von Mikrowellenlösungen

Die Fl-Lebensdauer wird mittels Einzelphotonenzählung ermittelt. An die erhaltenen Abklingkurven der MWL werden exponentielle Kurven mit meist drei Komponenten (τ_{1-3}) gefittet. Diese drei Komponenten erhalten über den Fit außerdem je eine Amplitude A. Die mittlere Fl-Lebensdauer $\langle \tau \rangle$ kann dann über folgende Formel 3.1 erhalten werden:

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1}{\sum A_{1-3}} * \tau_1 + \frac{A_2}{\sum A_{1-3}} * \tau_2 + \frac{A_3}{\sum A_{1-3}} * \tau_3 \quad \text{Formel 3.1}$$

Als Beispiel wird in Abbildung 3.18 der Fit der Abklingkurve der AuMWL mit TPA als Ligand dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

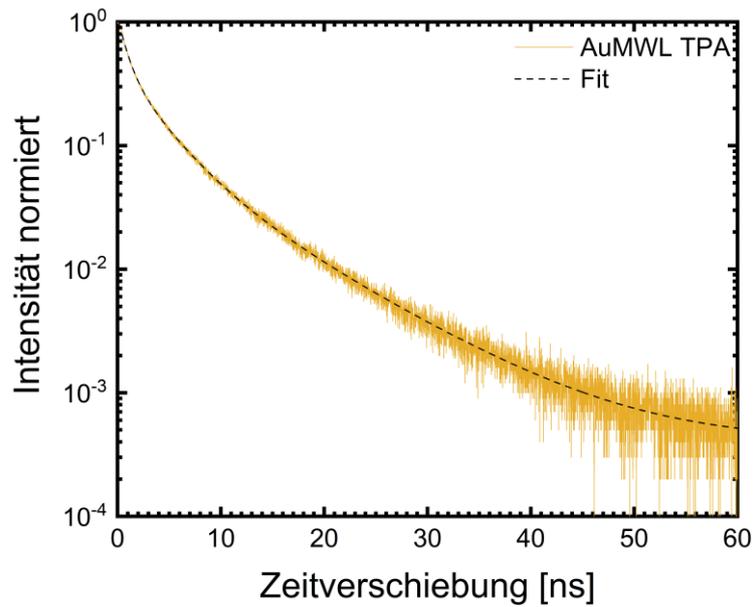


Abbildung 3.18: Abklingkurve der AuMWL mit TPA als Ligand und dem zugehörigen Fit

Nach dem gleichen Verfahren werden alle MWL behandelt und die erhaltenen Werte nachfolgend je nach Ligand dargestellt. Alle Werte mit den Amplituden sind außerdem in Tabelle 6.10 zusammengefasst.

...mit dem Ligand GLU

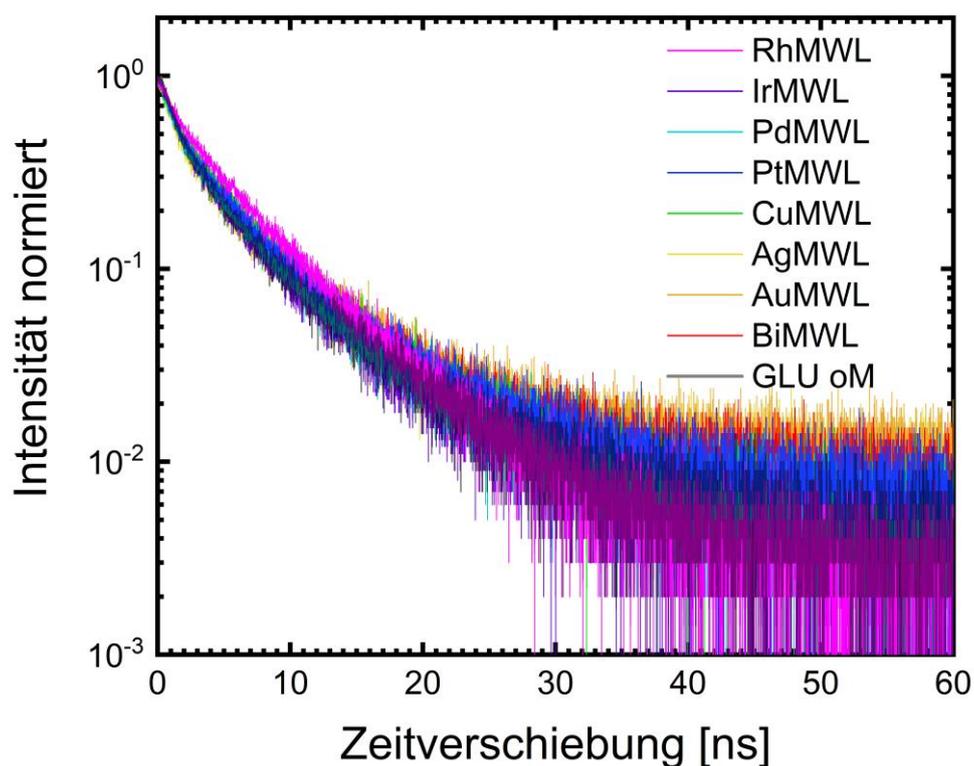


Abbildung 3.19: Abklingkurven der MWL mit dem Ligand GLU in Wasser im Vergleich zur Referenz

Die Abklingkurven mit dem Ligand GLU sind in Abbildung 3.19 dargestellt. Bereits ohne nähere Auswertung ist auffällig, dass die Kurven sehr ähnlich sind und kaum ein Unterschied in den Zahlenwerten der Fl-Lebensdauer zu erwarten ist. Die nach Formel 3.1 bestimmten Werte sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Tabelle 3.10: Übersicht der Fl-Lebensdauer der MWL mit GLU als Ligand in Wasser

MWL (GLU)	$\langle \tau \rangle$ [ns]	t_1 [ns]	t_2 [ns]	t_3 [ns]
Rh	4.6	1.6	5.9	19.4
Ir	3.2	1.0	3.6	9.7
Pd	3.5	0.9	4.1	10.3
Pt	3.8	1.1	4.4	11.2
Cu	4.1	1.0	4.1	10.3
Ag	3.5	1.1	4.5	11.7
Au	3.7	1.3	4.8	11.7

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Bi	3.8	1.3	5.1	13.8
Referenz	3.3	1.1	4.1	10.5

Die erhaltenen Werte sind sehr ähnlich und bestätigen auch die zuvor bestimmten QA. Je größer die QA umso länger sollte auch die Fl-Lebensdauer sein, das stimmt hier zumindest grob überein. Eine mittlere Lebensdauer von 3-5 ns zeigt in jedem Fall Fluoreszenz an^[101, 157] und da die Referenz ebenfalls im selben Zeitfenster liegt, bestätigt sich auch die Vermutung, dass hauptsächlich der Ligand für die Fluoreszenz verantwortlich ist und das Metall nur die Eigenfluoreszenz verstärkt oder quencht.

...mit dem Ligand TPA

Die Abklingkurven der MWL mit TPA als Ligand in Wasser sind in Abbildung 3.20 dargestellt und die erhaltenen Zahlenwerte der Fl-Lebensdauern in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

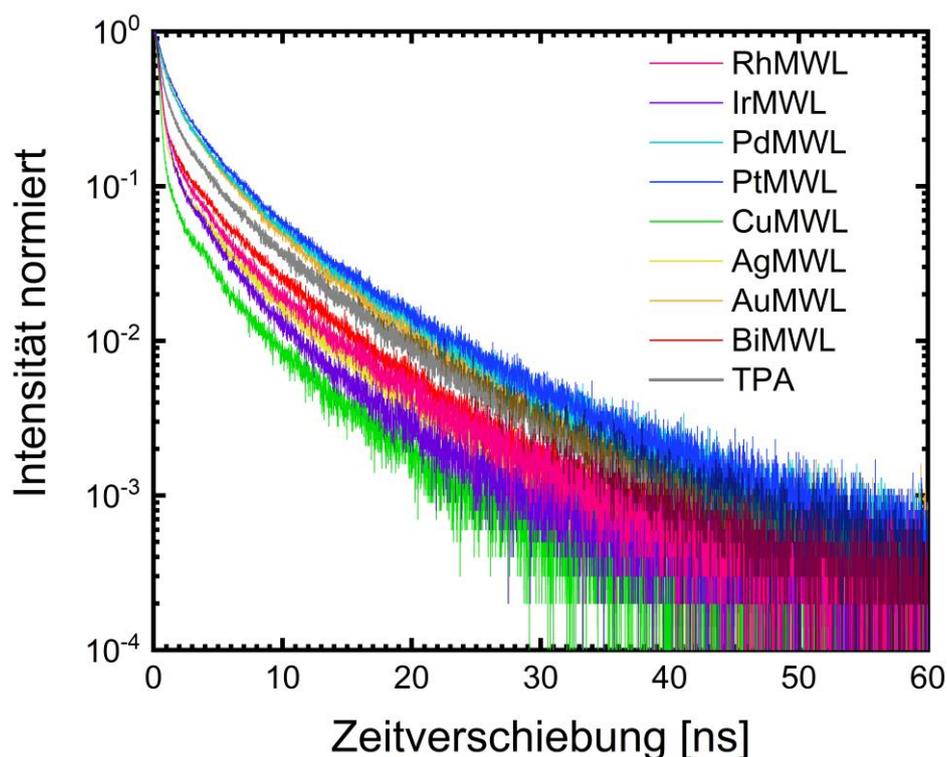


Abbildung 3.20: Abklingkurven der MWL mit dem Ligand TPA in Wasser im Vergleich zur Referenz

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.11: Übersicht der Fl-Lebensdauer der MWL mit TPA als Ligand in Wasser (*nur exponentieller Fit mit zwei Komponenten möglich)

MWL (GLU)	$\langle\tau\rangle$ [ns]	t_1 [ns]	t_2 [ns]	t_3 [ns]
Rh	1.1	0.5	3.6	12.1
Ir	0.8	0.4	3.1	10.1
Pd	2.4	0.6	2.6	8.2
Pt	2.5	0.7	2.9	8.7
Cu	0.7	0.4	4.7	-*
Ag	0.8	0.4	3.3	10.2
Au	2.3	0.8	3.3	8.8
Bi	1.0	0.3	2.8	7.7
Referenz	1.6	0.4	2.4	7.8

Bei TPA als Ligand liegen die Fl-Lebensdauern im Bereich von 0.7 bis 2.5 ns auch sehr nah beieinander und ebenso im Lebensdauerbereich von Fluoreszenz^[101, 157]. Hier stimmen die Werte ebenfalls gut mit den zuvor erhaltenen QA überein. Die Kurve der CuMWL kann hier lediglich mit zwei Komponenten gefittet werden, da das Signal zu schnell abklingt.

...mit dem Ligand MUDA

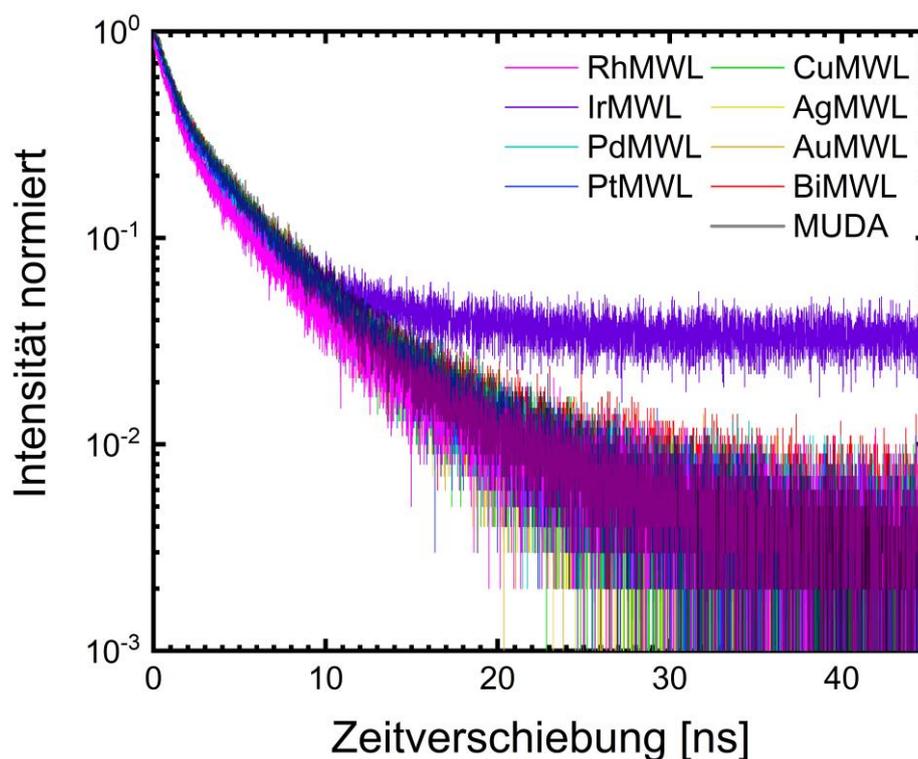


Abbildung 3.21: Abklingkurven der MWL mit dem Ligand MUDA in Diglyme im Vergleich zur Referenz

Tabelle 3.12: Übersicht der FL-Lebensdauer der MWL mit MUDA in Diglyme (*nur über zwei Größenordnungen gemessen, da Fluoreszenzintensität sehr gering)

MWL (GLU)	$\langle \tau \rangle$ [ns]	t_1 [ns]	t_2 [ns]	t_3 [ns]
Rh	2.4	0.9	3.8	13.5
Ir*	2.1	1.0	3.8	14.2
Pd	2.6	1.0	3.8	12.3
Pt	2.6	0.9	3.7	10.3
Cu	2.6	1.0	3.9	12.2
Ag	2.6	0.9	3.6	8.8
Au	2.7	0.8	3.4	8.4
Bi	2.6	1.0	3.8	11.9
Referenz	2.7	0.9	3.8	10.6

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Bei MUDA als Ligand sind die FL-Lebensdauern in Abbildung 3.21 und Tabelle 3.12 bis auf die von der IrMWL fast identisch im Bereich für Fluoreszenz bei 2.4 - 2.7 ns. Bei der IrMWL wurde nur die Abklingzeit über zwei Größenordnungen gemessen, da die Fluoreszenzintensität für die Anregungswellenlänge zu gering ist. Daher muss dieser Wert als Ausreißer betrachtet werden. Bei MUDA als Ligand liegt daher ebenfalls die Vermutung nahe, dass für die Fluoreszenz fast ausschließlich der Ligand verantwortlich ist.

Zusammenfassung der zeitaufgelösten Fluoreszenzanalyse

Die Abklingkurven von allen MWL zeigen einen exponentiellen Abfall mit drei Komponenten an und liegen im selben Größenbereich von ca. 1-4 ns, was der Bereich für Fluoreszenz ist. Da die Referenzen des Liganden im selben Bereich liegen, bestätigt dies die vorherige Vermutung, dass die Fluoreszenz größtenteils vom Ligand verursacht wird und das Metall, als Cluster oder nicht, diese gegebenenfalls verstärkt oder quencht. Im Literaturvergleich (s. Tabelle 1.2) lassen sich durchaus NC von Ag, Au, Pt und Cu mit unterschiedlichen Liganden und Größen finden, die eine Lebensdauer in diesem Bereich zeigen, als Beweis für die Anwesenheit der Cluster reicht dies aufgrund der Referenzwerte aber nicht aus. Über die Lumineszenzeigenschaften können über die Proben keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden.

3.3. Bimetallische Nanopartikel und Mikrowellenlösungen

In den Kapiteln 3.1 und 3.2 sind NP und MWL von monometallischen Proben untersucht und charakterisiert. Im Folgenden soll untersucht werden, ob mithilfe dieser Synthesemethode auch bimetallische Proben hergestellt werden können und welche Eigenschaften diese besitzen. In der Literatur werden in diesem Zusammenhang Synergieeffekte untersucht, die Vorteile von zwei oder mehr Metallen kombinieren.^[74-75, 82, 158] Daher werden in Kapitel 3.3.1 zunächst Mischungen aus Au und Ag verwendet, da diese vielfach literaturbekannt sind. Da Au bereits am besten charakterisiert ist, wird Au in Kapitel 3.3.2 mit anderen Metallen gemischt, die ebenfalls eine hohe QA in den FL-Spektren zeigen.

3.3.1. Gold-Silber-Nanopartikel und -Mikrowellenlösungen

Nanopartikel

In einem ersten Schritt werden zunächst NP mit verschiedenen Mischungsverhältnissen aus Au und Ag (Au_xAg_yNP) hergestellt. Dafür werden beide Metallsalz-DDAB-Lösungen vor der Reduktion mit Natriumtetrahydridoborat vorgelegt. Die Gesamtmenge an Lösung wird dabei nicht verändert. Für alle drei Liganden werden je drei verschiedene Mischungsverhältnisse für Au und Ag hergestellt (3:1; 1:1; 1:3). Diese sind in Tabelle 3.13 mit der beobachteten Farbe und der UV/Vis-Bande zusammengestellt.

Tabelle 3.13: Übersicht über die hergestellten bimetalischen Au_xAg_yNP mit dem jeweiligen Anteil an Ag bzw. Au (Vergleich der verschiedenen Liganden unter Angabe des optischen Farbeindrucks und der maximalen Extinktionswellenlänge) *nicht bestimmbar

Ligand	Anteil		Farbe	λ_{max} [nm] UV/Vis
	Ag (y)	Au (x)		
GLU	1	-	Braungelb	420
	3	1	Grau-Violett	*
	1	1	Grau	*
	1	3	Rot-Violett	*
	-	1	Purpur	530
	1	-	Gelb	430
TPA	3	1	Braun-Violett	490
	1	1	Orange	560
	1	3	Violett	530
	-	1	Purpur (Goldener Glanz)	525
	1	-	Hellbraun bis Gelb	365
MUDA	3	1	Braun	*
	1	1	Braun-Violett	550
	1	3	Violett (dunkel)	565
	-	1	Violett	565

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Da die beiden Lösungen mit den metallhaltigen Spezies zunächst vermischt und dann gemeinsam reduziert werden, ist hier eine statistische Verteilung der Metalle (hier Ag und Au) innerhalb jedes einzelnen NP zu erwarten. Der beobachtete Farbeindruck der bimetallicen NP ist meist eine Mischung aus den Farben beider Edukte und bestätigt zunächst diese Vermutung. Eine statistische Verteilung von zwei Metallen in einem NP lässt so auch eine neue Bande im UV/Vis-Spektrum erwarten. Zwei verschiedene Spezies von monometallicen NP (hier AgNP und AuNP) in einer Lösung würden zwei Banden im Spektrum erzeugen, die denen der einzelnen NP entsprechen sollten (je eine Bande der AgNP und AuNP). Für speziellere Formen von NP, z.B. *core-shell*- oder janusförmige NP, werden in der Literatur deutlich komplexere Synthesemethoden angewandt^[75, 87]. Um die Vermutung der statistischen Verteilung der Metalle Ag und Au in den NP mit einer hervorgerufenen neuen Bande im Spektrum zu prüfen, werden auch hier UV/Vis-Spektren aufgenommen. Es werden 10 mg bimetalliche NP mit 1 bzw. 1.5 mmol Ligand in 6 ml Lösungsmittel gelöst und die Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen nachfolgend getrennt für die Liganden dargestellt. Zusätzlich wird zum Vergleich auch jeweils eine Lösung aus 5 mg AgNP und 5 mg AuNP (Au+AgNP) hergestellt und überprüft, ob im UV/Vis-Spektrum zwei Banden erzeugt werden.

...mit dem Ligand GLU

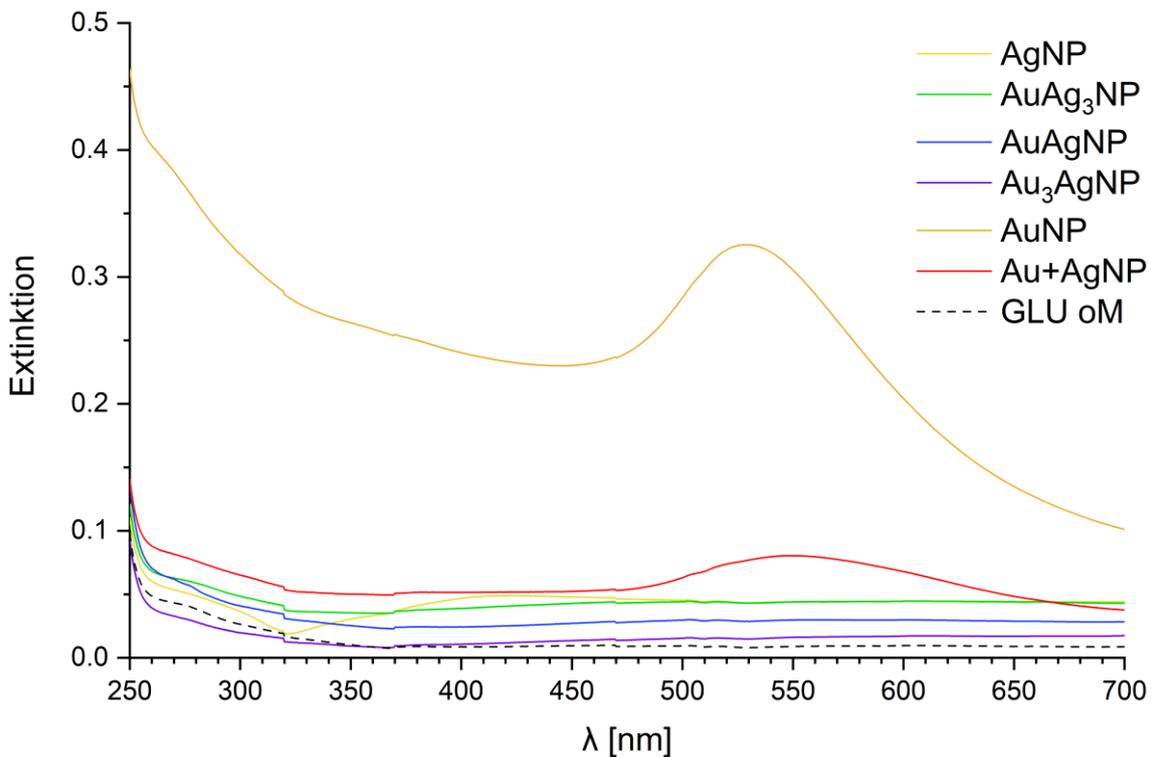


Abbildung 3.22: UV/Vis-Spektren der Au_xAg_yNP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz

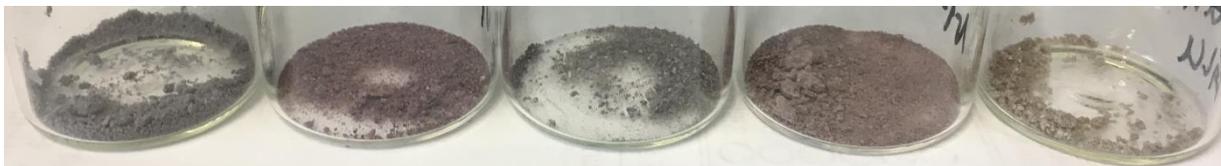


Abbildung 3.23: Fotos der gemischten Au_xAg_yNP mit GLU als Ligand (NP v.l.n.r.: Au, Au₃Ag, AuAg, AuAg₃, Ag)

Ein Foto aller Au_xAg_yNP mit GLU als Ligand ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Das UV/Vis-Spektrum mit den Au_xAg_yNP in Abbildung 3.22 zeigt im Vergleich zu den Ag bzw. AuNP keine neuen Extinktionsmaxima für die gemischten NP. Das Spektrum der Au+AgNP weist immer noch das AuNP-Extinktionsmaximum bei 530 nm auf, jedoch nicht das der AgNP. Da die Bande der AgNP im Spektrum wenig intensiv ist, kann es hier überlagert sein. Die Bande der AuNP kommt in den Spektren der Au_xAg_yNP nicht mehr vor, was dafür spricht, dass eine neue Spezies an NP in diesen Proben vorliegt. Eine erfolgreiche Synthese von Au_xAg_yNP mit GLU als Ligand ist anzunehmen.

...mit dem Ligand TPA

Bei TPA wird wie mit GLU vorgegangen und es werden zunächst UV/Vis-Spektren aufgenommen (s. Abbildung 3.24).

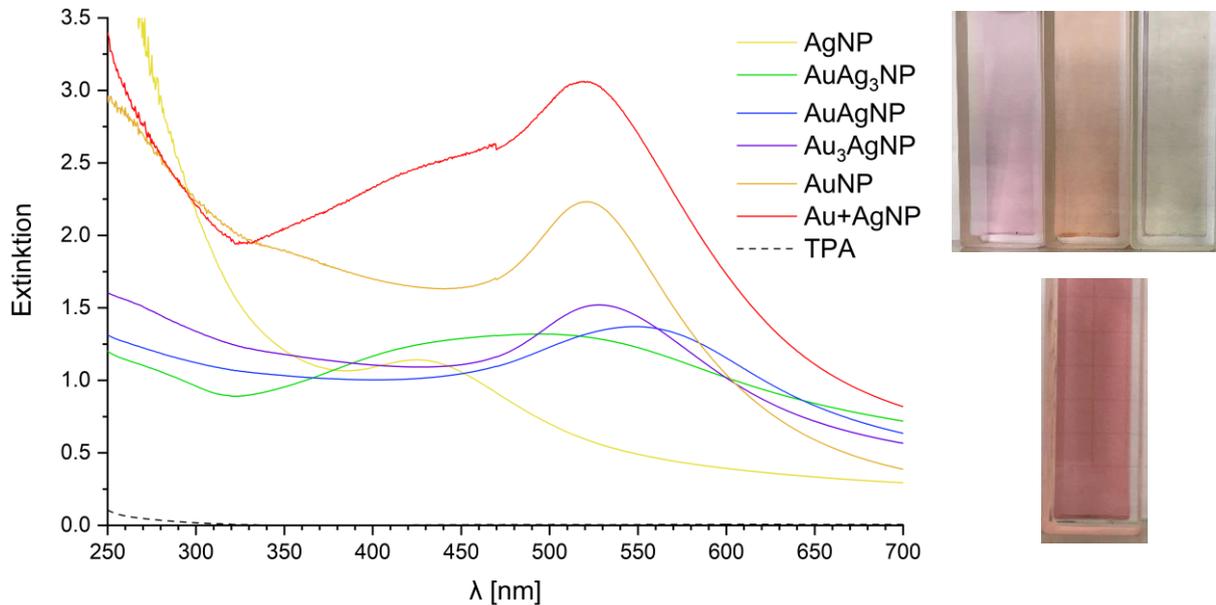


Abbildung 3.24: UV/Vis-Spektren der Au_xAg_yNP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (Fotos rechts: reduzierte Metallsalz-DDAB-Lösungen; oben: v.l.n.r. Au, AuAg, Ag; unten: Au+Ag)

Das UV/Vis-Spektrum der Au+AgNP zeigt hier im Gegensatz zu GLU beide Maxima der Spektren der AgNP und AuNP bei 430 nm und 525 nm. In den UV/Vis-Spektren der Au_xAg_yNP mit TPA wird jeweils nur eine Bande hervorgerufen. Diese liegt im selben Wellenlängenbereich wie die der AuNP-Bande. Da die Spektren der drei Au_xAg_y -Mischungen je nur noch ein Maximum aufweisen, ist von einer statistischen Verteilung und somit neuen Spezies an NP auszugehen. Das Spektrum der 1:3-Mischung von Au und Ag (AuAg₃NP) zeigt eine sehr breite Bande mit einem Extinktionsmaximum bei 490 nm und liegt damit, wie erwartet, zwischen dem der monometallischen Ag und AuNP. Die Extinktionsmaxima der Spektren der 3:1- (Au₃AgNP) und 1:1-Mischung (AuAgNP) liegen jedoch entgegen der Erwartung mit 530 und 560 nm bei höheren Wellenlängen als das Maximum der AuNP.

Stichprobenartig werden die AuAg₃NP mit TPA mittels Elementaranalyse untersucht und das Ergebnis im Vergleich zu den monometallischen NP in Tabelle 3.14 dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.14: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der AuAg₃NP mit TPA als Ligand im Vergleich zu AgNP und AuNP (*P ist aus dem Verhältnis von P/C = 0.4 für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: P [%] = C [%] * 0.4; Δ = 100 % - Σ (C+H+N+S+P) [%])

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	P* [%]	N/C	Δ [%]
AgNP	18.4	3.9	9.2	0	7.9	0.5	60.6
AuAg ₃ NP	5.5	3.3	2.2	0	2.4	0.4	86.6
AuNP	4.4	3.7	0.7	0	1.9	0.2	89.3

Das Ergebnis der Elementaranalyse gibt einen Hinweis auf einen möglichen Synergieeffekt. Während die AgNP beim Restanteil mit 60.6 der einzige Ausreißer unter 80 % für den Ligand TPA sind, zeigt sich bei den AuAg₃NP ein Δ = 86.6 %, das ins Bild der anderen monometallischen Proben passt. Es ist daher davon auszugehen, dass die anderen Mischungsverhältnisse ähnliche Ergebnisse zeigen und erfolgreich Au_xAg_yNP mit dem Ligand TPA hergestellt werden können.

...mit dem Ligand MUDA

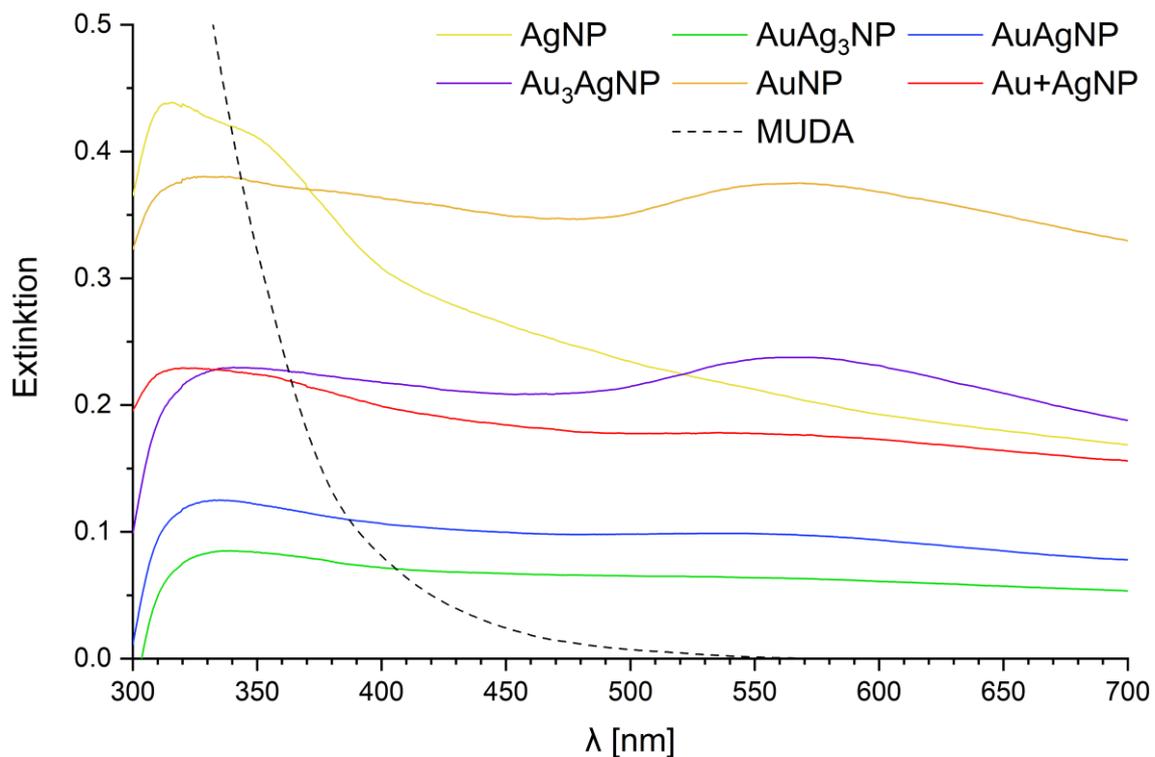


Abbildung 3.25: UV/Vis-Spektren der Au_xAg_yNP mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Bei den UV/Vis-Spektren aller gemischten Au_xAg_yNP in Abbildung 3.25 zeigt sich das gleiche Bild, wie bei den monometallischen NP: Die Farbintensität der Proben lässt sich im Spektrum nicht abbilden. Kleine Extinktionsmaxima finden sich nur für AuAgNP und Au_3AgNP bei respektive 550 nm und 565 nm. Die Bande der AuAgNP liegt damit wieder zwischen den Banden der monometallischen NP von Au bzw. Ag, die Bande der Au_3AgNP liegt hier jedoch an derselben Position der AuNP. Da die AuAg₃NP kein detektierbares Maximum aufweisen und die Au+AgNP nur das Maximum der AuNP zeigen, kann eine erfolgreiche Synthese über die UV/Vis-Spektren für MUDA als Ligand nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

Mikrowellenlösungen

Von diesen bimetallic Proben werden ebenfalls Mikrowellenlösungen hergestellt, um zu überprüfen, ob sich dort auch Synergieeffekte zeigen. Die Zusammenfassung der fl-spektroskopischen Untersuchungen dieser MWL ist in Tabelle 3.15 aufgeführt.

Tabelle 3.15: Fl-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (für F-2700) und Quantenausbeuten für die verschiedenen Mikrowellenlösungen je nach Ligand und Anteil an Au und Ag

Ligand (Lösungsmittel)	Anteil		$\lambda_{EM\ max}$ [nm]	λ_{Ex} [nm]	QA [%]
	Ag	Au			
GLU (Wasser)	1	-	407.5	325	0.6
	3	1	404	325	0.5
	1	1	405.5	325	0.6
	1	3	402.5	325	0.5
	-	1	412.5	325	0.8
	1	+ 1	402.5	325	0.5
	Referenz		409	325	0.7
TPA (Wasser)	1	-	410.5	330	0.6
	3	1	411.5	330	0.9
	1	1	409.5	330	1.0

Eigene Ergebnisse und Diskussion

MUDA (Diglyme)	1	3	410.5	330	0.9	
	-	1	407.5	330	5.4	
	1	+	1	409	330	0.8
	Referenz		402	330	1.1	
	1	-	433	360	7.2	
	3	1	424	350	6.9	
	1	1	427	350	7.7	
	1	3	427.5	350	6.5	
	-	1	384	350	7.0	
	1	+	1	427.5	350	6.0
	Referenz		406	350	5.2	

...mit dem Ligand GLU

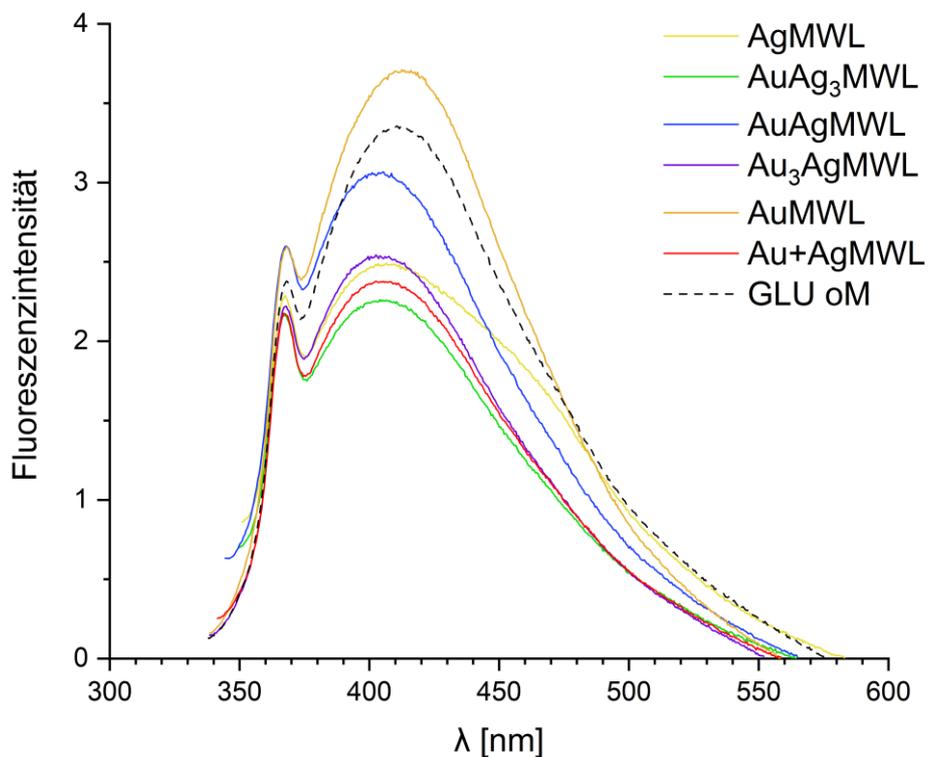


Abbildung 3.26: Fl-Spektren der MWL aller Au_xAg_y -Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{EX} = 325 \text{ nm}$)

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Bei der Betrachtung der FI-Spektren der Au_xAg_y MWL mit GLU als Ligand in Wasser in Abbildung 3.26 lässt sich zumindest für die QA kein Synergieeffekt erkennen. Die Proben unterscheiden sich im FI-Spektrum kaum voneinander und weisen alle eine geringere QA als die Referenz auf. Eine erfolgreiche Synthese von bimetallicen MWL mit GLU ist nicht sicher zu belegen. Sollte die Synthese trotz des fehlenden Belegs erfolgreich verlaufen sein, ist auf jeden Fall festzuhalten, dass keine positiven Einflüsse auf die FI-Eigenschaften zu erkennen sind.

...mit dem Ligand TPA

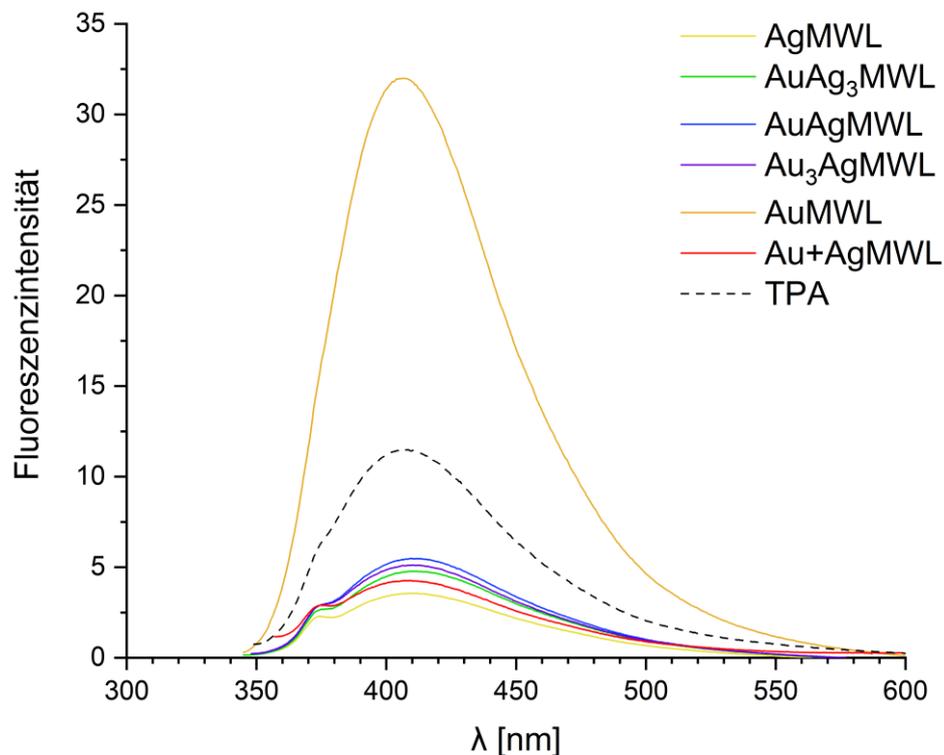


Abbildung 3.27: FI-Spektren der MWL aller Au_xAg_y -Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand TPA in Wasser ($\lambda_{EX} = 330$ nm)

Die QA der AgMWL konnte über den Zusatz von Au gesteigert werden (s. Abbildung 3.27). Die gemischt-metallischen Proben sind jedoch alle deutlich weniger fluoreszent als die Referenz und bleiben deutlich hinter der QA der AuMWL mit TPA zurück. Überraschend ist, dass der Zusatz von AgNP zu den AuNP bereits die Fluoreszenz der MWL deutlich quencht (Au+AgMWL).

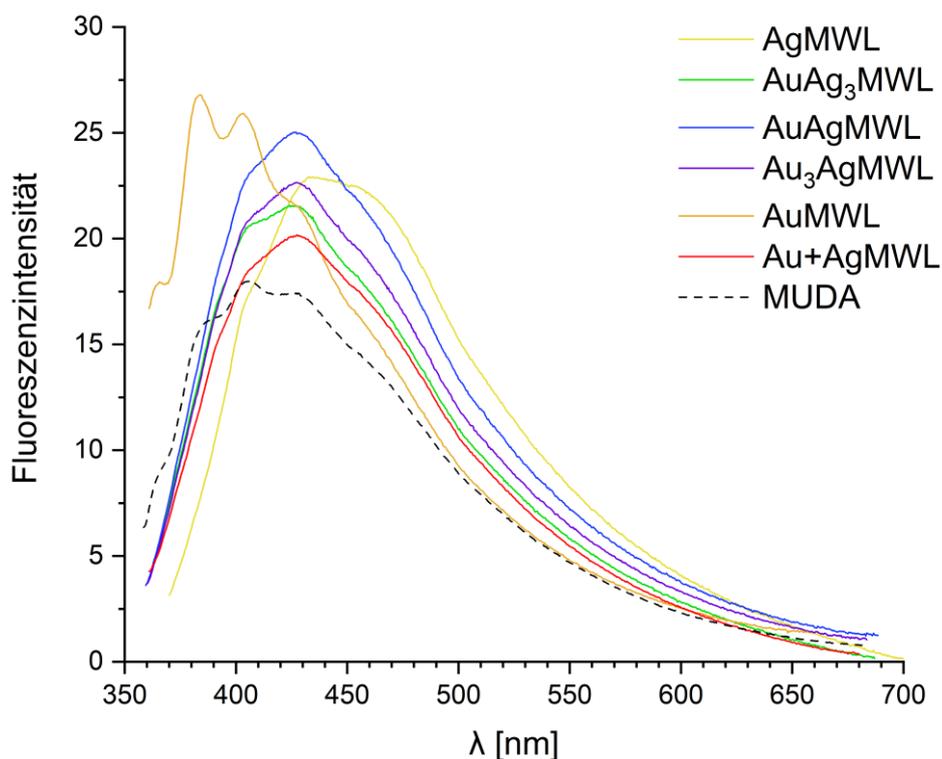
...mit dem Ligand MUDA

Abbildung 3.28: Fl-Spektren der MWL aller Au_xAg_y -Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand MUDA in Diglyme ($\lambda_{EX} = 350 - 360 \text{ nm}$)

Bei den Au_xAg_y MWL von MUDA zeigt sich in den Fl-Spektren in Abbildung 3.28 im Gegensatz zu GLU und TPA eine veränderte Bandenlage. Die Emissionsmaxima der Fl-Banden der Au_xAg_y MWL liegen zu höheren Wellenlängen verschoben als die der monometallischen Ag bzw. AuMWL. Außerdem zeigen diese MWL alle mehr Fl-Intensität als die Referenz. Allerdings werden hier neben der leicht verschobenen Bandenlage keine signifikanten Synergieeffekte beobachtet.

Zusammenfassung der Analyse der gemischten Gold-Silber-Proben

Die Synthese von Au_xAg_y NP ist mit allen Liganden wahrscheinlich, aber nur bei TPA UV/Vis-spektroskopisch auch definitiv nachzuweisen. Die Betrachtung der MWL zeigt nur bei MUDA eine veränderte Bandenlage im Fl-Spektrum. Bei den MWL von GLU und TPA können keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden. Daher soll im folgenden Kapitel 3.3.2 die Verwendung von Au mit weiteren Metallen getestet werden.

3.3.2. Weitere bimetallische Nanopartikel und Mikrowellenlösungen

Nanopartikel

Für weitere bimetallische Proben soll Au mit den Metallen gemischt werden, die jeweils die höchsten QA in den MWL gezeigt haben. Dafür werden für den Liganden GLU Cu und Pd und für TPA Pd und Pt ausgesucht. Es werden zunächst jeweils NP der 1:1 Mischungen hergestellt und diese UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Eine Übersicht ist in Tabelle 3.16 dargestellt. Die Spektren werden nachfolgend getrennt nach Ligand diskutiert.

Tabelle 3.16: Übersicht über die weiteren hergestellten bimetallischen NP mit Au (Vergleich der verschiedenen Metalle unter Angabe des optischen Farbeindrucks und der maximalen Extinktionswellenlänge) *nicht bestimmbar

Ligand	Anteil			Farbe	λ_{\max} [nm] UV/Vis
	Cu	Pd	Au		
GLU	-	1	-	Hellbeige	*
	-	1	1	Violett	570
	1	-	-	Hellgrau	*
	-	1	1	Rot-violett	555
	-	-	1	Purpur	530
TPA	Pd	Pt	Au		
	1	-	-	Hellgrau	*
	1	-	1	Graublau	527
	-	1	-	Braun	*
	-	1	1	Rotbraun	511
	-	1	3	Rotbraun	513
	-	1	9	Dunkelbraun	524
-	-	1	Purpur (Goldener Glanz)	525	

...mit dem Ligand GLU

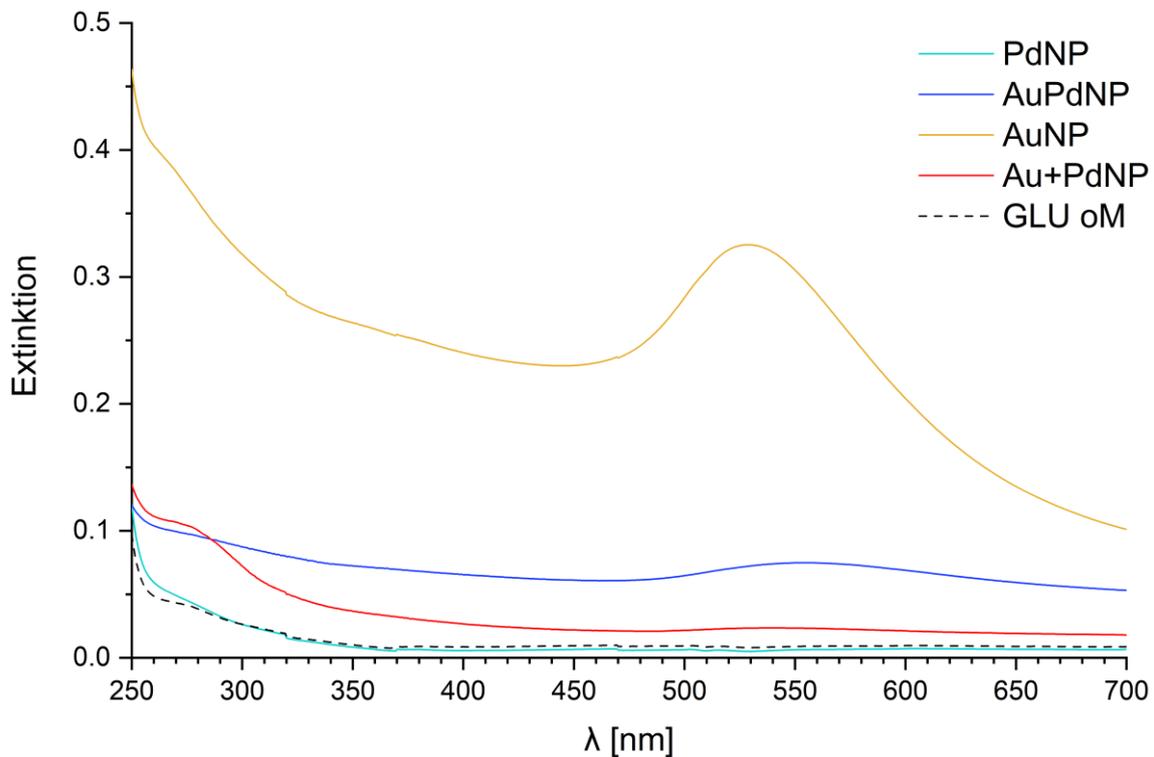


Abbildung 3.29: UV/Vis-Spektren der AuPdNP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz

PdNP zeigen mit GLU als Ligand kein Extinktionsmaximum im UV/Vis-Spektrum, während das der AuNP eine sehr intensive Bande bei 530 nm zeigt. Die Vergleichsprobe Au+PdNP zeigt im Spektrum in Abbildung 3.29 nur die AuNP-Bande bei 530 nm aber deutlich abgeschwächt. Das Spektrum der bimetallicen AuPdNP zeigt eine davon verschiedene Bande mit einem Maximum bei 570 nm, die im Vergleich zu der der AuNP von geringerer Intensität ist. Obwohl die PdNP im Spektrum keine eigene Bande zeigen, verschiebt sich das Extinktionsmaximum damit bathochrom um 40 nm, was ein Hinweis auf Synergieeffekte und der Beweis für bimetalliche AuPdNP sein kann.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

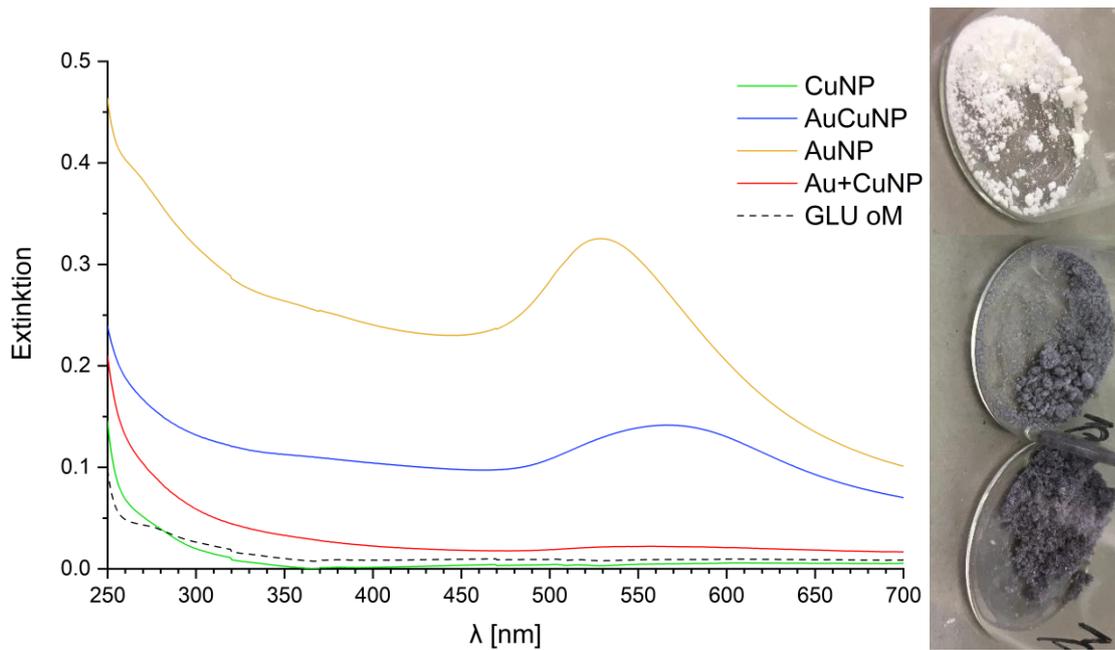


Abbildung 3.30: UV/Vis-Spektren der AuCuNP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz und Fotos der AuCuNP (NP: oben Cu, Mitte AuCu, unten Au)

Bei dem Spektrum der AuCuNP in Abbildung 3.30 zeigt sich ein identisches Bild zu dem Spektrum der AuPdNP. Au+CuNP zeigen nur eine wenig intensive AuNP-Bande im Spektrum und das Extinktionsmaximum der AuCuNP ist im Vergleich zu AuNP bathochrom um 25 nm verschoben.

...mit dem Ligand TPA

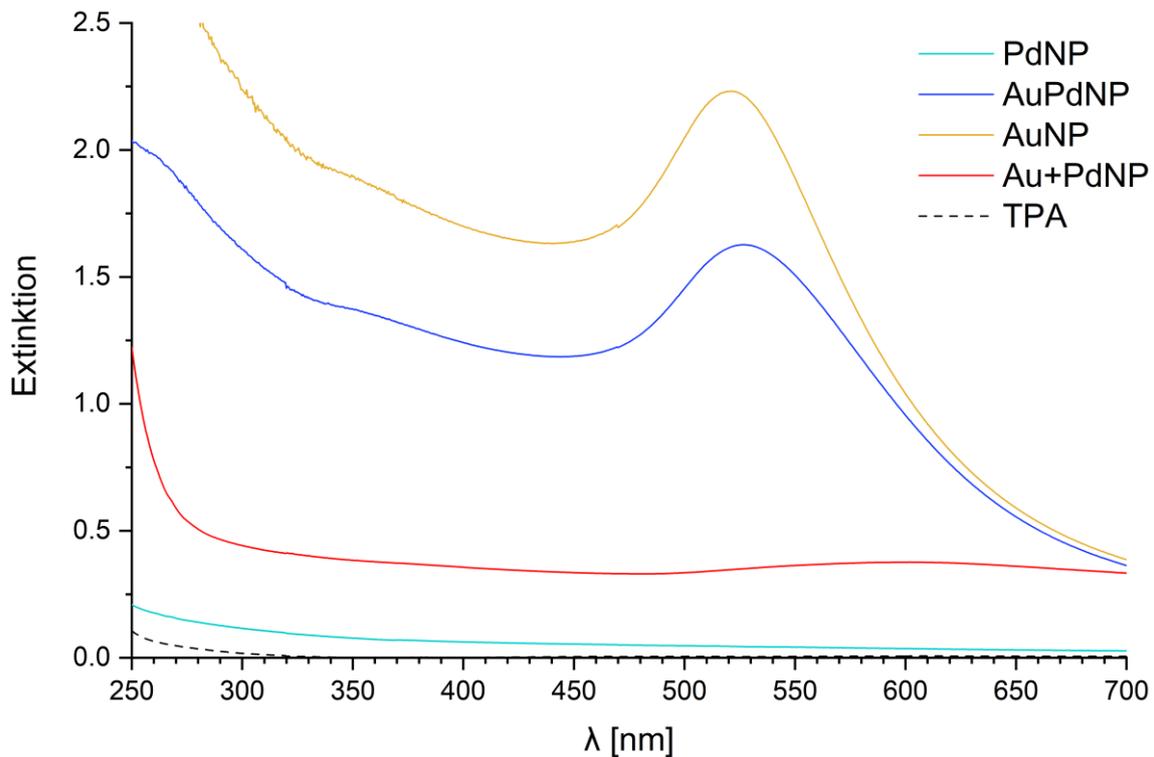


Abbildung 3.31: UV/Vis-Spektren der AuPdNP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz

In Abbildung 3.31 ist das UV/Vis-Spektrum der AuPdNP mit dem Ligand TPA dargestellt. Im Gegensatz zu den Spektren von GLU ist hier keine deutliche Verschiebung der Bande bei den gemischten NP zu beobachten. Die Banden im UV/Vis-Spektrum liegen sehr nah beieinander: Die Bande der AuNP liegt bei 525 nm, die der AuPdNP bei 527 nm. Die Intensität der Extinktion ist bei den Au+PdNP deutlich verringert und zeigt nicht mehr das Extinktionsmaximum der AuNP, sondern ein neues schwaches Maximum bei 602 nm. Die Synergieeffekte können im Vergleich zu GLU bei AuPdNP TPA nicht beobachtet werden.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

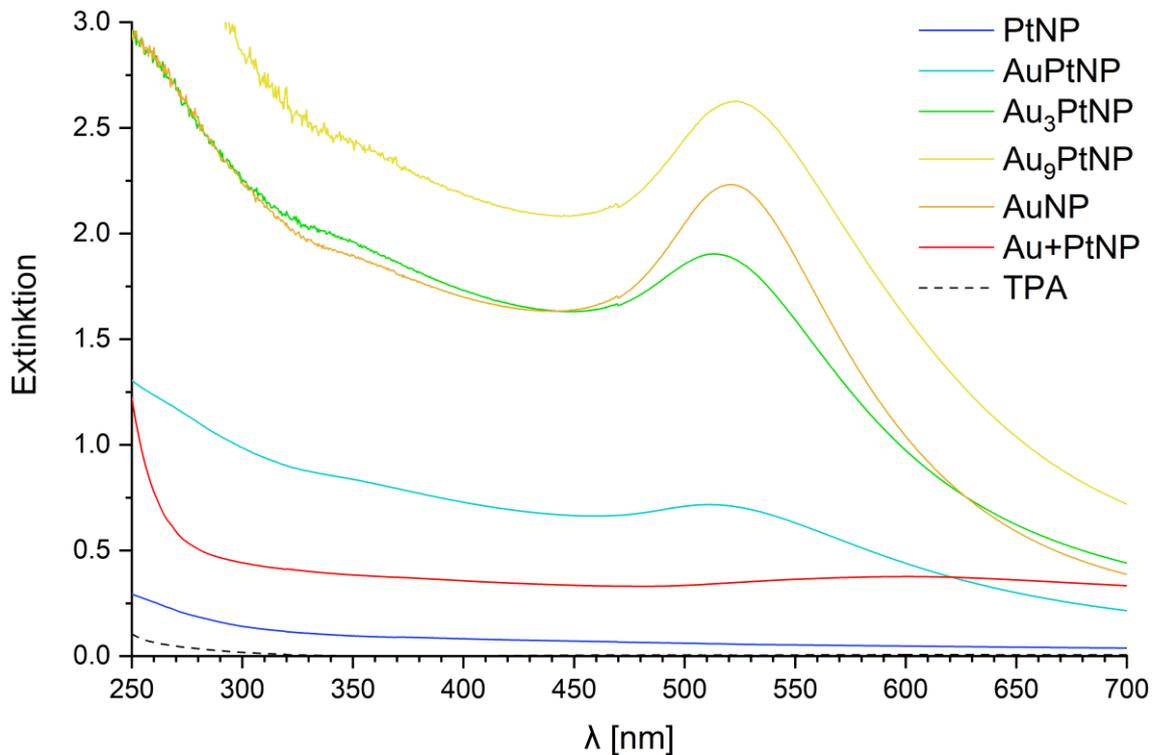


Abbildung 3.32: UV/Vis-Spektren der AuPtNP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz



Abbildung 3.33: Foto der NP mit TPA in Wasser (Mitte AuPd, links AuPt, rechts Au₃Pt)

Bei den AuPtNP liegen die gleichen Grundvoraussetzungen wie bei Pd vor, die PtNP zeigen im UV/Vis-Spektrum keine Bande. Die AuPtNP hingegen zeigen in Abbildung 3.32 bei 511 nm eine hypsochrom zu den AuNP bei 525 nm verschobene Bande. Diese ist aber deutlich weniger intensiv. Diese NPs sollen im Folgenden mit MW bestrahlt werden und die MWL anschließend untersucht werden, ob sich noch mehr Synergieeffekte zeigen. Bei den AuPtNP ließ sich aber keine farblose, fluoreszente MWL erhalten. Diese NP scheinen besonders stabil zu sein. Daher werden noch weitere Mischungen mit höherem Anteil an Au getestet: Au₃PtNP und Au₉PtNP. Mit steigendem Au-Anteil nähert sich die UV/Vis-Bande der der AuNP an ($\lambda_{\max} = 513 \text{ nm}$ und 524 nm). Eine farblose MWL kann bei keiner dieser Proben erhalten werden, daher wird diese nachfolgend nicht weiter erwähnt. Die Mischung aus Au und Pt scheint für die Herstellung fluoreszenter NC nicht geeignet zu sein.

Mikrowellenlösungen

Die Ergebnisse der fl-spektroskopischen Analyse der bimetallischen MWL sind in Tabelle 3.17 zusammengefasst und werden nachfolgend wieder für die einzelnen Liganden diskutiert.

Tabelle 3.17: Fl-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (für F-2700) und Quantenausbeuten für die verschiedenen Mikrowellenlösungen je nach Ligand und Anteil an Au und dem zweiten Metall

Ligand (Lösungsmittel)	Anteil			$\lambda_{EM\ max}$ [nm]	λ_{EX} [nm]	QA [%]
	Cu	Pd	Au			
GLU (Wasser)	-	1	-	408	325	1.1
	-	1	1	405.0	325	0.5
	-	1	+ 1	405.5	325	1.2
	1	-	-	408.5	325	1.7
	1	-	1	405.5	325	0.9
	1+	-	1	406.0	325	1.3
	-	-	1	412.5	325	0.8
	Referenz			409	325	0.7
TPA (Wasser)		Pd	Au			
	1		-	408.5	330	2.3
	1		1	404.5	335	9.0
	-		1	406.5	330	5.4
	1	+	1	407.0	330	2.3
	Referenz			402.0	330	1.1

...mit dem Ligand GLU

Mit dem Ligand GLU kommen zwei verschiedene Probenansätze mit Au zur Anwendung, einmal mit Pd und einmal mit Cu. Die AuPdNP zeigen im UV/Vis-Spektrum Hinweise auf Synergieeffekte. Im Fl-Spektrum in Abbildung 3.34 sind diese jedoch nicht zu beobachten.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Während die MWL mit Au und Pd eine QA von 1.1 bzw. 0.8 % zeigen, weist die AuPdMWL nur eine QA von 0.5 % auf und liegt damit deutlich unterhalb des Wertes der Referenz. Die Vergleichsprobe Au+PdMWL zeigt sogar eine höhere QA als Pd allein. Die Wellenlängen der Emissionsbanden mit der maximalen Intensität liegen im Spektrum auch sehr nah beieinander mit 405.0 nm für die AuPdMWL und 405.5 nm für Au+PdMWL. Damit liegen diese bei niedrigeren Wellenlängen als die Banden der monometallischen Proben.

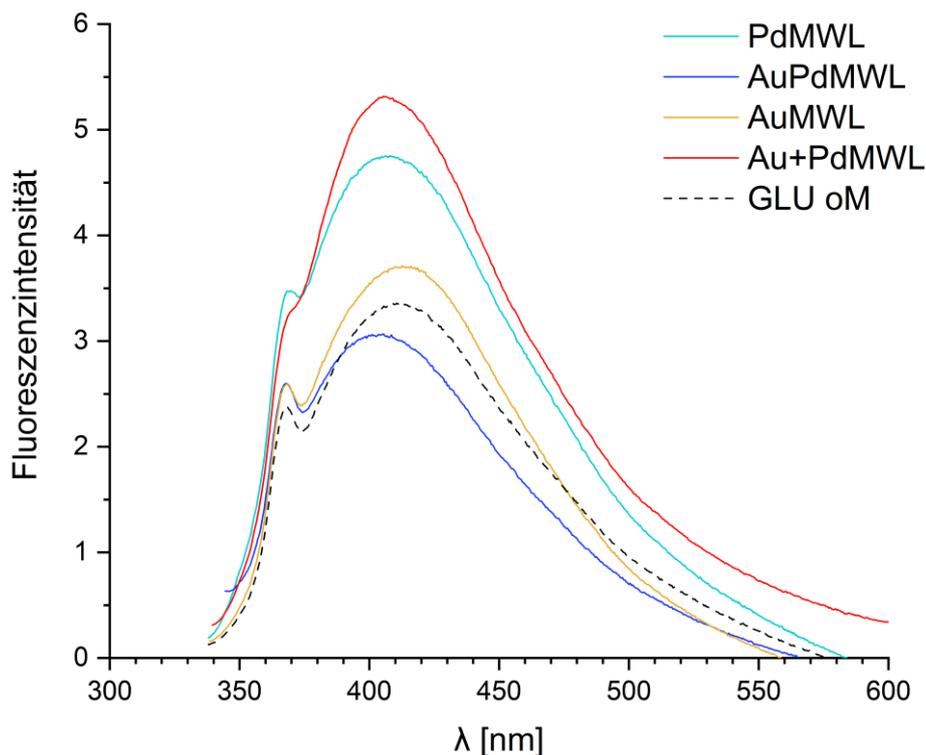


Abbildung 3.34: FL-Spektren der MWL der AuPd-Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{\text{EX}} = 325 \text{ nm}$)

Auch bei den MWL von Au mit Cu lässt sich bei der Betrachtung des FL-Spektrums in Abbildung 3.35 kein Hinweis auf Synergieeffekte finden, da sowohl die QA der AuCuMWL, als auch der Au+CuMWL unterhalb der QA von Cu liegt und auch die maximalen Emissionswellenlängen im selben Bereich, wie die der AuPdMWL.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

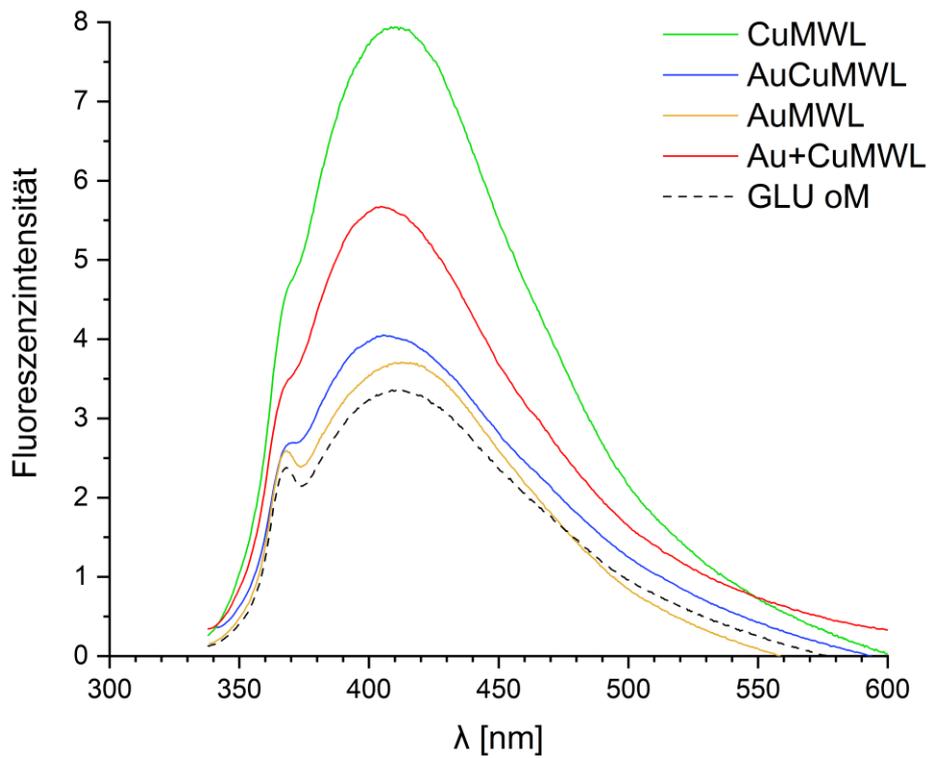


Abbildung 3.35: Fl-Spektren der MWL der AuCu-Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{\text{EX}} = 325 \text{ nm}$)

...mit dem Ligand TPA

Da sich mit dem Ligand TPA die MWL der Mischung von Au mit Pt nicht entfärben lassen und keine Fluoreszenz zeigen, kann nachfolgend nur die Mischung von Au mit Pd untersucht werden. Die Fl-Spektren der AuPdMWL sind in Abbildung 3.36 dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

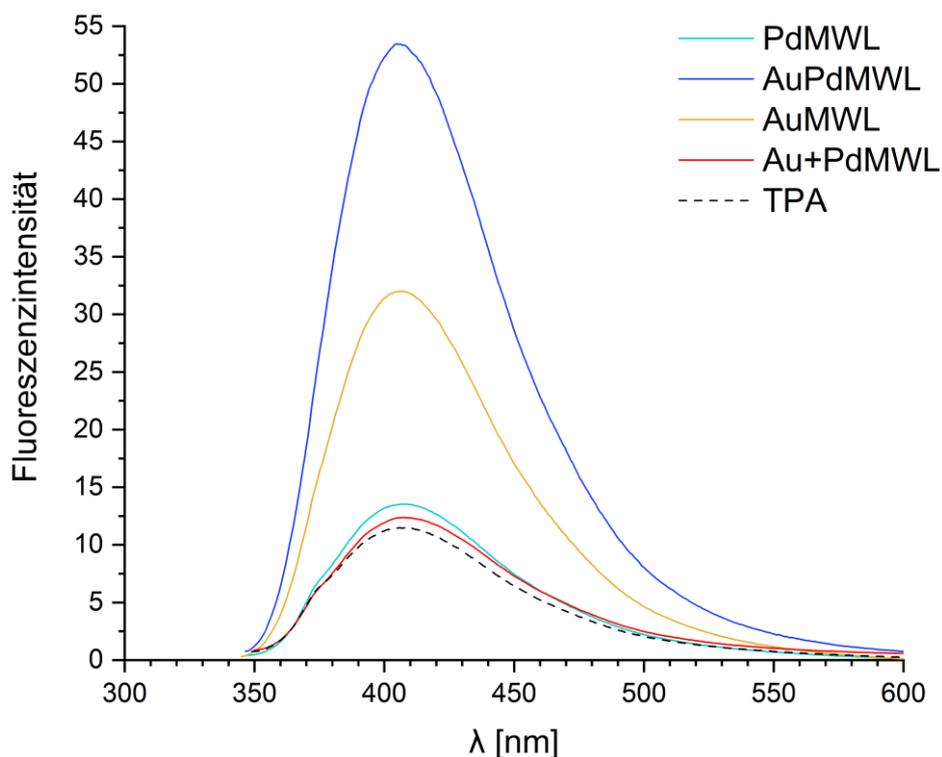


Abbildung 3.36: Fl-Spektren der MWL aller AuPd-Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand TPA in Wasser ($\lambda_{\text{EX}} = 330\text{-}335$ nm)

Obwohl sich im UV/Vis-Spektrum der AuPdNP keine Hinweise auf Synergieeffekte finden können, gibt es diese deutlich im Fl-Spektrum. Während die Vergleichsprobe von Au+PdMWL mit TPA nur dieselbe QA von 2.3 %, wie die PdMWL aufweist, zeigt die AuPdMWL mit einer QA von 9.0 % eine fast doppelt so hohe QA im Vergleich zu den AuMWL. Eine solche Steigerung kann hier auf Synergieeffekte der Metalle zurückgeführt werden. Die Wellenlänge der maximalen Emissionsbande liegt hier bei 404.5 nm und damit unter der der monometallischen Proben, aber höher als die der Referenz (s. Tabelle 3.17). Wie oben bereits diskutiert, ist eine solch hohe QA in wässriger Lösung im Vergleich zu Literaturinformationen im oberen Bereich^[155]. Außerdem gibt es nur wenige Beispiele von gemischten AuPdNC in der Literatur^[64, 145, 159].

Zusammenfassung der weiteren gemischten bimetallichen Proben

Bei den Mischungen von Au mit Cu/Pd für GLU als Ligand und mit Pd/Pt gibt es deutliche Hinweise auf die Ausprägung von Synergieeffekten. Die UV/Vis-Spektren der AuCuNP und AuPdNP mit GLU zeigen deutliche Bandenverschiebungen im Vergleich zu AuNP, im Fl-Spektrum sind diese bei GLU jedoch nicht zu beobachten. Bei TPA sind die UV/Vis-

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Spektren der NP nur wenig zu den monometallischen Proben verändert, aber dafür konnte die QA durch den Einsatz von Pd bei der AuPdMWL fast verdoppelt werden.

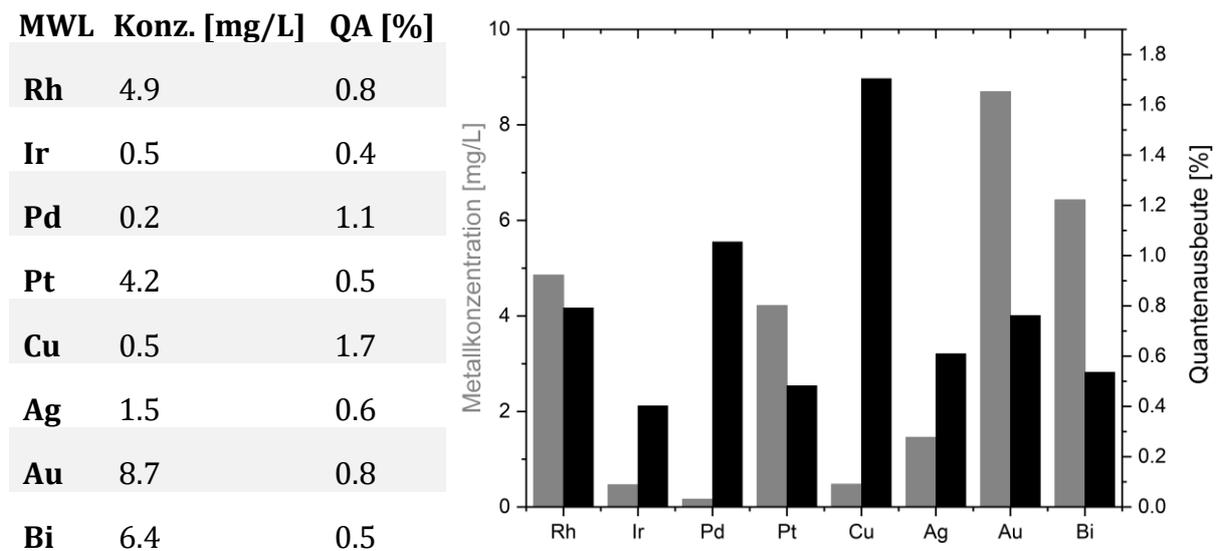
3.4. Atomabsorptionsspektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen

Die MWL sollen im Folgenden abseits der lumineszenten Eigenschaften weiter charakterisiert werden. Dies geschieht mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), bei der die Probelösung zunächst zerstäubt und anschließend atomisiert wird. Prinzipiell kann diese Analyse mit allen Lösungsmitteln erfolgen, da die Intensität des Lichtstrahls, der durch die Atomwolke der Probe fällt, mit der Intensität der Referenz verglichen wird. Für die Referenz wird nur das reine Lösungsmittel atomisiert. Für reinen Diglyme ist die Intensität des Signals jedoch stark verringert, sodass im Vergleich zu Proben mit Metall keine belastbaren Ergebnisse generiert werden können. Bei Mischung der Proben mit Wasser, um die Intensität des Signals zu erhöhen, fällt zudem der Ligand MUDA aus der Lösung aus, was die Messung unmöglich macht. Daher werden nachfolgend nur die Ergebnisse der wässrigen MWL mit GLU und TPA als Ligand betrachtet.

3.4.1. Analyse von monometallischen Mikrowellenlösungen

...mit dem Ligand GLU

Tabelle 3.18: Ergebnisse der AAS-Analysen der MWL mit GLU als Ligand im Vergleich zur QA (links: Zahlenwerte, rechts: Balkendiagramm)

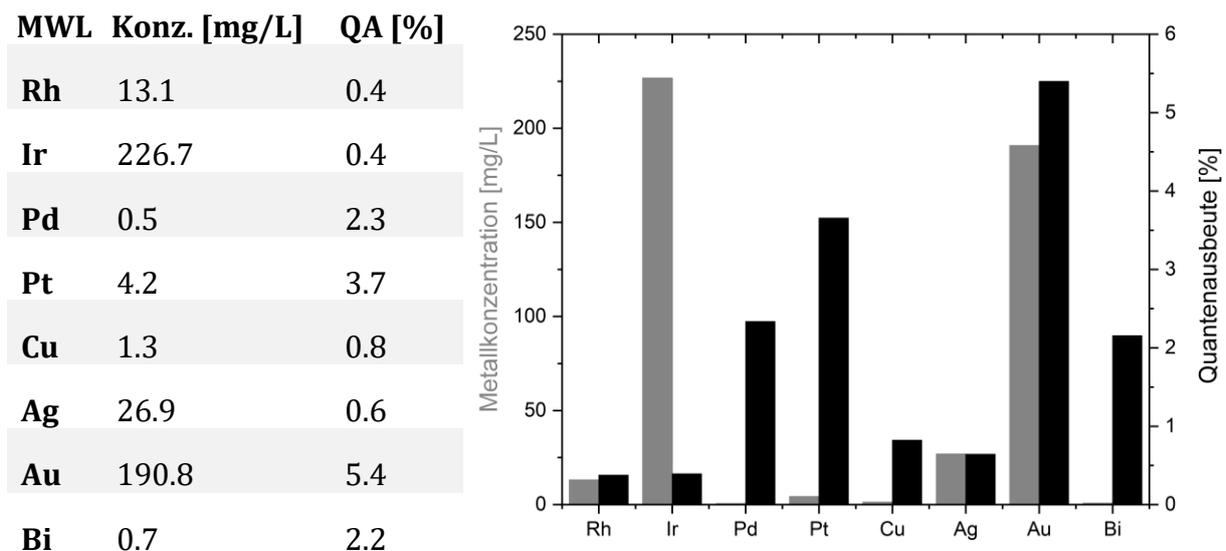


Eigene Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der AAS-Analyse für die MWL mit GLU als Ligand sind in Tabelle 3.18 dargestellt. Die Konzentration der jeweiligen Metalle ist im Vergleich zur jeweiligen QA aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass die Konzentration aller Proben sehr gering ist. Die geringste Konzentration weist die PdMWL mit 0.2 mg/L (ca. 0.002 mmol/L) auf, die höchste liegt bei AuMWL mit 8.7 mg/L (ca. 0.04 mmol/L) vor. Für die Metalle der 10. und 11. Gruppe sowie für Bi ergeben die Metalle mit höherer Molmasse bzw. höherer Dichte auch höher konzentrierte Lösungen. Da die Metalle in der Synthese äquimolar eingesetzt werden, entspricht dies der Erwartung bei erfolgreicher Umsetzung. Rh und Ir entsprechen dieser Erwartung nicht. Der Rh-Gehalt ist höher als erwartet und der Gehalt an Ir deutlich geringer. Rh scheint durch GLU also besser stabilisiert zu werden als die anderen Metalle und Ir schlechter. Da IrMWL über alle Liganden die niedrigsten QA zeigen, scheint Ir grundsätzlich anderes Verhalten als die anderen Metalle zu zeigen. Zur QA scheint hingegen kein Zusammenhang zu bestehen: Die mit Abstand höchsten QA zeigen für GLU als Ligand die MWL von Pd und Cu, die die niedrigsten Metallkonzentrationen aufweisen. Für mögliche Anwendungen der MWL ist eine hohe QA bei gleichzeitig minimalem Metallanteil hingegen vorteilhaft.

...mit dem Ligand TPA

Tabelle 3.19: Ergebnisse der AAS-Analyse der MWL mit TPA als Ligand im Vergleich zur QA (links: Zahlenwerte, rechts: Balkendiagramm)



Die mittels AAS-Analyse bestimmten Konzentrationen der MWL mit TPA als Ligand sind in Tabelle 3.19 im Vergleich zur QA dargestellt. Die Ergebnisse weichen deutlich von

Eigene Ergebnisse und Diskussion

denen von GLU ab, da sich die Konzentrationen je nach Metall deutlich unterscheiden. Die MWL mit Pd, Pt, Cu und Bi enthalten wie bei GLU sehr wenig Metall: zwischen 0.5 und 4.2 mg/L (ca. 0.005 mmol/L für Pd und 0.02 mmol/L für Pt). Dagegen enthalten Rh und AgMWL 13.1 und 26.9 mg/L (ca. 0.1-0.2 mmol/L). Überraschend sind jedoch die Ergebnisse von Au und Ir. Die AuMWL-Lösung enthält 190.8 mg/L (\cong 1 mmol/L), was eine Erklärung liefert, warum diese Lösung in der Vergangenheit gut charakterisiert werden konnte. Die IrMWL enthält mit 226.7 mg/L (\cong 1.2 mmol/L) sogar noch mehr Metall, was einen Zusammenhang zwischen QA und Metallkonzentration zumindest für TPA völlig ausschließt. TPA scheint Ir sehr gut in Lösung stabilisieren zu können, aber mit Ir keine Fluoreszenz zeigen zu können.

Zusammenfassung der atomabsorptionsspektroskopischen Analyse

Die Ergebnisse der AAS-Analyse untermauern für GLU als Ligand die Ergebnisse der Elementaranalyse, dass GLU das Metall weder im Feststoff noch in Lösung in großem Maße stabilisieren kann. TPA zeigt je nach Metall sehr gute Konzentrationen in den NP und in den MWL. Warum die Ir-Konzentration mit TPA in der MWL so hoch ist bei gleichzeitigem Fl-Quenching, lässt sich nicht abschließend klären. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bisher keine Korrelation zwischen der Metall-Konzentration und der QA oder einer anderen Stoffeigenschaft gefunden werden kann, die für die Proben mit allen untersuchten Metallen gleichermaßen zutreffend wäre.

3.4.2. Analyse von bimetallicen Mikrowellenlösungen

Um zu prüfen, ob die Synthese für bimetalliche Proben (s. Kapitel 3.3) erfolgreich ist, sollen die Proben ebenfalls mittels AAS analysiert werden. Nicht alle Metalle können mittels AAS-Analyse nebeneinander nachgewiesen werden, dazu zählen die Kombinationen Au mit Pd und Au mit Pt^[160-161]. Bei Au und Ag ist dies kein Problem, daher werden die Au_xAg_yMWL mit dem Ligand TPA ausgewählt, da hier eine höhere Metallkonzentration als bei GLU zu erwarten ist.

Au_xAg_yMWL mit TPA in WasserTabelle 3.20: Ergebnisse der AAS-Analyse der bimetallichen Au_xAg_yMWL mit TPA als Ligand im Vergleich zu den monometallichen MWL von Au und Ag

MWL	Au-Konz. [mg/L]	Ag-Konz. [mg/L]
Ag	-	26.9
AuAg₃	13.3	45.2
AuAg	29.5	18.5
Au₃Ag	35.1	4.5
Au	190.8	-

Bei der Betrachtung der AAS-Analysenergebnisse der Au_xAg_yMWL in Tabelle 3.20 ist zunächst festzuhalten, dass tatsächlich bimetalliche Proben mithilfe dieser Synthese erhalten werden und die Synthese somit erfolgreich auf (mindestens) zwei Metalle übertragen werden kann. Für die AuAg₃MWL kann der Ag-Anteil im Vergleich zur reinen AgMWL sogar auf 45.2 mg/L (von 26.9 mg/L für AgMWL) erhöht werden. Das eingestellte Verhältnis von 1:3 für Au zu Ag stimmt für diese Probe nahezu perfekt überein. Der Einsatz von Au im Unterschuss scheint also den Einbau von Ag in diesen Proben zu begünstigen. Das ist umgekehrt nicht der Fall, bei den gemischten Au_xAg_y-Proben ist der Au-Anteil im Vergleich zur reinen Au-Probe deutlich gesenkt. Außerdem stimmen die Verhältnisse von eingesetztem Au zu Ag von 1:1 und 3:1 nicht mit den tatsächlich beobachteten überein. Es wird bei diesen Proben deutlich mehr Au gefunden, als zu erwarten ist. Insgesamt wird am meisten Au in den monometallichen MWL gefunden, die Stabilisierung von Ag durch TPA kann hingegen durch eine Au-Dotierung der AgMWL begünstigt werden.

3.4.3. Versuche zur Konzentrationserhöhung

In Kapitel 3.4 ist für den Ligand GLU eine sehr geringe Metallkonzentration beschrieben. Vor allem bei Cu zeigt sich, dass die höchste QA mit der geringsten Metallkonzentration erhalten wird. Im Folgenden soll daher getestet werden, ob die Metallkonzentration in diesen Proben erhöht werden kann und welchen Einfluss dies auf die lumineszenten Eigenschaften hat. Dafür werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt:

Eigene Ergebnisse und Diskussion

1. Es werden Proben hergestellt, bei denen bereits bei der NP-Synthese der Anteil der Cu-DDAB-Lösung verdoppelt bzw. verdreifacht wird (Cu_2NP , Cu_3NP).
2. Bei der Herstellung der MWL wird die Einwaage der CuNP verdoppelt bzw. verdreifacht (2CuMWL , 3CuMWL).

Die so erhaltenen MWL werden zunächst mittels AAS analysiert und die Ergebnisse in Tabelle 3.21 dargestellt.

Tabelle 3.21: Ergebnisse der AAS-Analysen der höher konzentrierten CuMWL mit GLU als Ligand

MWL-Probe	Cu-Konz. [mg/L]
Cu	0.5
Cu₂	3.4
Cu₃	3.0
2Cu	4.8
3Cu	1.2

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Metallkonzentration weiter erhöht werden kann, dies aber nicht beliebig möglich ist. Die Synthese ist für AuMWL optimiert und könnte für die anderen Metalle offensichtlich weiter verfeinert werden. Interessant ist dabei, dass die CuMWL mit der verdreifachten Menge jeweils weniger Cu enthalten als die Proben mit der doppelten Menge. Da bereits mehrfach die mangelnde Stabilisierung der Metalle durch GLU festgestellt wurde, überrascht es auch nicht, dass die MWL, für die eine größere Menge an NP verwendet wird, letztendlich auch mehr Metall enthalten als die MWL, wo mehr Cu für die Synthese der NP verwendet wird. Die höchste Cu-Konzentration weist hier die 2CuMWL mit 4.8 mg/L auf. Damit kann der Cu-Gehalt dieser Proben fast verzehnfacht werden im Vergleich zur CuMWL. Auf dieser Grundlage werden nachfolgend noch FI-Spektren dieser Proben aufgenommen.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.22: Fl-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (für F-2700) und Quantenausbeuten für die CuMWL mit verschiedenen Konzentrationen mit GLU als Ligand im Vergleich zu den Referenzen

Probe	$\lambda_{EM \text{ max.}}$ [nm]	λ_{EX} [nm]	QA [%]
CuMWL	408.5	325	1.7
Cu₂MWL	408.5	325	3.5
Cu₃MWL	409.5	325	3.2
2CuMWL	417	325	6.0
3CuMWL	403	325	5.1
1 GLU oM	409	325	0.7
2 GLU oM	403	325	1.0
3 GLU oM	404	325	1.5

Die Ergebnisse der fl-spektroskopischen Analyse sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst. Zum Vergleich wird nicht nur die bisherige Referenz GLU oM aufgeführt, sondern es werden auch neue Referenzen untersucht, die die doppelte bzw. dreifache Menge GLU oM enthalten, da bei 2 bzw. 3CuMWL auch die Menge der NP erhöht wird. Die zugehörigen Fl-Spektren sind in Abbildung 3.37 zu finden.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

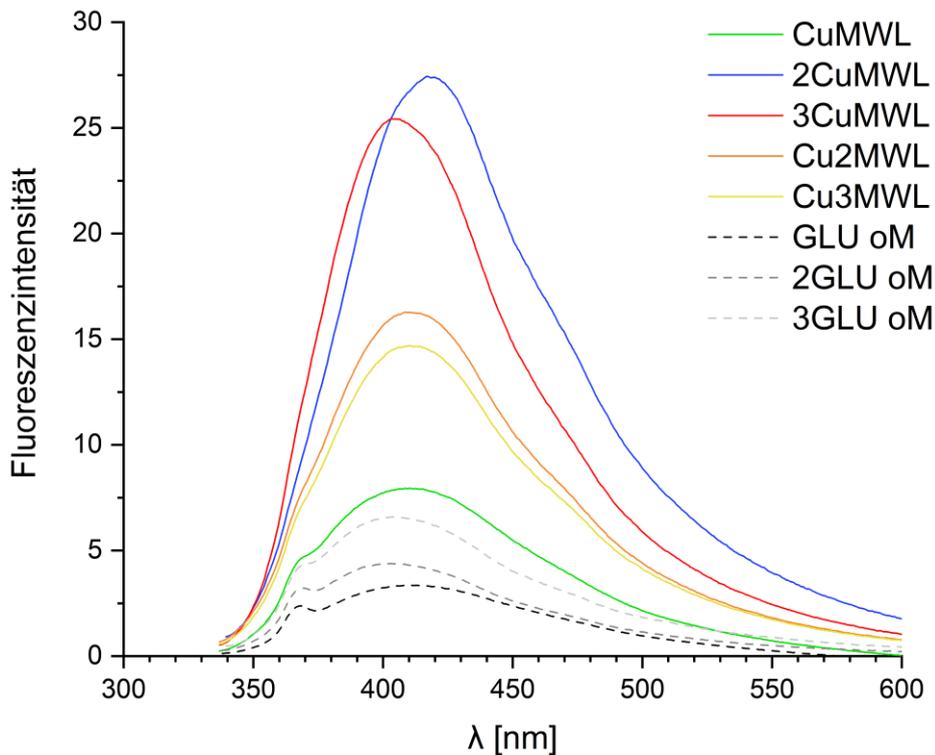


Abbildung 3.37: Fl-Spektren der CuMWL mit verschiedenen Konzentrationen mit GLU als Ligand im Vergleich zu den Referenzen mit der maximalen Emissionsintensität ($\lambda_{\text{EX}} = 325 \text{ nm}$)

Bei der Betrachtung dieser Spektren muss zunächst festgehalten werden, dass die QA der Referenz mit jeder Zugabe von GLU oM um ca. 0.5 % steigt. Für die Proben, bei denen die NP-Menge insgesamt erhöht wird, wird ein Anteil der dazugewonnenen Fluoreszenz durch diesen Effekt verursacht sein. Insgesamt steigt hier aber nicht nur die Metallkonzentration in den MWL, sondern auch die QA deutlich. Die ursprüngliche CuMWL weist mit 1.7 % immer noch mehr QA auf als die höchstkonzentrierte Referenz (3GLU oM) mit 1.5 %. Die QA der höher konzentrierten CuMWL steigt kontinuierlich an, aber auch hier lässt sich der Trend analog der Metallkonzentration beobachten: Die jeweils höhere QA zeigen die Proben mit der doppelten Menge an Cu, die Proben mit der dreifachen Menge liegen jeweils leicht darunter. So zeigen die Cu₂ bzw. Cu₃MWL, bei denen die Menge an NP gleichbleibt, eine QA von 3.5 und 3.3 % und die 2Cu bzw. 3CuMWL, bei denen die Gesamtmenge an NP erhöht wird, eine QA von 6.0 bzw. 5.1 %. Die Gegenüberstellung der Cu-Konzentration in den MWL und der QA in Abbildung 3.38 zeigt einen eindeutigen Zusammenhang. Wenn die Cu-Konzentration steigt, steigt auch die QA. Warum die doppelten Mengen besser stabilisiert werden können, bleibt noch offen und

Eigene Ergebnisse und Diskussion

auch, dass die Metallkonzentration für weitere Analysen immer noch zu gering ist – aber für die CuMWL mit GLU als Ligand hat die Metallkonzentration einen klaren Einfluss auf die lumineszenten Eigenschaften.

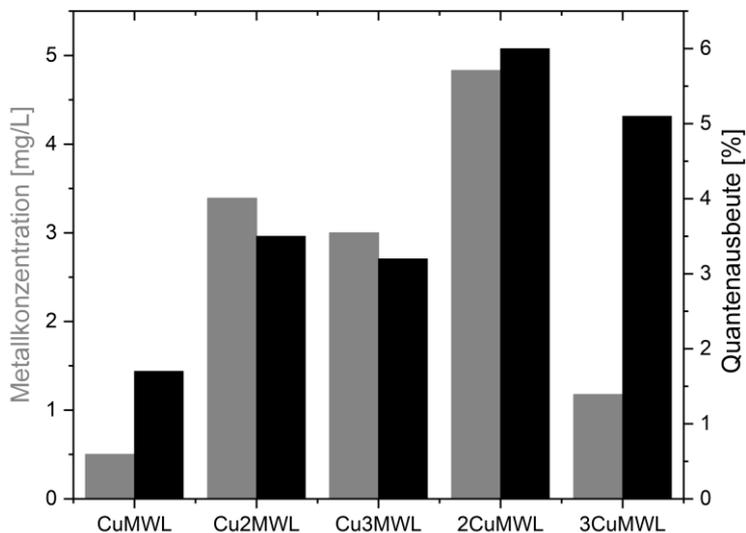


Abbildung 3.38: Gegenüberstellung von QA und Metallkonzentration in den CuMWL unterschiedlicher Konzentration mit GLU als Ligand in Wasser

Um weitere Erkenntnisse über die MWL zu generieren, werden in den folgenden Kapiteln 3.5 und 3.6 schwingungsspektroskopische Messungen diskutiert.

3.5. Ramanspektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen

Zunächst werden Ramanspektren von allen Proben aufgenommen und diese nach Ligand aufgeteilt dargestellt. Falls nicht ohnehin explizit im Text erwähnt, sind die gemessenen Spektren im Anhang auch theoretisch berechneten Spektren gegenübergestellt.

...mit dem Ligand GLU

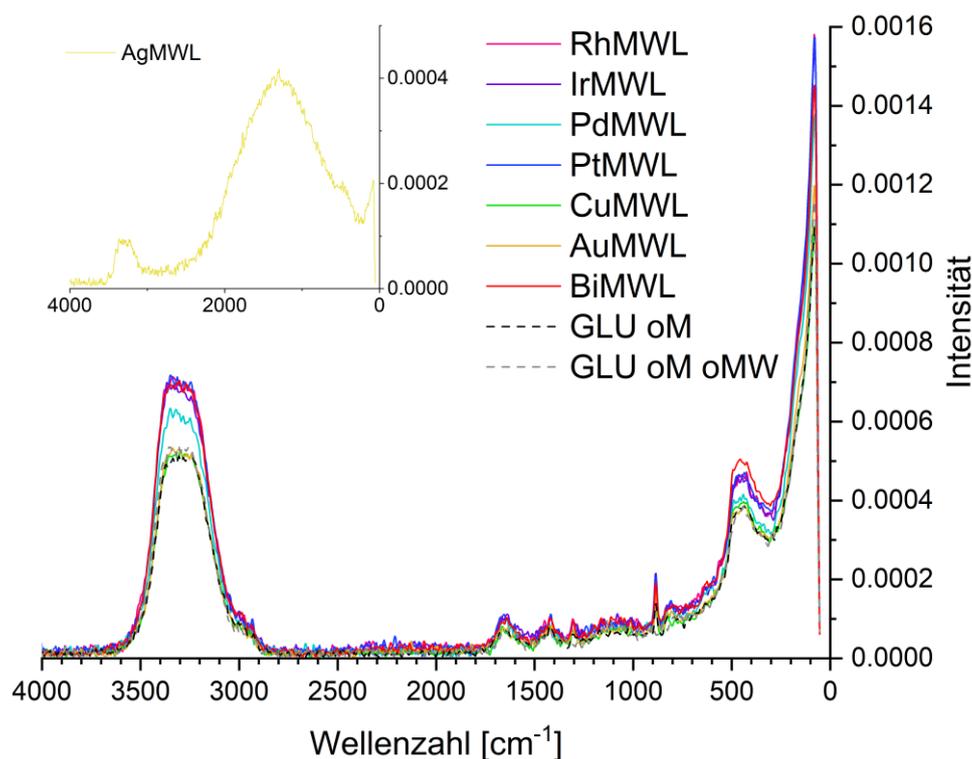


Abbildung 3.39: Ramanspektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)

Die erhaltenen Ramanspektren sind in Abbildung 3.39 dargestellt. Lediglich das Spektrum der AgMWL fehlt, da dieses aufgrund starker Fluoreszenz nicht gemessen werden konnte. Die Spektren der verschiedenen Proben sind sehr ähnlich und lassen keine größeren Unterschiede erkennen. In Tabelle 3.23 sind die markanten Linien des Spektrums mit Literaturinformationen des reinen Liganden verglichen.

Tabelle 3.23: Ramanlinien des gemessenen Spektrums der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zu Literaturangaben^[162] (*aus Wasser^[137])

Exp. Wert [cm ⁻¹]	Literaturwert [cm ⁻¹]	Zuordnung
3300 (± 250)	3176-3402	ν (NH ₂ bzw. NH ₃ ⁺) + ν (OH)*
1650	1646	δ (NH ₃ ⁺) + δ (H ₂ O)*
1415	1418	ν (CN)
1303	1307	δ (CH ₂)

Eigene Ergebnisse und Diskussion

883	896	ν (CC)
459	453	δ (CCNH ₂)
300	291	δ (CC) bzw. ν (H ₂ O)*

Alle Linien der gemessenen Spektren lassen sich auch in den Literaturangaben des Liganden wiederfinden. Da in den Proben hier maximal 1,5 mmol GLU in Lösung vorliegen, ist es nicht überraschend, dass in der Literatur und auch in den berechneten Spektren eine Vielzahl weiterer Linien beschrieben sind, die hier nicht aufgelöst werden können. Der Einfluss von Metall ist in diesem Ramanspektrum zwar nicht zu erkennen, es zeigt aber eindeutig, dass der Ligand noch in seiner ursprünglichen Form vorliegt und keine anderweitige Reaktion stattgefunden hat, da die Spektren der GLU oMW vor und nach der Mikrowelle nahezu identisch sind.

...mit dem Ligand TPA

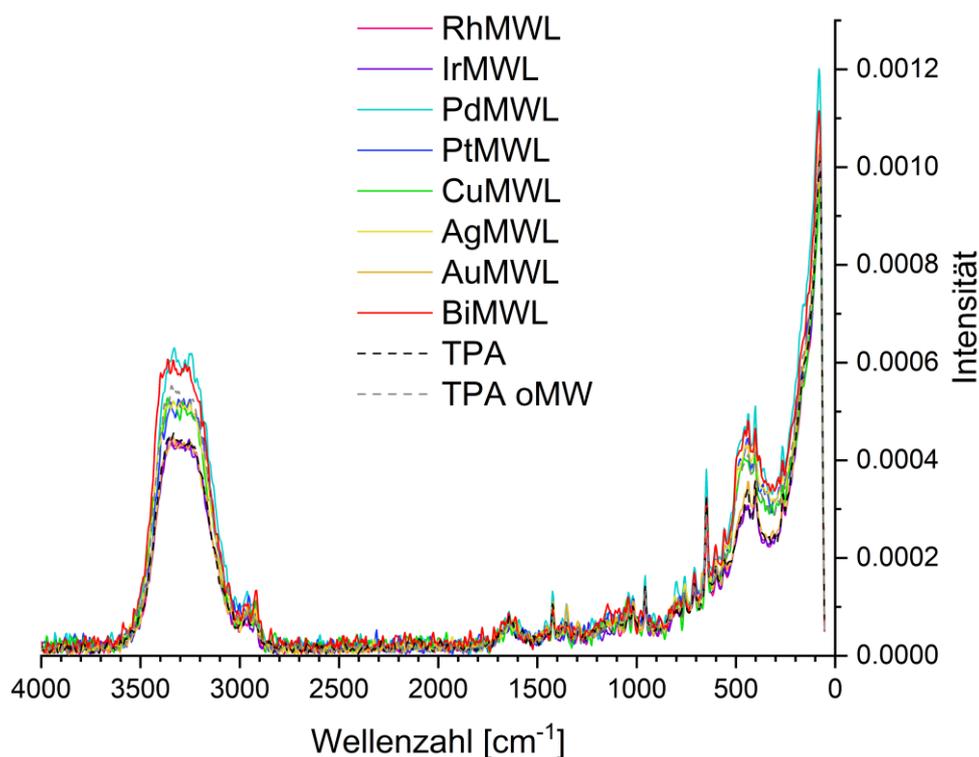


Abbildung 3.40: Ramanspektren der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)

Eigene Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.40 sind die Ramanspektren mit TPA als Ligand dargestellt. Da hier ebenfalls Wasser als Lösungsmittel wie bei GLU verwendet wird, ähneln sich die Spektren sehr. Die markantesten Linien sind auch hier zusammengefasst (s. Tabelle 3.24).

Tabelle 3.24: Ramanlinien des gemessenen Spektrums der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Literaturangaben^[163] (*aus Wasser^[137]; ** s. berechnetes Spektrum im Anhang)

Exp. Wert [cm⁻¹]	Literaturwert [cm⁻¹]	Zuordnung
3300 (± 250)	-	v (OH)*
2950	-	v (CH)**
1639	-	δ (H ₂ O)*
1419	1422	δ (CH ₂)
1376	1375	δ (CH ₂)
1350	1345	δ (CH ₂)
1292	1291	δ (CH ₂)
1041	1039	v (CNC)
1014	1014	δ (CNC)
957	955	δ (CNC)
756	759	v (CNC)
710	707	v (PCN)
648	642	v (PCN)
598	600	δ (PCN)
555	558	δ (CNC)
436	438	δ (CNC)
401	403	δ (CNC)

Wie auch bei GLU lassen sich alle Linien des gemessenen Spektrums den Literaturangaben des Liganden zuordnen, eine Veränderung ist weder durch das Metall noch durch die MW-Strahlung zu beobachten.

...mit dem Ligand MUDA

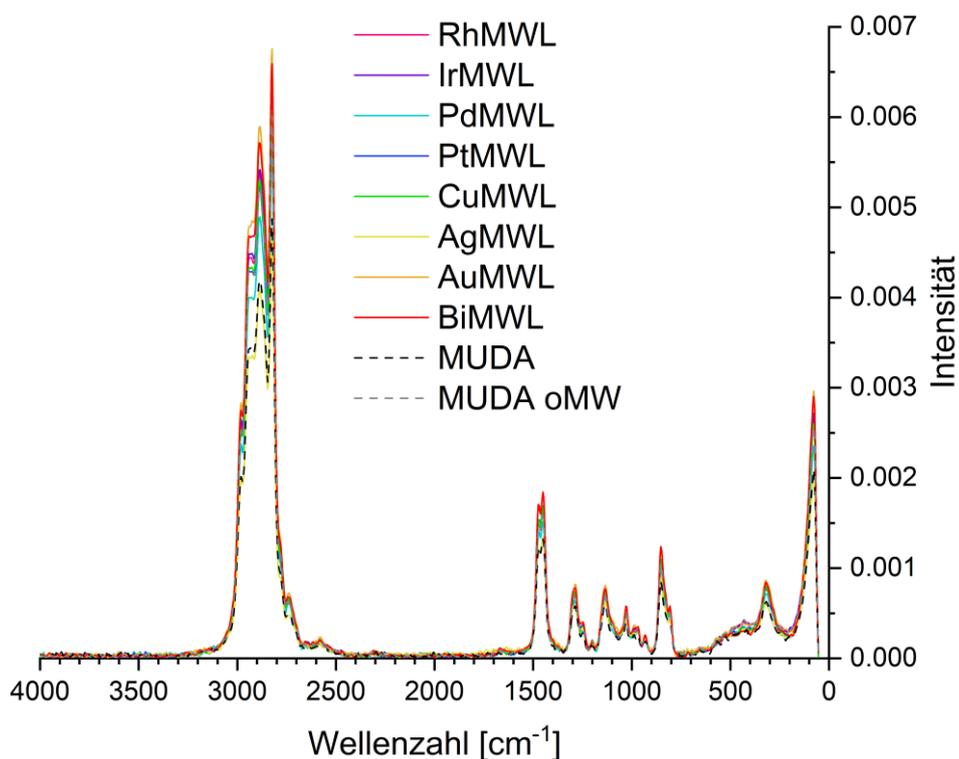


Abbildung 3.41: Ramanspektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)

Die aufgenommenen Ramanspektren der MWL mit MUDA als Ligand unterscheiden sich deutlich von den Spektren mit GLU und TPAA, da hier Diglyme als Lösungsmittel verwendet wird. Die Wellenzahlen der Ramanlinien können hier mangels geeigneter Informationen in der Literatur nicht zugeordnet werden. Daher werden die Linien in Tabelle 3.25 dem quantenchemisch berechneten Ramanspektrum zugeordnet.

Tabelle 3.25: Ramanlinien des gemessenen Spektrums der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zum quantenchemischen Experiment (s. Abbildung 12.3)

Exp. Wert [cm^{-1}]	Berechneter Wert [cm^{-1}]	Zuordnung
2966-2742	3067-2635	$\nu_{(a)s}$ (CH)
2576	2635	ν (SH)
1446-1029	1486-1031	δ (CH_2)
971-320	1026-73	δ (CC)

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Da die Linien gut mit dem berechneten Spektrum übereinstimmen und die Referenz mit und ohne MW-Bestrahlung nahezu identische Linien erzeugen, ebenso wie die Proben der Metall-MWL, kann hier dieselbe Schlussfolgerung getroffen werden wie bei GLU und TPA: Es ist kein Einfluss auf den Liganden durch das Metall oder die MW-Strahlung zu erkennen. Lediglich die SH-Bande ist im experimentellen Spektrum sehr schwach und wird vermutlich von Lösungsmittellinien überlagert oder fehlt, weil der Ligand in Lösung als Thiolat vorliegt.

3.6. IR-spektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen

Nach Analyse der Ramanspektren sollen in diesem Kapitel die IR-Spektren betrachtet werden. Die Spektren aller MWL werden separat nach Liganden dargestellt. Auch hier befinden sich quantenchemisch berechnete Spektren im Anhang, wobei die Banden des Lösungsmittels bei der geringen Ligandkonzentration einige Banden der Proben überlagern können.

...mit dem Ligand GLU

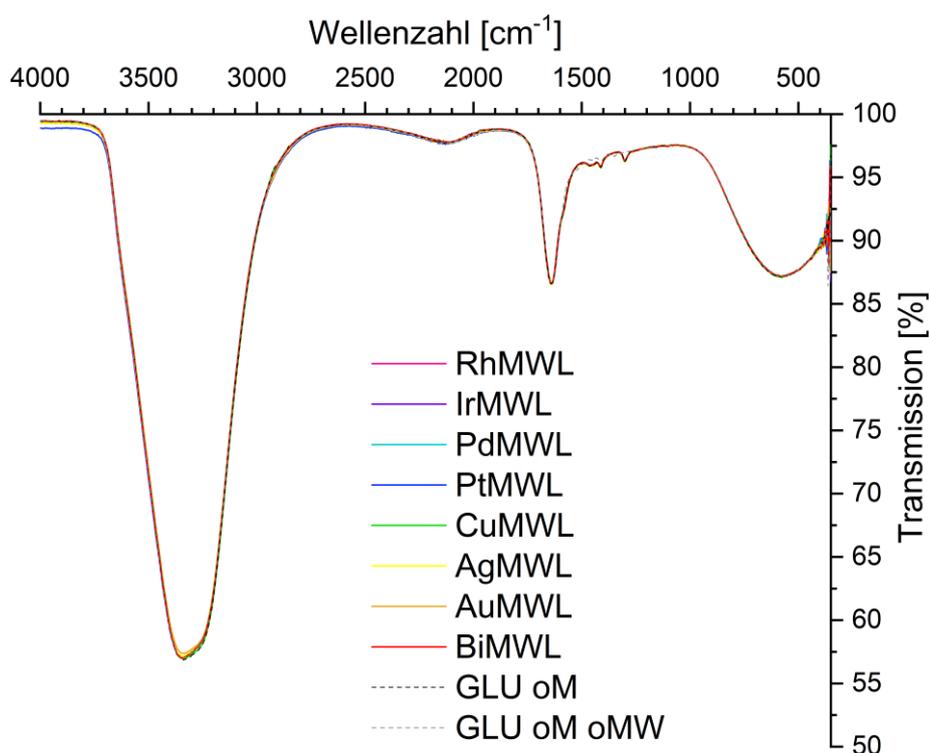


Abbildung 3.42: IR-Spektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen IR-Spektren der MWL mit GLU als Ligand sind in Abbildung 3.42 dargestellt. Insgesamt zeigt sich hier dasselbe Bild wie bei den Ramanspektren, dass sich die Spektren stark ähneln. Es gibt zwei Bereiche mit Abweichungen. Zunächst zeigt eine einzelne Bande eine Abweichung im Bereich von 1300-1350 cm^{-1} . Alle Spektren weisen eine IR-Bande bei 1301 cm^{-1} auf, das Spektrum der GLU oM oMW zeigt diese Bande jedoch verschoben bei 1350 cm^{-1} . Um zu überprüfen, um welche Bande es sich hier handelt, werden in Tabelle 3.26 die Banden der gemessenen Spektren mit Literaturinformationen verglichen.

Tabelle 3.26: IR-Banden des gemessenen Spektrums der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Literaturangaben^[162] (*aus Wasser^[137])

Exp. Wert [cm^{-1}]	Literaturwert [cm^{-1}]	Zuordnung
3308	3170-3402	ν (NH_2 bzw. NH_3^+) + ν (OH)*
2120	2038	δ (NH_3^+) + δ (H_2O)*
1635	1621	ν (COO^-) + δ (H_2O)*
1452	1446	δ (CH_2)
1411	1411	ν (CN)
1301	1281	δ (CH_2)
582	597	δ (COO^-)

In der Literatur sind noch deutlich mehr Banden angegeben, die aber hier wegen der geringen Konzentration nicht beobachtet werden können. Die beobachteten Banden lassen sich jedoch alle den Literaturangaben zuordnen und stimmen auch mit einem quantenchemisch gerechneten Spektrum (s. Anhang) gut überein. Die verschobene Bande der GLU oM oMW liegt in einem Bereich, wo Banden mehrerer CH_2 -Deformationsschwingungen vorliegen können. Auch in Anbetracht des zuvor diskutierten Ramanspektrums ist also zunächst davon auszugehen, dass der Ligand in allen Proben unverändert vorliegt. Der andere Bereich, in dem sich die Spektren weitreichend unterscheiden, liegt bei 400-350 cm^{-1} . Um diesen Bereich genauer zu untersuchen, werden in Kapitel 3.6.2 Fern-IR-Spektren diskutiert.

...mit dem Ligand TPA

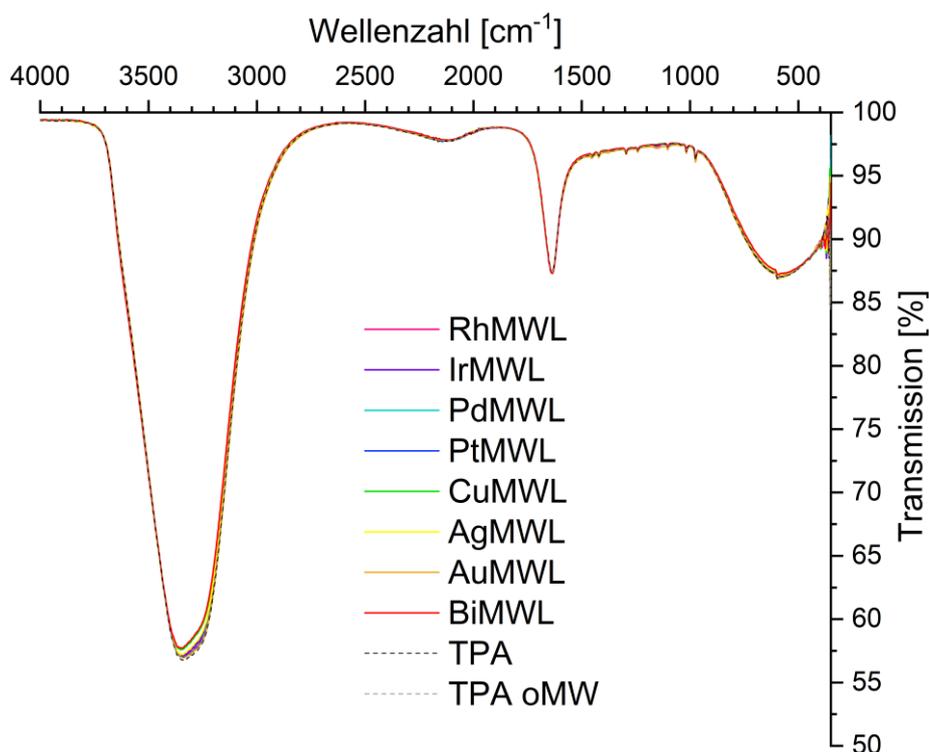


Abbildung 3.43: IR-Spektren der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)

In den IR-Spektren mit TPA als Ligand (s. Abbildung 3.43) gibt es auch wieder zwei Bereiche, in denen deutliche Unterschiede bestehen. Der FIR-Bereich bei 400-350 cm^{-1} (s. Kapitel 3.6.2) und eine zusätzliche Bande bei einigen Proben bei ca. 1150 cm^{-1} . Diese zusätzliche Bande wird bei den MWL von Rh und Au beobachtet und ist bei allen anderen Proben nicht vorhanden. Diese Bande kann zunächst nicht zugeordnet werden und soll im nächsten Kapitel 3.6.1 untersucht werden. Alle anderen Banden werden in nachfolgender Tabelle 6.1 mit Literaturinformationen verglichen.

Tabelle 3.27: IR-Banden des gemessenen Spektrums der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Literaturangaben^[143] (*aus Wasser^[137])

Exp. Wert [cm^{-1}]	Literaturwert [cm^{-1}]	Zuordnung
3300 (\pm 250)	3800-3000	ν (OH)*
2100	-	δ (H ₂ O)*

Eigene Ergebnisse und Diskussion

1637	1621	δ (H ₂ O)*
1294	1297	ν (CNC) + δ (CH ₂)
1240	1242	ν (CNC) + δ (CH ₂)
1103	1105	δ (CNC) + δ (PCN)
974	971	δ (CNC)
590	582	δ (PCN)

Sie lassen sich wie auch bei GLU und im Ramanspektrum anhand der Literaturinformationen zuordnen.

...mit dem Ligand MUDA

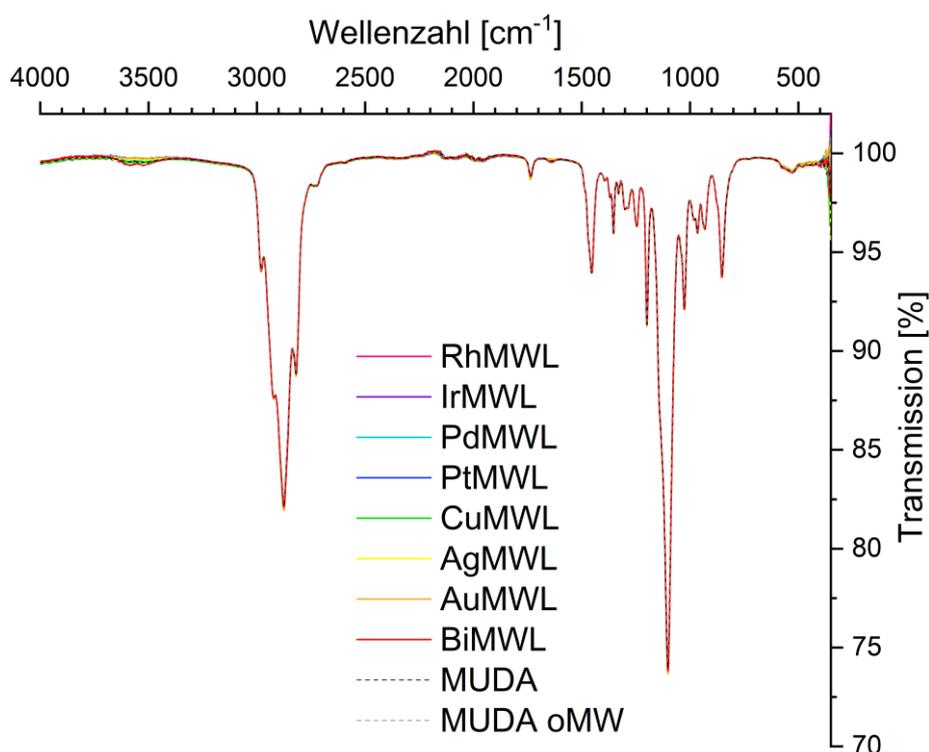


Abbildung 3.44: IR-Spektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)

Die IR-Spektren der MWL mit MUDA als Ligand bestätigen das Bild, das sich auch bei GLU und TPA ergeben hat. Die Spektren sind bis auf den FIR-Bereich nahezu identisch und stimmen mit Literaturspektren^[151, 164] überein (s. Tabelle 3.28). Allerdings gibt es keine

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Literaturinformationen über die Zuordnung der Banden zu den Schwingungen, daher werden diese mithilfe des quantenchemisch berechneten Spektrums zugeordnet.

Tabelle 3.28: IR-Banden des gemessenen Spektrums der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zum quantenchemischen Experiment (s. Abbildung 12.6)

Exp. Wert [cm ⁻¹]	Berechneter Wert [cm ⁻¹]	Zuordnung
3587+3523	3672	ν_s (OH)
2959-2820	3025-2913	ν_{as} (CH ₂)
2722	2594	ν_s (SH)
1733	1727	δ (OCO)
1451-1026	1444-1016	δ (CH ₂)
965-928	1004-916	δ (CC)
850	831	δ (CH ₂)
523	536	δ (OCO)

Die experimentell ermittelten Werte stimmen gut mit den berechneten überein. Lediglich die SH-Bande ist im IR-Spektrum schlecht zuzuordnen. Dies ist, wie auch im Ramanspektrum, durch Konzentrations- oder Überlagerungseffekte oder durch Vorliegen eines Thiolats zu erklären.

Zusammenfassung der IR-spektroskopischen Analyse

In der Literatur zu Metall-NP wird durch IR-Spektren zum Beispiel eine vollständige Absättigung der Liganden durch Metall nachgewiesen^[135-136], das ist bei den MWL hier nicht möglich, da der Ligand zur Stabilisierung deutlich im Überschuss vorliegt. Insgesamt bestätigen die IR-Spektren größtenteils die Erkenntnisse der Ramanspektren. Während die Ramanspektren nahezu keine Unterschiede zeigen, gibt es bei den IR-Spektren zwei Bereiche, die Unterschiede zeigen. Bei GLU als Ligand liegt eine Bande der GLU oM oMW verschoben vor und bei TPA als Ligand liegt bei einigen Spektren eine zusätzliche Bande vor. Im folgenden Kapitel 3.6.1 soll untersucht werden, ob diese Banden durch Oxidation verursacht werden. Der andere Bereich ist der FIR-Bereich, dieser soll durch eine gesonderte FIR-spektroskopische Analyse in Kapitel 3.6.2 untersucht werden.

3.6.1. Oxidationsversuche

...mit dem Ligand TPA

Die IR-Spektren der MWL mit Rh und Au zeigen eine zusätzliche Bande bei 1153 cm^{-1} im Vergleich zu den anderen MWL und auch zur TPA oMW Referenz. Um zu überprüfen, ob die Metalle den Liganden oxidiert haben, werden verschiedene milde Oxidationsmittel zum Vergleich getestet. Dabei werden entsprechend der Metallkonzentration der MWL die Oxidationsmittel mit 1 mmol TPA im üblichen Volumen Wasser gelöst und der üblichen MW-Strahlung ausgesetzt. Die verwendeten Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxidlösung, Perchlorsäure und Silbernitratlösung. Anschließend werden diese Proben IR-spektroskopisch analysiert. Die Spektren in Abbildung 3.45 dargestellt.

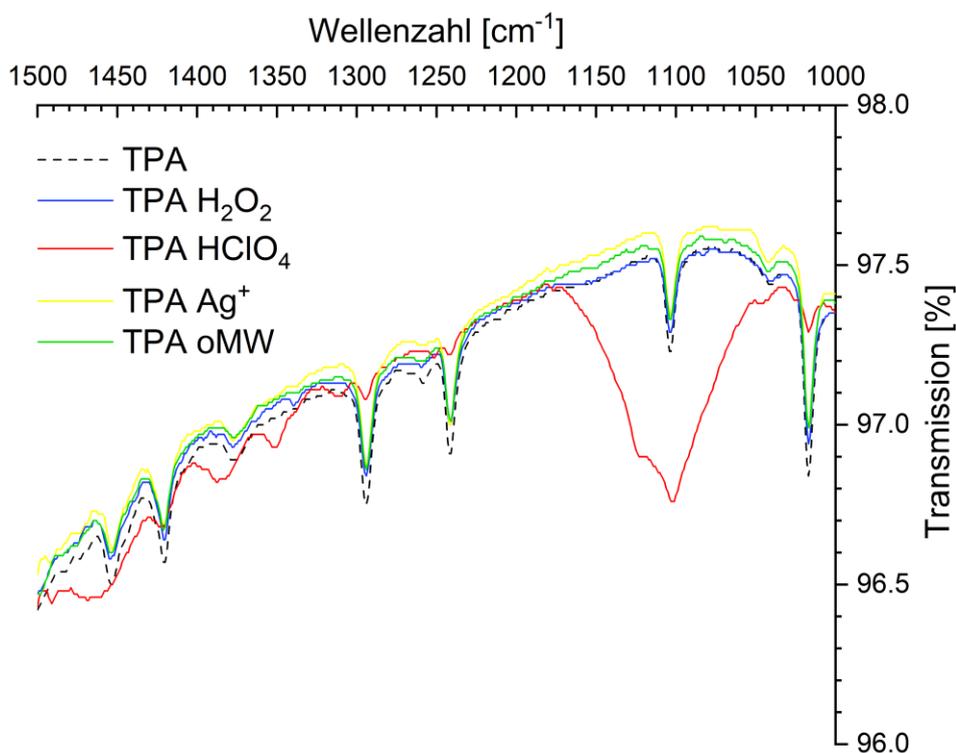


Abbildung 3.45: IR-Spektren der oxidierten Proben mit TPA als Ligand im Vergleich zur Referenz im Bereich $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$

Hier wird ersichtlich, dass die Oxidationsmittel nicht die zusätzliche Bande bei 1153 cm^{-1} verursachen. Das Spektrum der MWL, die mit Perchlorsäure behandelt wurde, weist eine zusätzliche Bande bei 1101 cm^{-1} auf, die mithilfe von Literaturangaben dem Perchlorat-Ion zugeordnet werden kann^[137]. Die Spektren der anderen MWL weisen keine

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Unterschiede zur Referenz auf und haben nicht die zusätzliche Bande, die bei Rh und AuMWL beobachtet wird.

Eine Bande im Bereich bei ca. 1150 cm^{-1} kann von vielen Molekülschwingungen verursacht werden, z.B. Streckschwingungen der Doppelbindungen von BO, CO, NO, SO, aber vor allem auch PO. Daher wird eine Probe von 1 mmol des TPA-Phosphanoxids (TPAPO) in Wasser gelöst, MW-Strahlung ausgesetzt und ein IR-Spektrum aufgenommen (s. Abbildung 3.46).

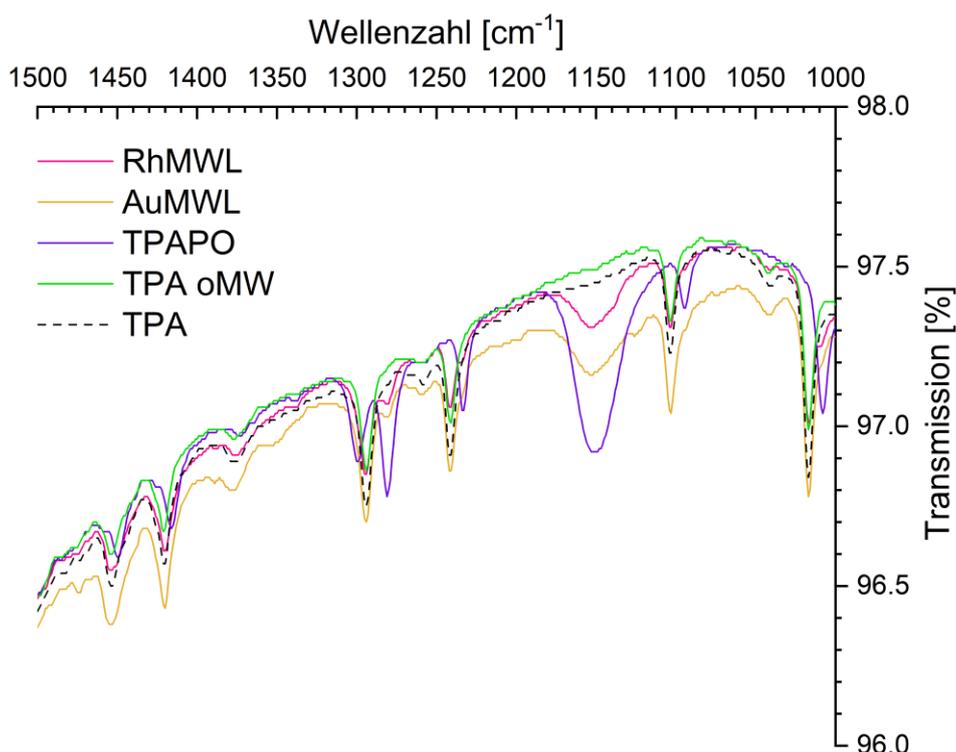


Abbildung 3.46: IR-Spektren der RhMWL und AuMWL im Vergleich zu TPAPO und den Referenzen im Bereich $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

Mit diesen Spektren ist die zusätzliche Bande der Rh und AuMWL bei 1153 cm^{-1} zweifelsfrei einer P=O -Schwingung zuzuordnen. Auch andere Banden, die durch das Phosphanoxid verursacht werden (z.B. bei 1233 oder 1281 cm^{-1}), sind in den Spektren der Rh und AuMWL zu finden. Diese sind aber nur schwach ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass in den Rh und AuMWL die nichtoxidierte Form überwiegt. Da die beschriebenen Oxidationsversuche eine solche Bande nicht verursacht haben, ist es wahrscheinlich, dass diese Oxidation lediglich durch Luftkontakt zustande kommt. Warum dies jedoch nur bei den MWL von Rh und Au zu beobachten ist, kann auf diesem

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Weg nicht geklärt werden. Im Weiteren soll noch untersucht werden, ob durch Oxidation oder eine pH-Wertänderung auch die Fl-Eigenschaften verändert werden. Dazu werden Fl-Spektren von Proben aller Oxidationsversuche und von Proben mit Salzsäure und Natronlauge aufgenommen. Sie sind in Abbildung 3.47 im Vergleich zur Referenz dargestellt.

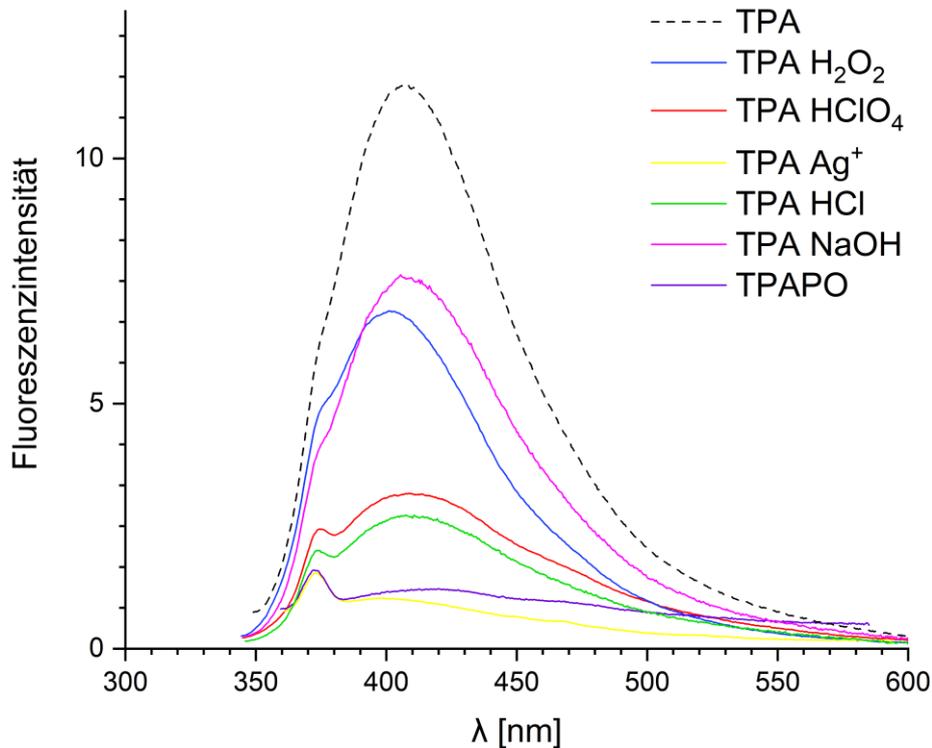


Abbildung 3.47: Fl-Spektren von Proben der Oxidationsversuche von TPA im Vergleich zur Referenz und TPAPO sowie von Proben mit verändertem pH-Wert

Da alle diese Proben eine geringere QA als die Referenz aufweisen, kommt die Oxidation für TPA als Ligand nicht als Grund für gesteigerte Fluoreszenz der Metall-MWL infrage. Vor allem die TPAPO-Referenz zeigt fast völliges FL-Quenching, sodass man vermuten kann, dass die Fluoreszenz der Rh und AuMWL ohne den oxidierten Liganden noch höher ausfallen könnte.

...mit dem Ligand GLU

Bei GLU als Ligand werden die gleichen Versuche wie bei TPA durchgeführt (Zugabe von Oxidationsmittel und pH-Wert-Änderung) und anschließend Fl-Spektren dieser MWL aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.48 dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

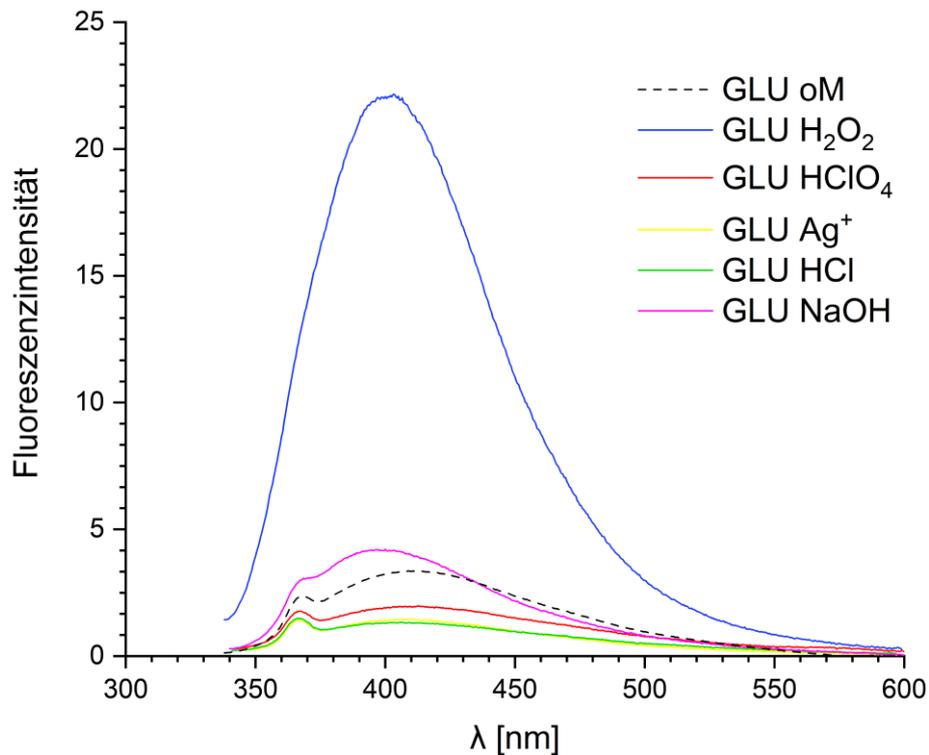


Abbildung 3.48: Fl-Spektren von Proben der Oxidationsversuche von GLU im Vergleich zur Referenz und von Proben mit verändertem pH-Wert

Für GLU zeigen alle Spektren eine niedrigere QA als die Referenz, bis auf das Spektrum der Probe, die mit Wasserstoffperoxid behandelt wurde. Diese zeigt eine deutlich gesteigerte QA. Daher kann für GLU nicht ausgeschlossen werden, dass die gesteigerte Fl-Intensität durch Oxidation verursacht ist. Um abschließend noch zu prüfen, ob durch diese Oxidation auch die Verschiebung der IR-Bande im Vergleich zur GLU oM oMW erklärt werden kann, werden von der Probe mit Wasserstoffperoxid auch IR-Spektren aufgenommen. Sie sind in Abbildung 3.49 dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

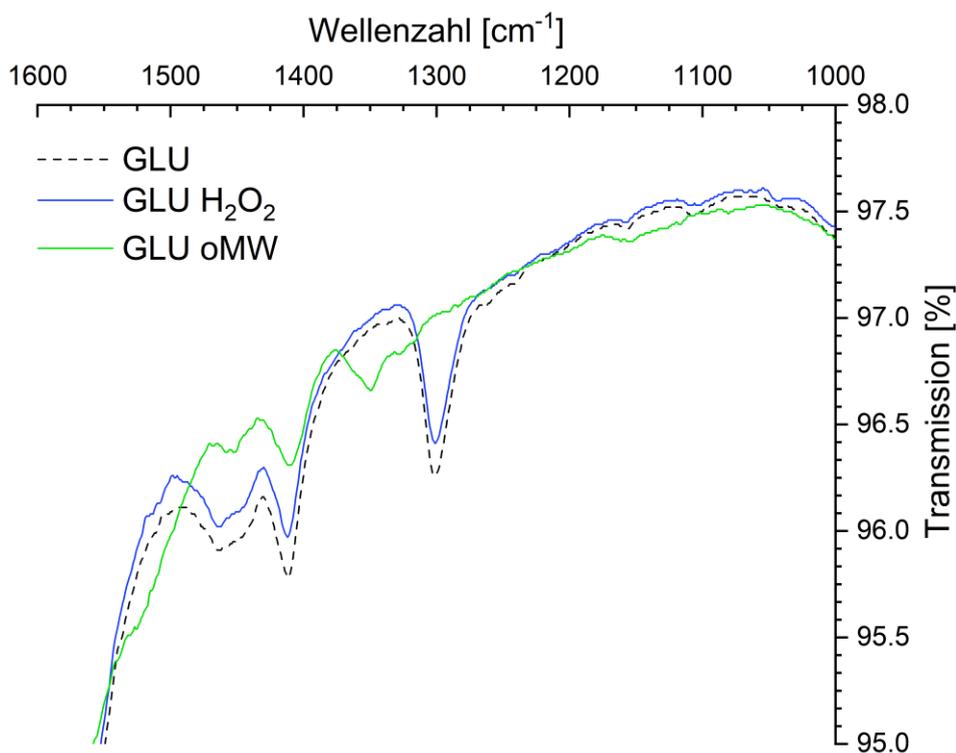


Abbildung 3.49: IR-Spektren der Referenzen mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur MWL von GLU oM mit Wasserstoffperoxid im Bereich 1600-1000 cm⁻¹

Die Verschiebung der IR-Bande kann jedenfalls durch die Oxidation nicht erklärt werden. Das Spektrum der Wasserstoffperoxid-MWL zeigt keine Bandenverschiebung im Vergleich zur Referenz GLU. Wie diese Bandenverschiebung der Referenz zustande kommt, kann auf diesem Weg nicht geklärt werden.

3.6.2. FIR-spektroskopische Analyse von Mikrowellenlösungen

Der Ligand wird in der hier ausgeführten Synthese in deutlichem Überschuss im Vergleich zum Metall eingesetzt. Eine vollständige Belegung des Liganden durch Metallspezies ist hier durch die Konzentrationsunterschiede nicht zu erreichen. Dies führt dazu, dass die IR- und Ramanspektren der Metall-MWL in den Kapiteln 3.5 und 3.6 fast vollständig identisch zu den Spektren des reinen Liganden sind. Falls Metall-Metall-Schwingungen im IR-Spektrum sichtbar sein sollten, sind diese im Ferninfrarotbereich (FIR-Bereich) zu erwarten^[137-142]. Daher werden von allen MWL FIR-Spektren aufgenommen und nach Ligand getrennt diskutiert.

Eigene Ergebnisse und Diskussion

...mit dem Ligand GLU

In Abbildung 12.7 ist ein Überblick der FIR-Spektren mit dem Ligand GLU in Wasser dargestellt. Im Bereich von $700 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ist lediglich eine breite Bande zu erkennen, die der Fluoreszenz der Proben geschuldet ist. Daher wird im Folgenden der Bereich von $200-30 \text{ cm}^{-1}$ genauer betrachtet. Aus den oben in Kapitel 3.6 beschriebenen Berechnungen ist bekannt, dass in diesem Bereich für den Liganden nur wenige Banden im Spektrum erwartet werden, die zusätzlich durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Die erhaltenen Spektren werden in Abbildung 3.50 dargestellt.

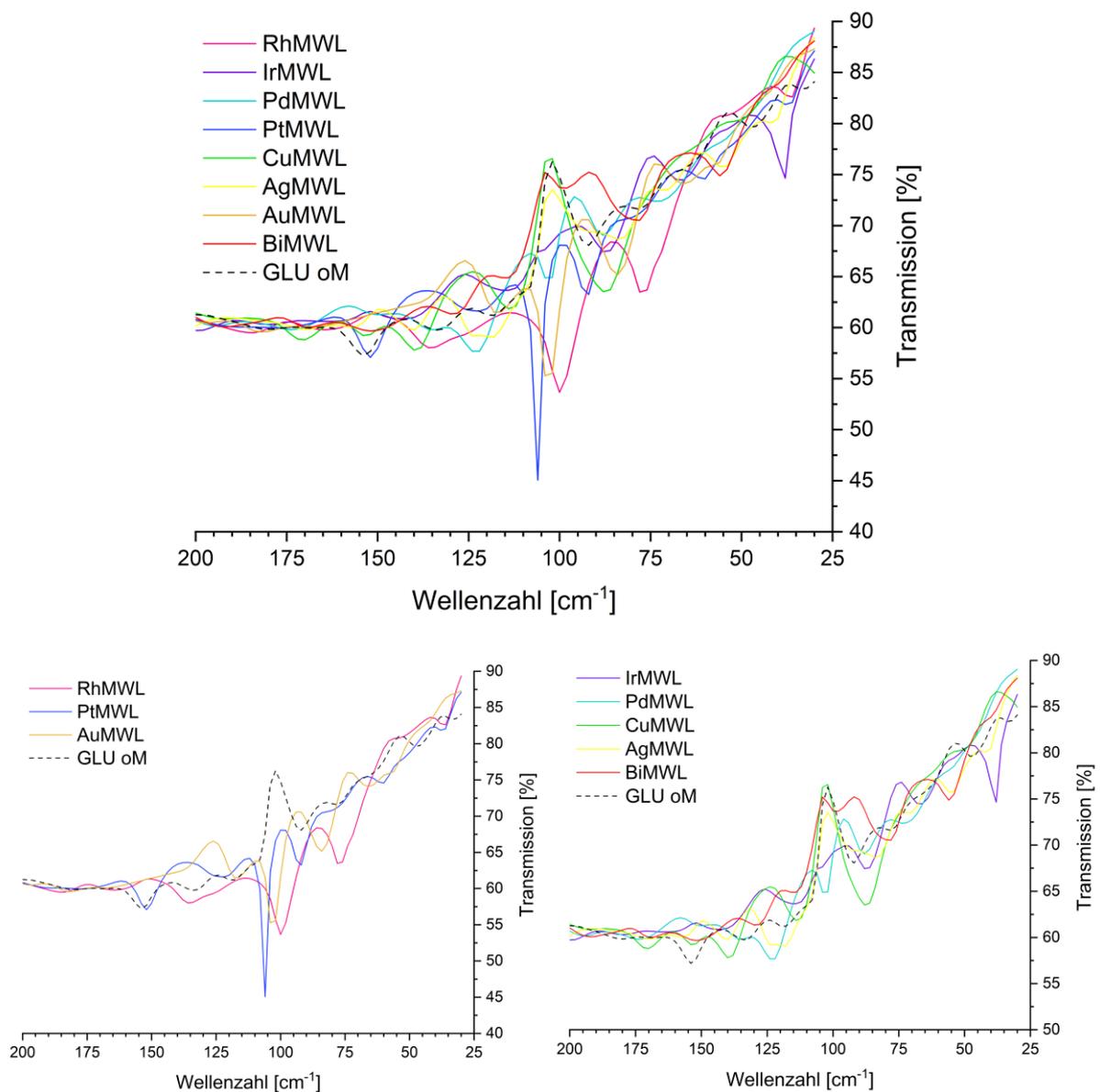


Abbildung 3.50: FIR-Spektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (oben: alle, unten links: Rh, Pt, AuMWL, unten rechts: Ir, Pd, Cu, Ag, BiMWL) im Bereich $200-25 \text{ cm}^{-1}$

Eigene Ergebnisse und Diskussion

Bei der Betrachtung dieser Spektren ist offensichtlich, dass viele MWL auch im FIR-Bereich lediglich die Banden der Referenz aufweisen. Die MWL von Rh, Pt und Au zeigen jedoch jeweils eine zusätzliche Bande bei $\tilde{\nu} = 100, 106$ bzw. 102 cm^{-1} ganz deutlich. Bei dieser Bande kann es sich gemäß Literaturinformationen um eine Metall-Metall-Schwingungsbande handeln. Die Referenz mit Wasserstoffperoxid zeigt in diesem Bereich keine ausgeprägte Bande (s. Anhang). Interessanterweise zeigt das Spektrum der CuMWL diese Bande nicht, obwohl hier mit Abstand die höchste QA im FI-Spektrum erhalten wird. Daher werden auch FIR-Spektren von den höher konzentrierten Cu_2 bzw. Cu_3 MWL aufgenommen. Sie sind in Abbildung 3.51 dargestellt.

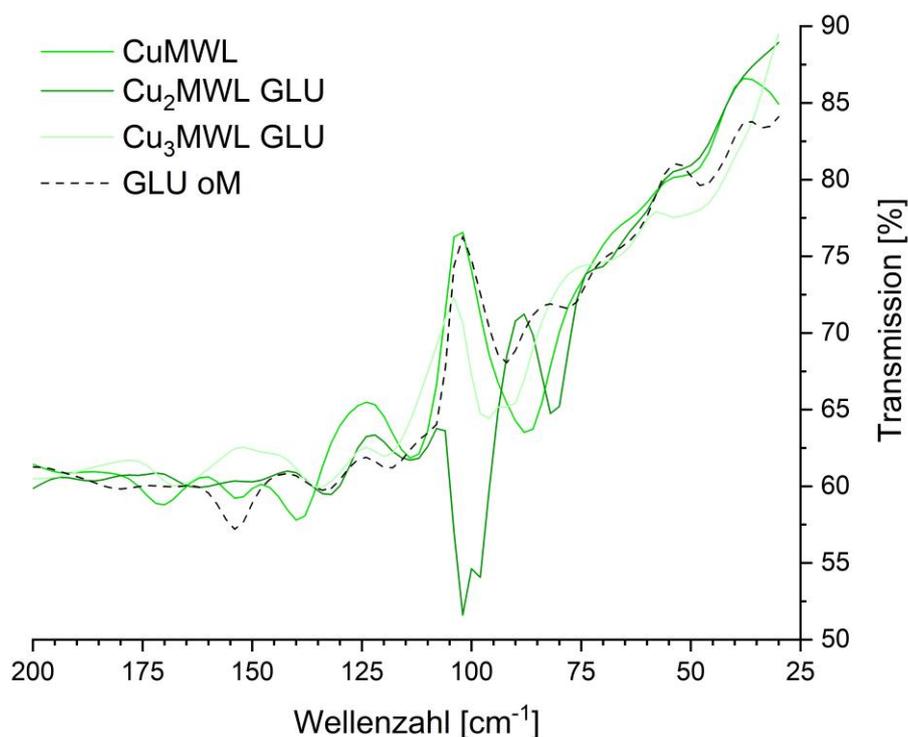


Abbildung 3.51: FIR-Spektren der CuMWL mit GLU als Ligand in Wasser mit verschiedenen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz im Bereich $200\text{-}25 \text{ cm}^{-1}$

Hier wird deutlich, dass die Cu_3 MWL ebenso wie die CuMWL keine zusätzliche Bande zeigt. Die Cu_2 MWL zeigt hingegen eine zusätzliche Bande bei 102 cm^{-1} . Die Cu_2 MWL verhält sich also nicht nur betreffend die QA anders, sondern weist auch im FIR-Spektrum Hinweise auf mögliche Metall-Metall-Schwingungen auf, die die Cu und Cu_3 MWL nicht zeigen.

...mit dem Ligand TPA

In Abbildung 12.9 ist ein Überblick über die FIR-Spektren mit dem Ligand TPA dargestellt. Da auch hier die breite Fluoreszenzbande im Bereich von $700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ zu sehen ist, wird jeweils nur der Ausschnitt unterhalb von 300 cm^{-1} betrachtet. Um zunächst die Möglichkeit einer Veränderung des Spektrums durch die Oxidation zum TPAPO auszuschließen, werden zu Beginn Spektren von TPAPO gemessen und in Abbildung 3.52 im Vergleich zur Referenz dargestellt.

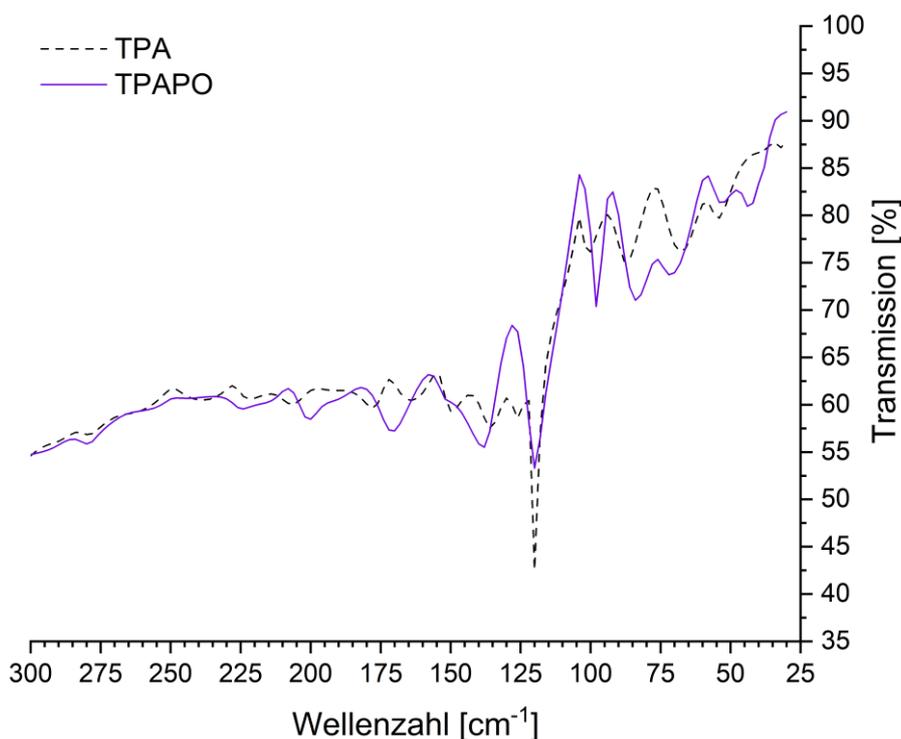
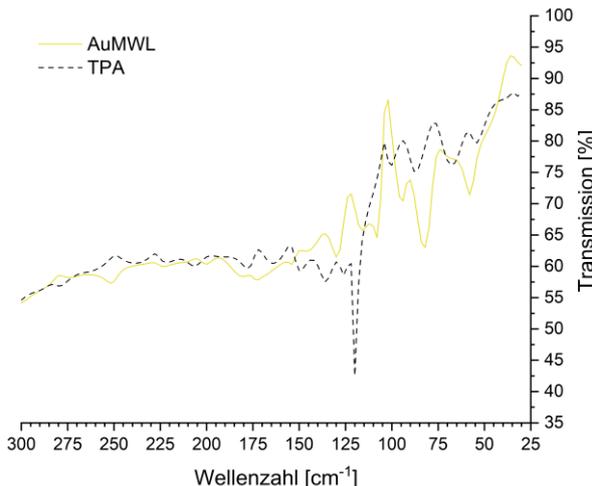
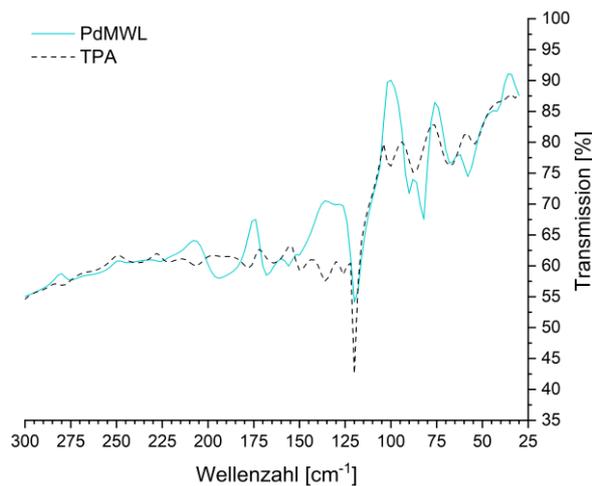
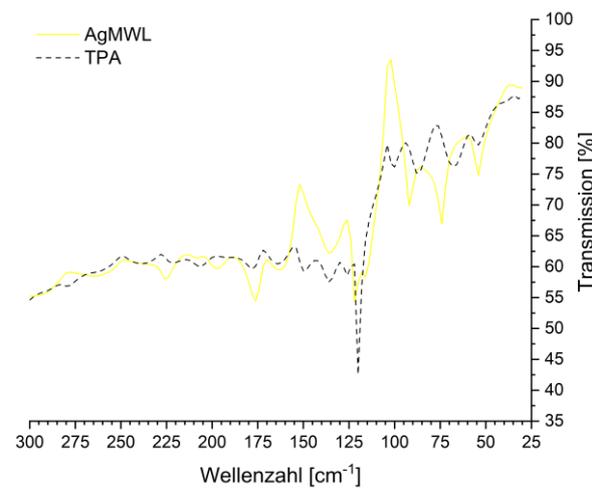
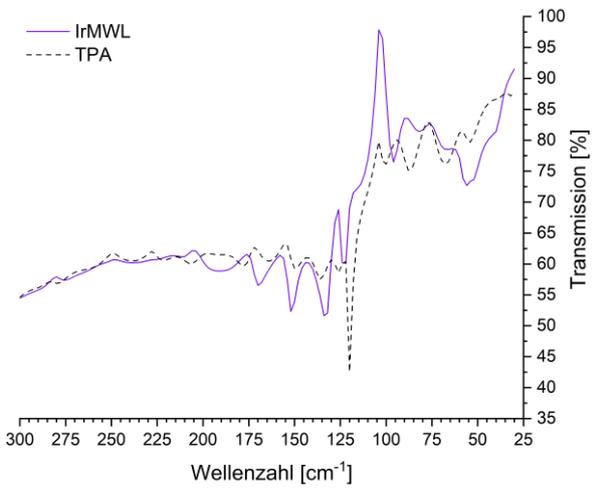
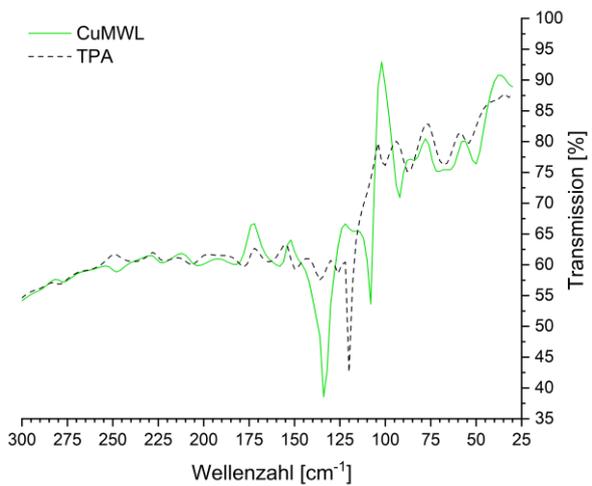
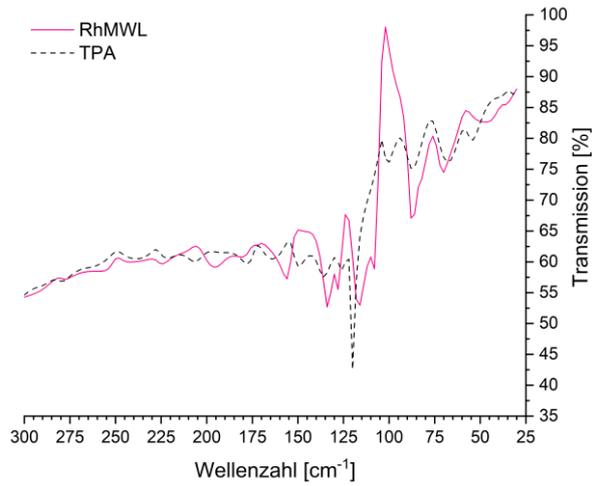


Abbildung 3.52: FIR-Spektrum von TPAPO in Wasser im Vergleich zur Referenz im Bereich $300\text{-}25\text{ cm}^{-1}$

Die Oxidation hat nahezu keinen Einfluss auf die Banden im FIR-Bereich. Laut den zuvor in Kapitel 3.6 diskutierten theoretischen Berechnungen sollte das Spektrum des Liganden in diesem Bereich keine ausgeprägten Banden zeigen. Die sichtbaren Banden sind daher auf die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. Die Spektren werden in Abbildung 3.53 für jede einzelne Metall-MWL im Vergleich zur Referenz dargestellt.

Eigene Ergebnisse und Diskussion



Eigene Ergebnisse und Diskussion

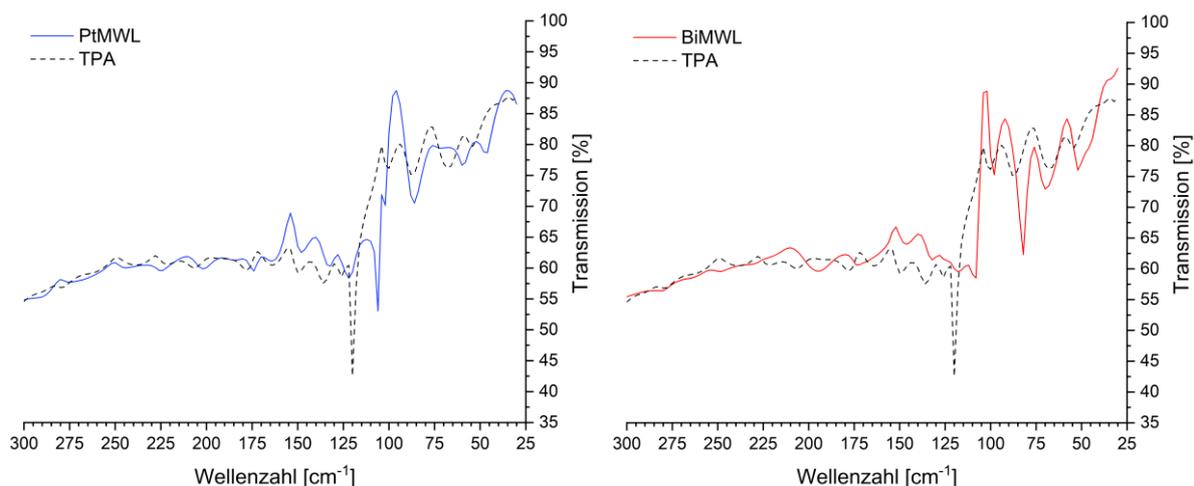
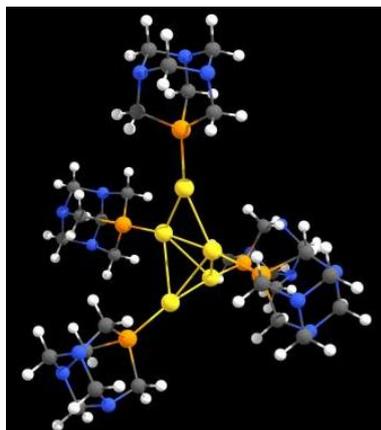


Abbildung 3.53: FIR-Spektren der einzelnen MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz im Bereich 300-25 cm^{-1}



Bei dem Ligand TPA ist die Bandenlage nicht so eindeutig, wie bei GLU zuvor, da nicht nur in einem Bereich Veränderungen auftreten. Da bei der AuMWL aus früheren Untersuchungen^[96] die fluoreszente Spezies als $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$ bekannt ist, wird davon ein IR-Spektrum berechnet und der interessante Ausschnitt in Abbildung 3.55 im Vergleich zum gemessenen Spektrum dargestellt.

Abbildung 3.54: Minimumstruktur (NImag = 0) des auf B3LYP/(D95/SDD)-Niveau berechneten $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$ -Moleküls

Eigene Ergebnisse und Diskussion

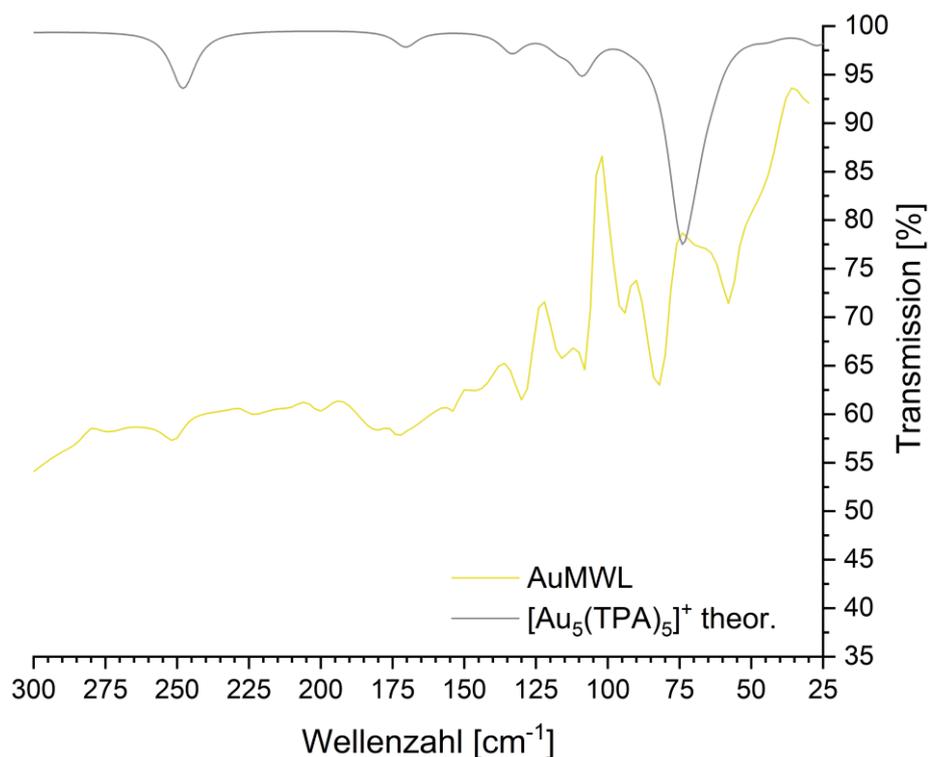


Abbildung 3.55: FIR-Spektrum der AuMWL im Vergleich zum berechneten Spektrum des $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$ -Moleküls auf B3LYP/(D95/SDD)-Niveau im Bereich $300\text{-}25\text{cm}^{-1}$ (für das vollständige berechnete Spektrum s. Anhang)

Obwohl dem vorliegenden gemessenen Spektrum nicht nur TPA-kordinierte Au-Spezies zugrunde liegen, sondern auch freie TPA-Moleküle, stimmen die Bandenlagen mit dem berechneten Spektrum gut überein. Diese Banden werden in Tabelle 3.29 aufgeführt.

Tabelle 3.29: Zahlenwerte der FIR-Banden der AuMWL im Vergleich zum berechneten Spektrum

Bande exp. [cm^{-1}]	Bande berechnet [cm^{-1}]
82	74
108	109
130	134
174	172
252	248

Alle diese Banden lassen sich Au-Au-Metallgerüstschwingungen zuordnen, was zu den Literaturwerten^[137-142] für Wellenzahlen von Metall-Metall-Schwingungen passt. Da

Eigene Ergebnisse und Diskussion

einige Banden in ähnlicher Form auch im Spektrum der Referenz zu finden sind, lassen sich diese jedoch nicht zweifelsfrei zuordnen. Vor allem die Banden bei 108 und 252 cm^{-1} im quantenchemisch berechneten $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$ -Spektrum sind aber charakteristisch, da das Referenzspektrum von TPA an diesen Stellen keine Bande aufweist. Wenn man vor diesem Hintergrund erneut die Spektren der MWL der anderen Metalle analysiert, lassen sich ähnliche Banden auch in einigen anderen Spektren finden.

Tabelle 3.30: Zahlenwerte der FIR-Banden in den Spektren der verschiedenen MWL

				Cu	108		
					248		
Rh	108	Pd	x	Ag	116		
	256		x			-	
Ir	x	Pt	106	Au	108	Bi	108
	x		244		252		248

Die Bande im Bereich von ca. 250 cm^{-1} ist in den meisten Spektren sehr schwach ausgeprägt, die Bande bei ca. 110 cm^{-1} ist deutlich stärker ausgeprägt und nur in den Spektren der Pd und IrMWL nicht enthalten. Eine solche Bande könnte, wie auch bei der AuMWL, durch Metall-Metall-Gerüstschwingungen verursacht werden. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass die Metallatome alle verschiedene Massen aufweisen und außer bei der AuMWL keine strukturellen Informationen über die Metallspezies vorliegen.

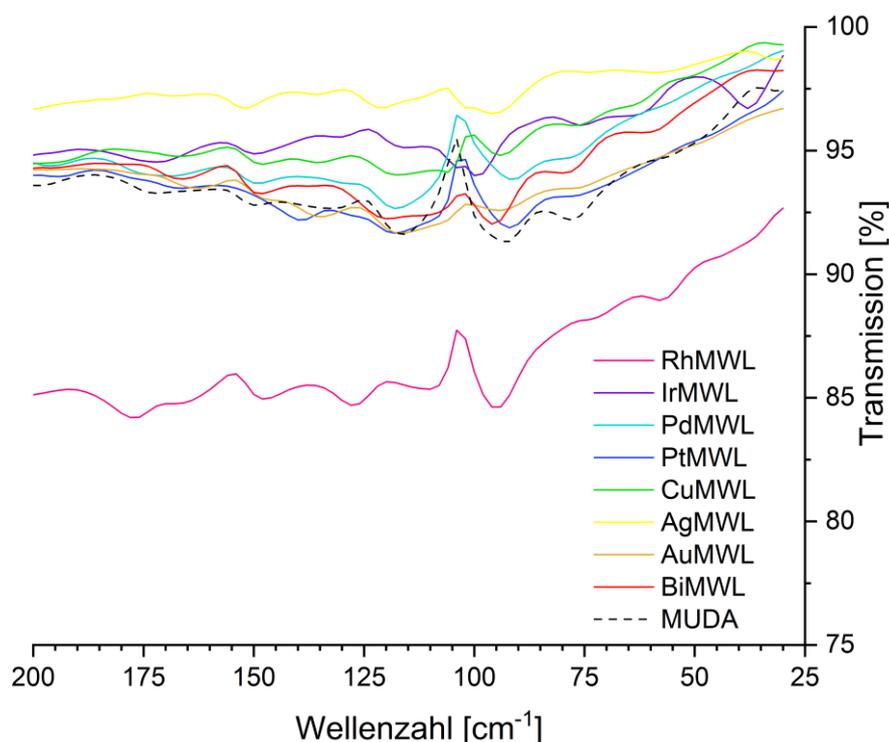
...mit dem Ligand MUDA

Abbildung 3.56: FIR-Spektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz im Bereich 200-25 cm⁻¹

Einige der FIR-Spektren der MWL mit MUDA in Diglyme zeigen, ebenso wie die von GLU und TPA, eine breite Fluoreszenzbande bei 700 – 300 cm⁻¹, daher ist in Abbildung 3.56 nur der Bereich 200-25 cm⁻¹ dargestellt. Die Gesamtübersicht der FIR-Spektren ist im Anhang dargestellt. In diesen Spektren sind die Banden insgesamt deutlich schwächer ausgeprägt als bei GLU und TPA. Bei der Referenz lassen sich vor allem zwei schwache Banden bei 92 und 116 cm⁻¹ ausmachen, die sich in den Spektren der MWL auch mehr oder weniger stark ausgeprägt zeigen. Deutliche Hinweise auf Metall-Metall-Schwingungen gibt es hier nicht.

Zusammenfassung der FIR-spektroskopischen Analyse

Beim zusammenfassenden Vergleich geben die FIR-Spektren bei GLU und TPA als Ligand starke Hinweise auf Spezies mit Metall-Metall-Gerüstschwingungen in den MWL. Rh, Pt und AuMWL zeigen die entsprechenden zusätzlichen Banden bei beiden Liganden, Cu, Ag und BiMWL nur für TPA und Ir und PdMWL für keinen der beiden Liganden. Obwohl die

Eigene Ergebnisse und Diskussion

PdMWL bei beiden Liganden gut QA zeigt, deuten die FIR-Spektren darauf hin, dass diese nicht durch fluoreszente NC verursacht werden. Bei MUDA als Ligand lassen die FIR-Spektren keine Rückschlüsse auf mögliche Metall-Metall-Schwingungen zu.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird explorativ die Zerkleinerung von ligandgestützten Nanopartikeln (NP) von Münz- und Platinmetallen mithilfe von Mikrowellenstrahlung untersucht. Die Reaktionsprodukte werden dabei auf ihren Metallgehalt und ihre optischen Eigenschaften überprüft. Dabei konnten weitreichende Erkenntnisse über die Verwendung anderer Metalle in der für Au optimierten Synthese gewonnen werden. Für Au war der Syntheseweg zu NP und kleinen Nanoclustern (NC) bereits bekannt und die optischen Eigenschaften sowie der Oxidationszustand und die Struktur der so gewonnenen Spezies weitgehend aufgeklärt.

Bei der Verwendung anderer Metalle mit je einem bekannten Phosphan-, Thiol- und Aminoligand zur Stabilisierung ergeben sich zahlreiche neue Erkenntnisse. Die UV/Vis-spektroskopischen Analysen der NP zeigen für Ag und Ir mit allen Liganden eine Veränderung der Farbigkeit. Dabei zeigen vor allem die NP mit dem Phosphanligand TPA (1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan) für beide eine intensive Farbgebung. Mit dem Thiolligand MUDA (11-Mercaptoundecansäure) zeigen zusätzlich die NP mit Rh und Bi eine Veränderung. Elementaranalytische Untersuchungen an den NP zeigen, dass der Aminoligand GLU (L-Glutamin) vor allem Pd gut stabilisieren kann. Mit TPA zeigen sich für alle Metalle hohe Metallanteile. Die Ergebnisse mit MUDA variieren je nach Metall stark, aber vor allem Ir wird hier sehr gut stabilisiert.

Die mit Mikrowellen behandelten Lösungen (MWL) zeigen fast alle Fluoreszenz. Die Quantenausbeuten sind für Ir für alle Liganden am niedrigsten und liegen immer deutlich unter dem Referenzwert. Ein solches Fluoreszenzquenching ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Mit dem Ligand GLU konnte die Quantenausbeute im Vergleich zu Au für die CuMWL mehr als verdoppelt werden. Bei MUDA lieferten alle MWL bis auf Ir und Rh eine hohe Quantenausbeute bis zu 10 %. Bei TPA konnte mit den anderen Metallen keine bessere Quantenausbeute als bei Gold erzielt werden. Die Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauer liefern für alle Liganden Werte von 1-4 ns und zeigen eindeutig, dass die Fluoreszenz hauptsächlich durch den Liganden verursacht wird und das Metall nur die Intensität verstärkt oder quencht.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie zeigen für alle wässrigen MWL niedrige Metallkonzentrationen von 0.2-30 mg/L. Lediglich die MWL von Au und Ir mit TPA zeigen eine Metallkonzentration von ca. 200 mg/L.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der MWL zeigen fast ausschließlich Veränderungen im Ferninfrarotbereich. Hier lassen sich für GLU bei Rh, Pt und Au zusätzliche Banden bei 100-106 cm^{-1} finden, die auf Metall-Metallschwingungen hindeuten. Bei MUDA lassen sich solche Banden nicht identifizieren und bei TPA werden zwei zusätzliche Banden bei ca. 110 und 250 cm^{-1} für alle MWL von Rh, Pt, Cu, Ag, Au und Bi gefunden. Die Banden können zusätzlich neu für die AuMWL über quantenchemische Berechnungen Au-Au-Schwingungen dem literaturbekannten $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$ zugeordnet werden und legen die Vermutung nahe, dass auch bei den anderen MWL Metall-Metall-Schwingungen vorliegen. Außerdem ließ sich über die Schwingungsspektren ausschließen, dass die Fluoreszenz der MWL nur durch Oxidation verursacht wird.

Da bei der CuMWL mit GLU die Quantenausbeute im Vergleich zu Au verdoppelt werden konnte, diese aber die geringste Metallkonzentration zeigt, wurden hier auch Versuche zur Konzentrationserhöhung durchgeführt. Diese zeigen, dass bei doppelter Menge Cu die Quantenausbeute nochmals verdoppelt werden kann und auch eine zusätzliche FIR-Bande bei 102 cm^{-1} gefunden wird. In der Zukunft müssen die Synthesebedingungen für die verschiedenen Metalle gegebenenfalls angepasst werden.

Für die bimetallischen Proben kann bei Au-Ag-Mischungen für TPA mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestätigt werden, dass beide Metalle in den Proben vorhanden sind. Synergieeffekte ließen sich bei einer Mischung aus Au und Pd in der Quantenausbeute der MWL mit TPA finden. Diese lag bei fast 10 %. Alle Ergebnisse für die monometallischen Proben werden noch einmal in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Zusammenfassung und Ausblick

Tabelle 4.1: Zusammenfassung aller Ergebnisse (+ Hinweise auf NC; - kein Hinweis auf NC) *bereits literaturbekannt (UV/Vis – UV/Vis-Spektren NP, EA – Elementaranalyse NP, FI (QA) – Fluoreszenzspektren und Quantenausbeute MWL, AAS – Atomabsorptionsspektroskopie MWL, FIR – Ferninfrarotspektren MWL)

Metall	Ligand	UV/Vis	EA	FI (QA)	AAS	FIR
Rh	GLU	-	-	-	+	+
	TPA	-	++	-	+	+
	MUDA	+	+	-	Nicht bestimmt	-
Ir	GLU	-	-	-	-	-
	TPA	++	++	-	++	-
	MUDA	+	++	-	Nicht bestimmt	-
Pd	GLU	-	+	+	-	-
	TPA	-	++	+	-	-
	MUDA	-	-	+	Nicht bestimmt	-
Pt	GLU	-	-	-	+	+
	TPA	-	++	+	-	+
	MUDA	-	-	+	Nicht bestimmt	-
Cu	GLU	-	-	++	+	++
	TPA	-	++	-	-	+
	MUDA	-	-	++	Nicht bestimmt	-
Ag	GLU	+	-	-	-	-
	TPA	++	+	-	+	+
	MUDA	+	-	+	Nicht bestimmt	-
Au	GLU	++*	-	+*	+	+
	TPA	++*	++	++*	++	++
	MUDA	+*	+	+	Nicht bestimmt	-
Bi	GLU	-	-	-	+	-
	TPA	-	++	+	-	+
	MUDA	+	+	+	Nicht bestimmt	-

5. Summary

In the present work, the breakdown of ligand-supported nanoparticles (NPs) of coinage and platinum metals using microwave radiation is exploratively investigated. The reaction products are tested for their metal content and optical properties. Extensive insights were gained into the use of other metals in the synthesis originally optimized for Au. The synthesis route to AuNPs and small Au nanoclusters (AuNCs) was already known and the optical properties, as well as the oxidation state and structure of the species were largely elucidated.

When other metals are used, each with a known phosphane, thiol, and amino ligand for stabilization, numerous new findings emerge. The UV/Vis spectroscopic analyses of the NPs show a change in coloration for Ag and Ir with all ligands. In particular, the NPs with the phosphane ligand TPA (1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) show intense coloration for both. The NPs with the thiol ligand MUDA (11-mercaptoundecanoic acid) additionally show a change for Rh and Bi. Elemental analytical studies of the NPs show that the amino ligand GLU (L-glutamine) can stabilize Pd especially well. With TPA, high metal contents are shown for all metals. The results with MUDA vary greatly depending on the metal, but Ir in particular is stabilized very well.

Almost all of the microwave treated solutions (MWS) show fluorescence. The quantum yields are lowest for Ir for all ligands and are always well below the reference value. Such fluorescence quenching has not been described in the literature before. With the ligand GLU, the quantum yield for the CuMWS was more than doubled compared to Au. For MUDA, all MWS except Ir and Rh gave high quantum yields of up to 10 %. For TPA, the quantum yield could not be improved with the other metals, compared to AuMWS. The fluorescence lifetime results provide values of 1-4 ns for all ligands, clearly showing that the fluorescence is mainly caused by the ligand and the metal only enhances or quenches the intensity.

The atomic absorption spectroscopy results show low metal concentrations of 0.2-30 mg/L for all aqueous MWS. Only the MWS of Au and Ir with TPA show a metal concentration of about 200 mg/L.

The vibrational spectroscopic investigations show changes almost exclusively in the far-infrared range. With GLU additional bands at 100-106 cm^{-1} can be found for Rh, Pt and Au, indicating metal-to-metal vibrations. For MUJA such bands cannot be identified and for TPA two additional bands are found at about 110 and 250 cm^{-1} for all MWS of Rh, Pt, Cu, Ag, Au and Bi. With quantum chemical calculations, these bands can be assigned to Au-Au vibrations from the literature-known $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$ for the AuMWS. This suggests that metal-metal vibrations are also present for the other MWS. In addition, the vibrational spectra show that the fluorescence of the MWS is not only caused by oxidation.

Since the CuMWS with GLU doubled the quantum yield compared to Au while showing the lowest metal concentration, experiments to increase the concentration were also performed. These show that with double the amount of Cu, the quantum yield can be doubled again and also an additional FIR band emerges at 102 cm^{-1} . In the future, the synthesis conditions for the different metals may have to be modified.

For the bimetallic samples of Au-Ag mixtures with TPA, it can be confirmed by atomic absorption spectroscopy that both metals are present in the samples. Synergistic effects could be found for a mixture of Au and Pd in the quantum yield of the MWS with TPA. This was close to 10 %. All results for the monometallic samples are summarized again in Table 4.1.

(Description Table 4.1: Summary of all results (+ indications of NC; - no indication of NC) *known in literature (UV/Vis - UV/Vis spectra NP, EA - elemental analysis NP, FI (QA) - fluorescence spectra and quantum yield MWS, AAS - atomic absorption spectroscopy MWS, FIR - far infrared spectra MWS), nicht bestimmt = not determined.)

6. Experimenteller Teil

6.1. Versuchsvorschriften

6.1.1. Herstellung der toluolischen Metallsalz-Stammlösungen

Als Grundlage für alle weiteren Versuche dienen Lösungen von Metallsalzen, die mittels des Phasentransferkatalysators Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) von einer wässrigen Lösung in Toluol überführt und stabilisiert werden. Diese Lösungen werden alle auf folgendem Weg hergestellt:

In einem Rund- oder Erlenmeyerkolben werden 200 mL einer Lösung hergestellt, die eine Konzentration von 38 mmol/L DDAB in Toluol aufweist. Zu dieser farblosen, klaren Lösung werden unter Rühren 1.5 mmol eines Metallsalzes in wenig wässriger Lösung gegeben. Diese Mischung wird für mindestens 30 Minuten gerührt und anschließend über Nacht stengelassen. Die wässrige Phase wird am nächsten Tag mit einer Pipette entnommen. In Tabelle 6.1 werden die verwendeten Edukte zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Verwendete Edukte für die toluolischen Metallsalz-Stammlösungen

Metall	Edukt
Rhodium	$\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (20%ige Lösung in konz. HCl)
Iridium	H_2IrCl_6 (23%ige Lösung in konz. HCl)
Palladium	PdCl_2 (3 M Lösung in halbkonz. HCl)
Platin	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Kupfer	CuSO_4 (5%ige Lösung)
Silber	AgNO_3 (0,1 N Lösung)
Gold	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ^[96]
Bismut	BiCl_3

Rh-DDAB-Lösung

Die Lösung des Edukts ist tiefrot und klar, bei Zugabe zur Toluollösung färbt sich diese zunächst auch rot. Nach 30 Minuten Rühren ist die Lösung rotbraun und sehr trüb. Die wässrige Phase kann am nächsten Tag aufgrund der intensiven Trübung nicht entfernt werden und wird mit aufbewahrt.

Ir-DDAB-Lösung

Die Lösung des Edukts ist tiefbraun und trüb, bei Zugabe zur Toluollösung färbt sich diese auch dunkelbraun und trübt sich. Auch hier kann die wässrige Phase am nächsten Tag nicht entfernt werden.

Pd-DDAB-Lösung

Die Eduktlösung ist orange bis leicht bräunlich, bei Zugabe zur Toluollösung trübt sich diese leicht und eine blasse orange Färbung tritt auf. Am nächsten Tag liegt eine klare orangefarbene Lösung vor und die klare, farblose wässrige Phase wird entfernt.

Pt-DDAB-Lösung

Die Kristalle des Edukts sind orangerot und werden in wenig Wasser gelöst. Die so erhaltene hellorange Lösung wird zur Toluollösung gegeben, worauf sich diese orange färbt und leicht trübt. Am nächsten Tag wird eine noch leicht orange wässrige Phase entnommen. Aus der erhaltenen gelborangen Lösung setzt sich immer wieder etwas oranger Feststoff ab, der vor Entnahme immer resuspendiert wird.

Cu-DDAB-Lösung

Bei Zugabe der klaren, intensiv blaugrünen Eduktlösung zur Toluollösung färbt sich diese von pink über hellviolett zu kupferfarben rot. Am nächsten Tag wird eine noch leicht türkis wässrige Phase entnommen.

Ag-DDAB-Lösung^[165]

Die Eduktlösung ist klar und farblos und bei Zugabe zur Toluollösung tritt eine leichte Trübung auf. Am nächsten Tag liegt eine klare farblose Lösung vor und eine trübe wässrige Lösung mit weißem Feststoff wird entfernt.

Au-DDAB-Lösung^[96]

Die dunkelrote Lösung liegt bereits gemäß Literaturvorschrift synthetisiert vor.

Bi-DDAB-Lösung

Die leicht gelblichen Eduktkristalle werden in wenigen Millilitern halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und ergeben eine ebenso gefärbte Lösung. Bei Zugabe zur Toluollösung tritt eine leichte Trübung auf. Am nächsten Tag werden eine farblose, klare wässrige Phase und eine klare gelbe Lösung erhalten. Bei Lagerung dieser in einer Glasflasche mit einem Plastikdeckel entfärbt sich der Deckel oberhalb der Lösung nach einem Jahr.

6.1.2. Herstellung ligandenstabilisierter Nanopartikel

Die in 6.1 hergestellten Lösungen werden verwendet, um Nanopartikel (NP) herzustellen. Dies erfolgt für alle Metalle nach dem gleichen Verfahren: 2 mL der in 6.1 hergestellten Metallsalz-DDAB-Toluollösung werden in 23 mL Toluol in einem Rundkolben vorgelegt. Dazu werden 0.2 mL einer frisch hergestellten Natriumtetrahydridoboratlösung ($c = 0.1 \text{ g/mL}$ in Wasser) gegeben. Diese Mischung wird für mindestens 20 Minuten gerührt. Anschließend werden je nach sterischem Anspruch 1 bzw. 1.5 mmol des jeweiligen Liganden zugegeben und weitere 20 Minuten gerührt. Die jeweilige verwendete Ligandenmenge ist in Tabelle 6.2 zusammengefasst und der Literatur^[96] entnommen. Abschließend werden 30 mL Ethanol zugegeben, um die NP auszufällen. Der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen und über Nacht stehengelassen.

Tabelle 6.2: Übersicht der verwendeten Stoffmengen der Liganden für die NP-Synthese

Ligand	Stoffmenge
GLU	1.5 mmol
TPA	1 mmol
MUDA	1 mmol

Am nächsten Tag werden die NP bei 3000 rpm für 15 Minuten zentrifugiert, das Lösungsmittel abdekantiert, mit wenigen Millilitern Hexan gewaschen und erneut 15 Minuten bei 3000 rpm zentrifugiert. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und die NP

über Nacht bei Normalbedingungen getrocknet. Die so hergestellten NP werden als Pulver erhalten.

6.1.3. Herstellung der Mikrowellenlösungen

10 mg der in 6.1.2 beschriebenen NP werden mit 1 oder 1.5 mmol des Liganden (s. Tabelle 6.2) in eine Viole eingewogen und in 6 mL Wasser (für GLU, TPA) oder Diglyme (für MUDA) gelöst bzw. suspendiert.

Dieses Gemisch wird für mindestens 30 Minuten gerührt, bei intensiver Färbung der Lösung kann dabei bereits eine leichte Entfärbung beobachtet werden. Anschließend wird das Gemisch in der Mikrowelle (MW) für 60 Minuten mit dem gepulsten Programm behandelt, da dies in vorhergehenden Untersuchungen^[96] die größte Fluoreszenzintensität (Fl-Intensität) lieferte. Dabei wird eine Temperatur in der Nähe des Siedepunktes des Lösungsmittels gewählt. Dadurch soll auch schlechte Löslichkeit umgangen werden. Die Temperatur wird mit einer maximalen Heizleistung von 80 W erreicht. Sobald die Zieltemperatur erreicht ist, wird nicht mehr geheizt, bis die Temperatur um $\Delta = 10\text{ °C}$ gefallen ist. Dieser Vorgang wiederholt sich fortwährend. Nach Ablauf der eingestellten Zeit wird das Reaktionsgefäß mit Druckluft auf 35 °C abgekühlt, ehe die Viole entnommen werden kann. Die genauen Parameter sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Bei dem gesamten Vorgang wird auf maximaler Stufe gerührt.

Tabelle 6.3: Aufstellung der Parameter für die Synthese der MWL

Maximale Leistung		80 W
Temperatur-Δ		10 °C
Temperatur-Set	Diglyme	160 °C
	Wasser	130 °C
Zeit (inklusive erstem Hochheizen)		1 Stunde 5 Minuten

Diese Mikrowellenlösungen (MWL) werden nach Metall und Ligand benannt, z.B. bei AuMWL GLU werden 10 mg AuNP mit 1.5 mmol GLU in 6 mL Wasser gelöst und in der MW behandelt. Die so erhaltenen wässrigen Proben sind alle klar und farblos. Die Proben in Diglyme sind farblos bis leicht gelblich und klar. Die Proben können wenig dunklen

Experimenteller Teil

Rückstand aufweisen. Dieser wird vor Messungen und weiterer Aufbewahrung mittels Spritzenfiltration (Diglyme 0.45 µm PTFE; Wasser 0.45 µm PES) entfernt.

6.1.4. Herstellung der Referenzproben

Zur besseren Vergleichbarkeit werden auch Referenzproben hergestellt. Diese werden analog der metallhaltigen Proben hergestellt, nur ohne Zugabe von Metallsalz-DDAB-Toluollösung.

Bei Schritt 6.1.2 wird also zunächst Natriumtetrahydridoboratlösung in Toluol gegeben und anschließend der Ligand zugegeben. Nach Ethanol-Zugabe lässt sich nur für den Ligand GLU Niederschlag (oM = ohne Metall) erhalten. Es handelt sich dabei um reinweißes Pulver (GLU oM). Bei TPA und MUDA wird hier kein Niederschlag erhalten.

Für Schritt 6.1.3 werden 10 mg GLU oM mit 1.5 mmol GLU eingewogen und in 6 mL Wasser gelöst. Bei TPA und MUDA wird lediglich 1 mmol des Liganden eingewogen und mit 6 mL Lösemittel versetzt. Anschließend wird mindestens 30 Minuten gerührt und dasselbe MW-programm verwendet.

5.1.1.1. Versuche zum Oxidationszustand der Referenzproben

Um mögliche Oxidation des Liganden durch das Metall zu überprüfen, werden verschiedene Versuche mit Oxidationsmitteln in wässriger Lösung durchgeführt. Es werden jeweils 1 bzw. 1.5 mmol des Liganden (TPA bzw. GLU) mit folgenden Reagenzien versetzt:

Tabelle 6.4: Mengenangaben und Konzentration der mit Referenzproben von TPA und GLU in wässriger Lösung verwendeten Oxidationsmittel bzw. Säuren/Basen

Reagenz	Konzentration [mol/l]	Menge
Natronlauge	0.1 und 0.5	6 mL
Salzsäure	0.1	6 mL
Perchlorsäure	0.1	6 mL
Silbernitratlösung	0.1	5 Tropfen auf 6mL Wasser
Wasserstoffperoxid	0.1	5 Tropfen auf 6mL Wasser

Experimenteller Teil

Anschließend wird dasselbe gepulste MW-Programm wie in 6.1.3 für die wässrigen Proben durchgeführt. Bei Wasserstoffperoxid muss anfangs stufenweise die Leistung erhöht werden (20 W– 40 W– 80 W), da der Druckanstieg zu groß ist. Außerdem wird auch eine Probe des TPA-Oxids (TPAPO) hergestellt mit 1 mmol in 6 mL Wasser im selben MW-Programm.

6.1.5. Herstellung bimetallischer Nanopartikel

Auf gleichem Syntheseweg, wie in 6.1.2 beschrieben, werden auch bimetallische NP hergestellt. Dabei wird lediglich die Zugabe der Metallsalz-DDAB-Toluollösung verändert. Folgende Mischungsverhältnisse werden verwendet:

Tabelle 6.5: Mischungsverhältnisse von verschiedenen Metallsalz-DDAB-Lösungen für die Synthese der bimetallischen NP

Ligand	Metall 1	Metall 2	Verhältnis	V (M-DDAB-Lösung) [mL]
GLU	Au	Ag	3:1	1.5:0.5
	Au	Ag	1:1	1:1
	Au	Ag	1:3	0.5:1.5
	Au	Cu	1:1	1:1
	Au	Pd	1:1	1:1
TPA	Au	Ag	3:1	1.5:0.5
	Au	Ag	1:1	1:1
	Au	Ag	1:3	0.5:1.5
	Au	Pd	1:1	1:1
	Au	Pt	9:1	1.8:0.2
	Au	Pt	3:1	1.5:0.5
MUDA	Au	Pt	1:1	1:1
	Au	Ag	3:1	1.5:0.5
	Au	Ag	1:1	1:1
	Au	Ag	1:3	0.5:1.5

Experimenteller Teil

Diese NP werden z. B. Au₃AgNP bei einer 3:1-Mischung aus Au- und Ag-DDAB-Toluollösung benannt. Anschließend wird wie in 6.1.2 und 6.1.3 weiter verfahren. Zur besseren Vergleichbarkeit werden außerdem von allen 1:1-Metallmischungsverhältnissen MW-Lösungen aus NP-Mischungen hergestellt. Bei Schritt 6.1.3 werden jeweils 5 mg von jeder Sorte NP verwendet: z.B. 5 mg AuNP und 5 mg Ag NP werden mit 1,5 mmol GLU in 6 mL Wasser gelöst (Au+AgMWL).

6.1.6. Versuche zur Konzentrationserhöhung der Mikrowellenlösungen

Da die Metallkonzentration für einige Messmethoden zu gering ist, werden für CuNP GLU Versuche durchgeführt, um diese zu erhöhen. Dafür werden wie bei 6.1.2 statt 2 mL Cu-DDAB-Toluollösung 4 bzw. 6 mL eingesetzt. So werden Cu₂NP bzw. Cu₃NP GLU als blaugraues Pulver erhalten. Cu₃NP sind dunkler gefärbt. Bei Schritt 6.1.3 werden von Cu₂NP bzw. Cu₃NP GLU jeweils 10 mg eingesetzt und vor der MW-Bestrahlung eine leicht bläuliche Lösung erhalten. Zum Vergleich werden auch Proben mit 20 bzw. 30 mg CuNP hergestellt (2CuMWL und 3CuMWL) sowie Referenzen mit der zwei- bzw. dreifachen Menge des unter 6.1.4 beschriebenen weißen Pulvers GLU oM. In Tabelle 6.6 sind diese Angaben zusammengestellt.

Tabelle 6.6: Variation der Mengen bei der Herstellung von CuMWL mit höherer Konzentration

Probenname	Variation NP (6.1.2)	Variation MW-Lösung (6.1.3)
Cu₂NP	4 mL Cu-DDAB-Lösung	-
Cu₃NP	6 mL Cu-DDAB-Lösung	-
2CuMWL	-	20 mg CuNP
3CuMWL	-	30 mg CuNP
2 oM GLU	-	20 mg GLU oM
3 oM GLU	-	30 mg GLU oM

6.2. Verwendete Chemikalien und Geräte

Name der Chemikalie	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit
Bismut(III)-chlorid	7787-60-2	Sigma-Aldrich	99.9 %
Chininsulfat-Dihydrat	6119-70-6	Acros Organics	99+ %
Didodecyldimethylammoniumbromid	3282-73-3	Alfa Aesar	98+ %
Diethylenglycoldimethylether	111-96-6	Grüssing	99 %
Ethanol	64-17-5	Riedel-de Häen	≥99.8 %
L-Glutamin	56-85-9	Acros Organics	99 %
Hexachloroiridium(IV)-säure-Hydrat	110802-84-1	Sigma-Aldrich	99.95 %
n-Hexan	110-54-3	VWR Chemicals	98 %
Kaliumhexachloridoplatinat(IV)	16921-30-5	Merck Millipore	99+ %
Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat	7758-99-8	Carl Roth	99 %
11-Mercaptoundecansäure	71310-21-9	Sigma-Aldrich	≥95 %
Natriumtetrahydridoborat	16940-66-2	Merck Millipore	≥98.0 %
Natronlauge	1310-73-2	Sigma-Aldrich	Reag. Ph. Eur.
Palladium(II)-chlorid	7647-10-1	Sigma-Aldrich	99 %
Perchlorsäure 0.1 mol/L	7601-90-3	AppliChem	F = 0.998-1.002
Rhodamin-B in Ethylenglycol	-	Wako	c = 3 g/L
Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat	20765-98-4	Carbolution	99 %
Salzsäure	7647-01-0	Merck Millipore	Reag. Ph. Eur.
Silber(I)-nitrat	7761-88-8	Riedel-de Häen	p. a.
Tetrachloridogoldsäure	16961-25-4	Alfa Aesar	99.9 %
1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan	53597-69-6	Sigma-Aldrich	97 %
1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan-7-oxid	53597-70-9	Sigma-Aldrich	97 %
Toluol	108-88-3	Fisher Chemicals	99.9 %
Wasserstoffperoxid	7722-84-1	Fisher Chemicals	ACS

Mikrowellensystem

Für die Versuche mit Mikrowellenstrahlung wird das Monomode-Mikrowellensystem Discover™ Sp der Firma CEM eingesetzt. Dieses kann eine Leistung von maximal 300 W mit einer Frequenz von 2.45 GHz erreichen. Alle Versuche werden in 10 mL Vialen aus Pyrexglas durchgeführt, die mit einem Septum aus Teflon verschlossen sind. Die Temperatur wird mittels IR-Sensor kontrolliert, der die gemessene Temperatur mit dem eingestellten Sollwert vergleicht. Zusätzlich verfügt das Gerät über eine Magnetrührfunktion, die auf höchster Stufe eingestellt wird sowie eine Piezo-Druckzelle. Über diese Druckzelle kann der Druck im Reaktionsgefäß über die Ausdehnung des Septums bestimmt werden. Der Maximaldruck wird für alle durchgeführten Versuche auf 3 bar eingestellt. Zur Reaktionsüberwachung wird das Programm Synergy^[166] verwendet.

6.3. Analyseverfahren

6.3.1. Fluoreszenzspektroskopie

Für die fl-spektroskopische Analyse werden zwei verschiedene Spektrometer verwendet.

Hitachi F-2700

Als Strahlungsquelle verfügt das Fl-Spektrometer F-2700 von Hitachi über eine Xenonlampe mit 150 W Leistung mit einem Ozon abbauenden Lampengehäuse. Als Photomultiplier wird das Modell PMT R928F verwendet. Als Monochromator für Anregungs- und Emissionsseite sind aberrationsfreie konkave Beugungsgitter mit 900 Zeilen/nm eingesetzt. Die Emissionsseite wird mittels Synchronscan korrigiert, indem an einem Diffusor Anregung und Emission gemessen werden und durch die Korrekturfunktion der Anregung geteilt wird. Die Anregungsseite wird im kurzwelligen Bereich von 220-600 nm relativ zu Rhodamin B in Ethylenglycol ($c = 0.3 \text{ g/L}$) korrigiert, im langwelligen Bereich von 500-800 nm über eine Standardlampe bekannter Wellenlängencharakteristik. Die Steuerung läuft computergebunden über das Programm FL Solutions 4.1^[167]. Für die 3D- und Emissionsspektren werden folgende Messparameter eingestellt:

Experimenteller Teil

Tabelle 6.7: Messparameter am F-2700 für die fl-spektroskopischen Untersuchungen

	3D-Scan	Emissionsspektrum
Wellenlängenbereich	250-650 nm	220-800 nm
Intervall	10 nm	0.5 nm
Scan-Geschwindigkeit	12.000 nm/Min	300 nm/Min
Spaltbreite EX/EM	5 nm/5 nm	5 nm/5 nm
Spannung Photomultiplier	400 V	400 V

Als Probenhalter für alle flüssigen Proben wird eine Quarzküvette mit einer quadratischen Grundfläche mit 10 mm Kantenlänge und vier polierten Fenstern verwendet. Bei mehrfach aufgenommenen Spektren wird eine gemittelte Version gezeigt.

Bestimmung der Quantenausbeute

Die QA wird relativ zu einem Standard bekannter QA bestimmt. In der Literatur^[168-169] wird als Referenz Chininsulfat in 0.1 mol/L Perchlorsäure empfohlen, da eine konstante QA Φ_R von 60 % und die benötigte Fluoreszenz im Bereich von $\lambda_{EM} = 380 - 580$ nm mit einer breiten Bande gegeben ist. Das Verhältnis der QA der Probe Φ_P und Referenz Φ_R wird über folgende Formel 6.1 bestimmt:

$$\Phi_P = \Phi_R \cdot \frac{F_P}{F_R} \cdot \frac{I_R(\lambda_{EX,R})}{I_P(\lambda_{EX,R})} \cdot \frac{A_R(\lambda_{EX,R})}{A_P(\lambda_{EX,R})} \cdot \left(\frac{n_P}{n_R}\right)^2 \quad \text{Formel 6.1}$$

Die Werte für den Photonenfluss der Anregungswellenlänge für Referenz und Probe $I_{R,P}$ sowie die Anzahl der absorbierten Photonen $A_{R,P}$ sind aufgrund derselben Anregungswellenlängen gleich. Als Brechungsindizes werden vereinfacht die Werte für die reinen Lösungsmittel angenommen ($n_{\text{Wasser}} = 1.33$ und $n_{\text{Diglyme}} = 1.41$), ebenso für die Referenz. Anschließend werden die Integrale der Fl-Banden des Standards und der Proben numerisch bestimmt. Die Lösung für den Standard wird hergestellt, indem 1 mg Chininsulfat-Dihydrat ($n = 1.28 \times 10^{-3}$ mmol; $M = 782.96$ g/mol) in 100 mL Perchlorsäure ($c = 0.1$ mol/L; $n = 0.01$ mol) gelöst werden. Es werden anschließend 10 mL dieser Lösung entnommen und erneut mit Perchlorsäure auf 100 mL aufgefüllt, um die gewünschte Konzentration von $c = 1.28 \times 10^{-6}$ mol/L zu erhalten, die einen Extinktionswert von $\epsilon(347.5 \text{ nm}) = 0.075$ aufweist.

Edinburgh Instruments FLS1000

Für weitere Messungen wird das FLS1000 Lumineszenzspektrometer von Edinburgh Instruments verwendet. Für stationäre Fl-Spektren verfügt das Gerät über eine 450 W Xenon-Lampe sowie Doppelgittermonochromatoren auf Anregungs- und Emissionsseite in Czerny-Turner-Aufstellung. Als Photomultiplier wird ein PMT 980 verwendet, der im Betrieb auf -20 °C Peltier-gekühlt ist. Die Emissionsspektren sind bezüglich der wellenlängenabhängigen Effizienz der Gitter und der Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Anregungsspektren sind zusätzlich in Bezug auf die Lampenintensität korrigiert. Als Probenhalter für alle flüssigen Proben wird hier eine Quarzküvette mit einer quadratischen Grundfläche mit 10 mm Kantenlänge und zwei oder vier polierten Fenstern verwendet. Es werden dabei folgende Messparameter eingestellt:

Tabelle 6.8: Messparameter am FLS1000 für die stationären fl-spektroskopischen Messungen

	Emissionsspektren		Anregungsspektren	
Wellenlängenbereich	TPA	343-650 nm	TPA	245-410 nm
	GLU	340-700 nm	GLU	245-470 nm
	MUDA	380-700 nm	MUDA	280-430 nm
Feste Wellenlänge	TPA	300 nm	TPA	485 nm
	GLU	300 nm	GLU	550 nm
	MUDA	370 nm	MUDA	455 nm
Intervall	0.25 nm			
Korrekturfilter	TPA	LP330	TPA	LP450
	GLU	-	GLU	LP450
	MUDA	-	MUDA	LP400
Spaltbreite EX/EM	TPA	5 nm/1.8 nm	TPA	1.8 nm/5 nm
	GLU	6 nm/1.5 nm	GLU	7 nm/8 nm
	MUDA	4.5 nm/0.8 nm	MUDA	0.8 nm/4.5 nm
Haltezeit	0.5-1 s			

Experimenteller Teil

Zeitaufgelöste Messungen werden mit zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC - *time-correlated single photon counting*) durchgeführt. Als Laserquelle wird die gepulste Laserdiode EPL-375 von Edinburgh Instruments mit einer Pulsbreite von ~ 75 ps und einer Triggerfrequenz von 10 MHz benutzt. Das Spektrometer wird über die Software Fluoracle[®][170] gesteuert.

Tabelle 6.9: Messparameter am FLS1000 für die zeitaufgelösten fl-spektroskopischen Messungen

Anregungswellenlänge		375 nm
Emissionswellenlänge	TPA	425 nm
	GLU	450 nm
	MUDA	480 nm
Spaltbreite	TPA	1.5-8 nm
	GLU	7 nm
	MUDA	5-10 nm
Periodendauer	TPA	200 ns
	GLU	100 ns
	MUDA	50 ns
Antwortdauer	TPA	100 ns
	GLU	100 ns
	MUDA	50 ns

Die gefitteten Fl-Abklingkurven werden mit dem Programm Origin^[171] erstellt und iterativ angepasst, bis ein χ^2 -Toleranzwert von $1 \cdot 10^{-9}$ erreicht wird. Die erhaltenen Werte für die mittlere Fl-Lebensdauer $\langle \tau \rangle$ sowie die einzelnen Komponenten τ_{1-3} mit ihren Amplituden A_{1-3} sind in nachfolgender Tabelle 6.10 zusammengefasst.

Experimenteller Teil

Tabelle 6.10: Übersicht der Fit-Parameter der Abklingkurven für alle MWL und Referenzen

MWL	Ligand	τ_1	τ_2	τ_3	A_1	A_2	A_3	$\langle\tau\rangle$
Rh	GLU	1.6	5.9	19.4	0.3	0.6	0.0	4.6
Ir		1.0	3.6	9.7	0.5	0.5	0.1	3.2
Pd		0.9	4.1	10.3	0.5	0.4	0.1	3.5
Pt		1.1	4.4	11.2	0.4	0.5	0.1	3.8
Cu		1.0	4.1	10.3	0.3	0.5	0.1	4.1
Ag		1.1	4.5	11.7	0.5	0.4	0.1	3.5
Au		1.3	4.8	11.7	0.5	0.4	0.1	3.7
Bi		1.3	5.1	13.8	0.5	0.4	0.1	3.8
Referenz		1.1	4.1	10.5	0.5	0.4	0.1	3.3
Rh		TPA	0.5	3.6	12.1	1.0	0.2	0.0
Ir	0.4		3.1	10.1	1.3	0.2	0.0	0.8
Pd	0.6		2.6	8.2	0.5	0.4	0.2	2.4
Pt	0.7		2.9	8.7	0.6	0.4	0.1	2.5
Cu	0.4		4.7	-	1.2	0.1	-	0.7
Ag	0.4		3.3	10.2	1.4	0.1	0.0	0.8
Au	0.8		3.3	8.8	0.6	0.4	0.1	2.3
Bi	0.3		2.8	7.7	1.2	0.2	0.1	1.0
Referenz	0.4		2.4	7.8	0.8	0.3	0.1	1.6
Rh	MUDA		0.9	3.8	13.5	0.5	0.3	0.0
Ir		1.0	3.8	14.2	0.6	0.3	0.0	2.1
Pd		1.0	3.8	12.3	0.5	0.4	0.0	2.6
Pt		0.9	3.7	10.3	0.5	0.4	0.1	2.6
Cu		1.0	3.9	12.2	0.6	0.4	0.0	2.6
Ag		0.9	3.6	8.8	0.5	0.4	0.1	2.6
Au		0.8	3.4	8.4	0.4	0.4	0.1	2.7
Bi		1.0	3.8	11.9	0.5	0.4	0.0	2.6
Referenz		0.9	3.8	10.6	0.5	0.5	0.1	2.7

6.3.2. UV/Vis-Spektroskopie

Für die UV/Vis-Spektren wird mit dem Zweistrahlenspektrometer SPECORD 210 PLUS von der Firma Analytik Jena gearbeitet. Als Strahlungsquelle liegen eine Halogen- und eine Deuteriumlampe vor, die zur Messung von einem Wellenlängenbereich von 190 – 1100 nm geeignet sind. Außerdem wird ein Monochromator mit holografischen Gittern verwendet sowie zwei *Peltier*-temperierte Photodioden, die als Strahlungsempfänger dienen. Theoretisch ist eine Wellenlängengenauigkeit von $\leq \pm 0.1$ nm mit einem Untergrundrauschen von ≤ 0.0001 RMS möglich. Die Spektren werden mit der Software WinASPECT PLUS^[172] verarbeitet. Für diese Messungen werden Quarzküvetten mit zwei polierten Fenstern verwendet und folgende Einstellungen getroffen:

Tabelle 6.11: Einstellungen am SPECORD 210 PLUS für UV/Vis-spektroskopische Messungen

Wellenlängenbereich	200-800 nm
Lampenwechsel	320 nm
Spaltbreite	1 nm
Schrittweite	0.5 nm
Geschwindigkeit	1.0 nm/s

6.3.3. IR- und Ramanspektroskopie

Infrarotspektren (IR-Spektren) im Messbereich $4000 - 530 \text{ cm}^{-1}$ werden mit einem Digilab Excalibur FTS 3500 Spektrometer in ATR aufgenommen. Für die Fern-IR-Spektren (FIR-Spektren) im Messbereich $700 - 30 \text{ cm}^{-1}$ wird das FT-IR/FIR Spektrometer Frontier von PerkinElmer genutzt. Für die Ramanspektroskopie wird das Bruker Multi-Ram Spektrometer verwendet. Dieses ist mit einem ungekühlten Indium-Gallium-Arsenid Detektor und Nd-YAG-Laserquelle ausgestattet (Messbereich $4000 - 50 \text{ cm}^{-1}$).

6.3.4. Atomabsorptionsspektroskopie

Atomabsorptionsspektroskopie wird für die wässrigen Lösungen mithilfe eines PinAAcle 900T Spektrometers von PerkinElmer mit einem 10 cm Acetylen-Luft-Brenner

Experimenteller Teil

durchgeführt. Die Konzentration der jeweiligen Probe wird über eine lineare Kalibriergerade bestimmt. Dafür werden die Proben so verdünnt, dass die zu bestimmende Konzentration innerhalb der Kalibriergerade liegt.

6.3.5. Elementaranalyse

Bei elementaranalytischen Messungen der festen Proben werden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel mit einem vario MICRO cube bestimmt. Dafür werden die in einen Zinntiegel eingewogenen Feststoffe unter Sauerstoff bei 1150 °C verbrannt und die dabei entstehenden Gase mithilfe eines Heliumstroms über einen Kupfer-Reduktionskatalysator (850 °C) geleitet. Abschließend erfolgt eine gaschromatographische Trennung, bevor die Elemente über ihre spezifische Wärmeleitfähigkeit detektiert werden.

6.3.6. Quantenchemische Berechnungen

Die theoretischen IR- und Ramanspektren für alle Liganden und Diglyme werden mit dem Programm Gaussian 16^[173] auf dem Hochleistungsrechencluster HILBERT des Zentrums für Informations- und Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität gerechnet. Zur Erstellung der Eingabedatei werden die Programme ChemDraw[®]^[174], Chem3D[®]^[175] und GaussView 5.0^[176] verwendet. Es wird die DFT-Methode B3LYP^[177-180] in Kombination mit dem Basissatz 6-311++G(d,3p)^[181-186] genutzt, da es hier um einfache organische Moleküle handelt. Der Skalierungsfaktor wird über die CCCBDB ausgewählt.

Das IR-Spektrum der Minimumstruktur (NImag = 0) des $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$ -Moleküls wird in Zusammenarbeit mit dem ZIM erstellt. Es wird als Methode ebenfalls B3LYP verwendet in Kombination mit dem Basissatz D95^[187]/SDD^[188-190].

6.3.7. Weitere Analysemöglichkeiten

Folgende Analysemethoden sind in der Literatur viel angewendet, um nanoskopische Proben zu untersuchen. Daher wird im Folgenden kurz auf getestete Methoden eingegangen:

Massenspektrometrie und Magnetresonanz

ESI-Massenspektren werden von flüssigen MW-Proben von GLU aufgenommen. Ebenso werden davon ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gemessen. Aufgrund von zu geringer Metallkonzentration können keine verwertbaren Ergebnisse erhalten werden.

Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

In vorangegangenen Arbeiten^[96, 148] an diesem Lehrstuhl ist diese Messmethode erfolgreich an der Dortmunder Elektronenspeicherringanlage DELTA für AuMWL TPA H₂O-Proben durchgeführt worden. Daher wird diese Messmethode einen Tag lang für CuMWL GLU-Proben getestet, konnte aber aufgrund der geringen Metallkonzentration keine neuen Erkenntnisse liefern.

Weitere Beugungsexperimente

Röntgenbeugungsexperimente werden an isothermal verdampften MWL-Proben durchgeführt, zeigen jedoch nur Ligandkristalle in verschiedenen Modifikationen. Weitere Versuche zur Kristallisation von Proben liefern keine Ergebnisse. Auch Kleinwinkel-Streuexperimente an AuMWL TPA führen zu keinem Ergebnis.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Oberflächen-/Volumenatomen zur gesamten Atomanzahl	2
Abbildung 1.2: Entstehung der Oszillation der Plasmonenresonanz.....	3
Abbildung 1.3: Links: Dunkelfeld-Mikroskopie-Aufnahme von Silbernanopartikeln (AgNP) und rechts: gemessene Extinktion der AgNP im Vergleich zu ihren TEM-Aufnahmen ^[25, 27]	4
Abbildung 1.4: Vergleich der Zustandsdichte mit dem Partikeldurchmesser.....	4
Abbildung 1.5: Veränderung der Zustandsdichte bei Einschränkung der Beweglichkeit der Elektronen in mehreren Dimensionen.....	5
Abbildung 1.6: <i>Jabłoński</i> -Diagramm mit Zustandsübergängen: Absorption (rot); Fluoreszenz (blau); Phosphoreszenz (grün) und strahlungslos (gestrichelt).....	6
Abbildung 1.7: Mögliche Anordnungen der Metalle innerhalb bimetallischer NP	8
Abbildung 1.8: Darstellung der <i>mirror-image-rule</i> und dem <i>Franck-Condon</i> -Prinzip (oben: Anregungs- und Emissionsspektrum von Anthracen, unten: elektronische Übergänge zwischen Schwingungsenergieniveaus) ^[99]	11
Abbildung 1.9: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Fluoreszenzspektrometers	12
Abbildung 1.10: Exemplarische Darstellung eines Fluoreszenzemissionsspektrums	13
Abbildung 1.11: Das Prinzip des TCSPC - die Pulse im mittleren Feld entsprechen den präzisen Zeitpunkten der ausgesendeten Pulse ^[99]	14
Abbildung 1.12: links: harmonischer Oszillator, rechts: anharmonischer Oszillator.....	18
Abbildung 1.13: links: schematische Darstellung des Aufbaus eines IR-Spektrometers, rechts: exemplarisches Interferogramm (Spannung abhängig von der Spiegelposition)	19

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Synthese von NP im flüssigen Zweiphasensystem.....	25
Abbildung 3.2: Zur Synthese der NP verwendete Liganden mit Strukturformel und Substanznamen (farbig markiert sind die postulierten Koordinationsatome ^[96]).....	26
Abbildung 3.3: Fotos der NP-Produkte mit GLU als Ligand.....	28
Abbildung 3.4: UV/Vis-Spektren der MNP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM.....	29
Abbildung 3.5: UV/Vis-Spektren der MNP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz TPA.....	30
Abbildung 3.6: Fotos der NP-Produkte mit MUDA als Ligand	31
Abbildung 3.7: UV/Vis-Spektren der MNP mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz MUDA	32
Abbildung 3.8: Fotos der MWL mit GLU in Wasser links unter Tageslicht, rechts UV-Licht (von oben nach unten: Cu, Pd, Ir).....	38
Abbildung 3.9: FI-Spektren der MWL aller Metalle im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{EX} = 325$ nm für alle)	39
Abbildung 3.10: Vergleich von Anregungs- und Emissionsspektren der MWL mit GLU in Wasser	40
Abbildung 3.11: Fotos der MWL mit TPA in Wasser links unter Tageslicht, rechts UV-Licht (von oben nach unten: Referenz, Pt, Au).....	42
Abbildung 3.12: FI-Spektren der MWL aller Metalle im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand TPA in Wasser ($\lambda_{EX} = 330$ nm für alle)	43
Abbildung 3.13: Vergleich von Anregungs- und Emissionsspektren der MWL mit TPA in Wasser	44
Abbildung 3.14: Fotos der MWL mit MUDA in Diglyme links unter Tageslicht, rechts UV-Licht (von oben nach unten: Ir, Rh, Cu)	45

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.15: Fl-Spektren der MWL aller Metalle im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand MUDA in Diglyme ($\lambda_{EX} = 350 - 400 \text{ nm}$)	46
Abbildung 3.16: Foto von links IrNP MUDA, rechts IrMWL MUDA in Diglyme.....	46
Abbildung 3.17: Vergleich von Anregungs- und Emissionsspektren der MWL mit MUDA in Diglyme.....	47
Abbildung 3.18: Abklingkurve der AuMWL mit TPA als Ligand und dem zugehörigen Fit	50
Abbildung 3.19: Abklingkurven der MWL mit dem Ligand GLU in Wasser im Vergleich zur Referenz	51
Abbildung 3.20: Abklingkurven der MWL mit dem Ligand TPA in Wasser im Vergleich zur Referenz	52
Abbildung 3.21: Abklingkurven der MWL mit dem Ligand MUDA in Diglyme im Vergleich zur Referenz	54
Abbildung 3.22: UV/Vis-Spektren der Au_xAg_y NP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz	58
Abbildung 3.23: Fotos der gemischten Au_xAg_y NP mit GLU als Ligand (NP v.l.n.r.: Au, Au_3Ag , $AuAg$, $AuAg_3$, Ag).....	58
Abbildung 3.24: UV/Vis-Spektren der Au_xAg_y NP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (Fotos rechts: reduzierte Metallsalz-DDAB-Lösungen; oben: v.l.n.r. Au, $AuAg$, Ag; unten: $Au+Ag$).....	59
Abbildung 3.25: UV/Vis-Spektren der Au_xAg_y NP mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz	60
Abbildung 3.26: Fl-Spektren der MWL aller Au_xAg_y -Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{EX} = 325 \text{ nm}$)	62
Abbildung 3.27: Fl-Spektren der MWL aller Au_xAg_y -Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand TPA in Wasser ($\lambda_{EX} = 330 \text{ nm}$)	63

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.28: Fl-Spektren der MWL aller Au _x Ag _y -Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand MUDA in Diglyme ($\lambda_{EX} = 350 - 360 \text{ nm}$).....	64
Abbildung 3.29: UV/Vis-Spektren der AuPdNP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz	66
Abbildung 3.30: UV/Vis-Spektren der AuCuNP mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz und Fotos der AuCuNP (NP: oben Cu, Mitte AuCu, unten Au).....	67
Abbildung 3.31: UV/Vis-Spektren der AuPdNP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz	68
Abbildung 3.32: UV/Vis-Spektren der AuPtNP mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz	69
Abbildung 3.33: Foto der NP mit TPA in Wasser (Mitte AuPd, links AuPt, rechts Au ₃ Pt)	69
Abbildung 3.34: Fl-Spektren der MWL der AuPd-Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{EX} = 325 \text{ nm}$)	71
Abbildung 3.35: Fl-Spektren der MWL der AuCu-Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand GLU in Wasser ($\lambda_{EX} = 325 \text{ nm}$)	72
Abbildung 3.36: Fl-Spektren der MWL aller AuPd-Proben im Vergleich zur Referenz mit der maximalen Emissionsintensität mit dem Ligand TPA in Wasser ($\lambda_{EX} = 330-335 \text{ nm}$)	73
Abbildung 3.37: Fl-Spektren der CuMWL mit verschiedenen Konzentrationen mit GLU als Ligand im Vergleich zu den Referenzen mit der maximalen Emissionsintensität ($\lambda_{EX} = 325 \text{ nm}$).....	80
Abbildung 3.38: Gegenüberstellung von QA und Metallkonzentration in den CuMWL unterschiedlicher Konzentration mit GLU als Ligand in Wasser.....	81
Abbildung 3.39: Ramanspektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)	82

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.40: Ramanspektren der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)	83
Abbildung 3.41: Ramanspektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW).....	85
Abbildung 3.42: IR-Spektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)	86
Abbildung 3.43: IR-Spektren der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)	88
Abbildung 3.44: IR-Spektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz (mit und ohne MW-Bestrahlung - oMW)	89
Abbildung 3.45: IR-Spektren der oxidierten Proben mit TPA als Ligand im Vergleich zur Referenz im Bereich 1500-1000 cm^{-1}	91
Abbildung 3.46: IR-Spektren der RhMWL und AuMWL im Vergleich zu TPAPo und den Referenzen im Bereich 1500-1000 cm^{-1}	92
Abbildung 3.47: FI-Spektren von Proben der Oxidationsversuche von TPA im Vergleich zur Referenz und TPAPo sowie von Proben mit verändertem pH-Wert	93
Abbildung 3.48: FI-Spektren von Proben der Oxidationsversuche von GLU im Vergleich zur Referenz und von Proben mit verändertem pH-Wert.....	94
Abbildung 3.49: IR-Spektren der Referenzen mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur MWL von GLU oM mit Wasserstoffperoxid im Bereich 1600-1000 cm^{-1}	95
Abbildung 3.50: FIR-Spektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz (oben: alle, unten links: Rh, Pt, AuMWL, unten rechts: Ir, Pd, Cu, Ag, BiMWL) im Bereich 200-25 cm^{-1}	96
Abbildung 3.51: FIR-Spektren der CuMWL mit GLU als Ligand in Wasser mit verschiedenen Konzentrationen im Vergleich zur Referenz im Bereich 200-25 cm^{-1}	97
Abbildung 3.52: FIR-Spektrum von TPAPo in Wasser im Vergleich zur Referenz im Bereich 300-25 cm^{-1}	98

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.53: FIR-Spektren der einzelnen MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz im Bereich 300-25 cm ⁻¹	100
Abbildung 3.54: Minimumstruktur (NImag = 0) des auf B3LYP/(D95/SDD)-Niveau berechneten [Au ₅ (TPA) ₅] ⁺ -Moleküls	100
Abbildung 3.55: FIR-Spektrum der AuMWL im Vergleich zum berechneten Spektrum des [Au ₅ (TPA) ₅] ⁺ -Moleküls auf B3LYP/(D95/SDD)-Niveau im Bereich 300-25cm ⁻¹ (für das vollständige berechnete Spektrum s. Anhang)	101
Abbildung 3.56: FIR-Spektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz im Bereich 200-25 cm ⁻¹	103
Abbildung 12.1: Vergleich des gemessenen Ramanspektrums der Referenz von GLU in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von GLU.....	152
Abbildung 12.2: Vergleich des gemessenen Ramanspektrums der Referenz von TPA in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von TPA.....	152
Abbildung 12.3: Vergleich des gemessenen Ramanspektrums der Referenz von MUDA in Diglyme mit dem quantenchemisch berechneten	153
Abbildung 12.4: Vergleich des gemessenen IR-Spektrums der Referenz von GLU in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von GLU.....	153
Abbildung 12.5: Vergleich des gemessenen IR-Spektrums der Referenz von TPA in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von TPA.....	154
Abbildung 12.6: Vergleich des gemessenen IR-Spektrums der Referenz von MUDA in Diglyme mit dem quantenchemisch berechneten IR-Spektrum von MUDA	154
Abbildung 12.7: Übersicht der FIR-Spektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM	155
Abbildung 12.8: FIR-Spektrum der GLU oM mit Wasserstoffperoxid im Vergleich zur Referenz im Bereich 200-25 cm ⁻¹	155
Abbildung 12.9: Übersicht der FIR-Spektren der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz	156

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 12.10: Übersicht der FIR-Spektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz.....	156
Abbildung 12.11: Quantenchemisch berechnetes IR-Spektrum von $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$	157

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Charakteristische Zeitspannen von elektronischen Übergängen ^[101]	14
Tabelle 1.2: Übersicht über Literaturinformationen zu Lebensdauern von verschiedenen NC-Spezies.....	15
Tabelle 1.3: Literaturinformationen zu FIR-Spektren von NC.....	20
Tabelle 1.4: Verwendung von quantenchemischen Berechnungen in aktuellen Literaturdaten von NC.....	22
Tabelle 3.1: Für die Synthese der NP verwendete (Halb)Edelmetalle, sortiert nach ihrer Gruppenzugehörigkeit im PSE	26
Tabelle 3.2: Übersicht über die NP in Lösung nach Metall sortiert (Vergleich der verschiedenen Liganden unter Angabe des optischen Farbeindrucks und der maximalen Extinktionswellenlänge λ_{\max}) *nicht bestimmbar.....	27
Tabelle 3.3: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der NP mit GLU als Ligand (*O ist aus dem Verhältnis von O/C = 0.8 für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: O [%] = C [%] * 0.8; $\Delta = 100 \% - \Sigma (C+H+N+S+O) [\%]$)	33
Tabelle 3.4: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der NP mit TPA als Ligand (*P ist aus dem Verhältnis von P/C = 0.4 für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: P [%] = C [%] * 0.4; $\Delta = 100 \% - \Sigma (C+H+N+S+P) [\%]$)	34
Tabelle 3.5: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der NP mit MUDA als Ligand (*O ist aus dem Verhältnis von O/C = 0.2 für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: O [%] = C [%] * 0.2; $\Delta = 100 \% - \Sigma (C+H+N+S+O) [\%]$)	35
Tabelle 3.6: Fl-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität ($\lambda_{EM \max}$) mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (λ_{EX}) und QA für die verschiedenen Mikrowellenlösungen je nach Ligand und Metall.....	37
Tabelle 3.7: Maximale Fl-Emissions- ($\lambda_{EX} = 300 \text{ nm}$) und Anregungswellenlängen ($\lambda_{EM} = 500 \text{ nm}$) (für FLS1000) für die MWL je Metall für GLU als Ligand und ihre Stokes-Verschiebung Δ	41

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.8: Maximale Fl-Emissions- ($\lambda_{EX} = 300 \text{ nm}$) und Anregungswellenlängen ($\lambda_{EM} = 485 \text{ nm}$) (für FLS1000) für die MWL je Metall für TPA als Ligand und ihre Stokes-Verschiebung Δ	44
Tabelle 3.9: Maximale Fl-Emissions- ($\lambda_{EX} = 300 \text{ nm}$) und Anregungswellenlängen ($\lambda_{EM} = 485 \text{ nm}$) (für FLS1000) für die MWL je Metall für MUDA als Ligand und ihre Stokes-Verschiebung Δ	48
Tabelle 3.10: Übersicht der Fl-Lebensdauer der MWL mit GLU als Ligand in Wasser	51
Tabelle 3.11: Übersicht der Fl-Lebensdauer der MWL mit TPA als Ligand in Wasser (*nur exponentieller Fit mit zwei Komponenten möglich).....	53
Tabelle 3.12: Übersicht der Fl-Lebensdauer der MWL mit MUDA in Diglyme (*nur über zwei Größenordnungen gemessen, da Fluoreszenzintensität sehr gering)	54
Tabelle 3.13: Übersicht über die hergestellten bimetallischen Au_xAg_yNP mit dem jeweiligen Anteil an Ag bzw. Au (Vergleich der verschiedenen Liganden unter Angabe des optischen Farbeindrucks und der maximalen Extinktionswellenlänge) *nicht bestimmbar	56
Tabelle 3.14: Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse der $AuAg_3NP$ mit TPA als Ligand im Vergleich zu AgNP und AuNP (*P ist aus dem Verhältnis von $P/C = 0.4$ für den theoretisch berechneten Ligand bestimmt, hier: $P [\%] = C [\%] * 0.4$; $\Delta = 100 \% - \Sigma (C+H+N+S+P) [\%]$)	60
Tabelle 3.15: Fl-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (für F-2700) und Quantenausbeuten für die verschiedenen Mikrowellenlösungen je nach Ligand und Anteil an Au und Ag.....	61
Tabelle 3.16: Übersicht über die weiteren hergestellten bimetallischen NP mit Au (Vergleich der verschiedenen Metalle unter Angabe des optischen Farbeindrucks und der maximalen Extinktionswellenlänge) *nicht bestimmbar	65
Tabelle 3.17: Fl-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (für F-2700) und Quantenausbeuten für die verschiedenen Mikrowellenlösungen je nach Ligand und Anteil an Au und dem zweiten Metall	70

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.18: Ergebnisse der AAS-Analysen der MWL mit GLU als Ligand im Vergleich zur QA (links: Zahlenwerte, rechts: Balkendiagramm).....	74
Tabelle 3.19: Ergebnisse der AAS-Analyse der MWL mit TPA als Ligand im Vergleich zur QA (links: Zahlenwerte, rechts: Balkendiagramm).....	75
Tabelle 3.20: Ergebnisse der AAS-Analyse der bimetallischen Au_xAg_y MWL mit TPA als Ligand im Vergleich zu den monometallischen MWL von Au und Ag	77
Tabelle 3.21: Ergebnisse der AAS-Analysen der höher konzentrierten CuMWL mit GLU als Ligand.....	78
Tabelle 3.22: FI-Emissionswellenlängen der höchsten Intensität mit der jeweiligen Anregungswellenlänge (für F-2700) und Quantenausbeuten für die CuMWL mit verschiedenen Konzentrationen mit GLU als Ligand im Vergleich zu den Referenzen....	79
Tabelle 3.23: Ramanlinien des gemessenen Spektrums der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zu Literaturangaben ^[162] (*aus Wasser ^[137])	82
Tabelle 3.24: Ramanlinien des gemessenen Spektrums der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Literaturangaben ^[163] (*aus Wasser ^[137] ; ** s. berechnetes Spektrum im Anhang).....	84
Tabelle 3.25: Ramanlinien des gemessenen Spektrums der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zum quantenchemischen Experiment (s. Abbildung 12.3).....	85
Tabelle 3.26: IR-Banden des gemessenen Spektrums der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Literaturangaben ^[162] (*aus Wasser ^[137])	87
Tabelle 3.27: IR-Banden des gemessenen Spektrums der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Literaturangaben ^[143] (*aus Wasser ^[137])	88
Tabelle 3.28: IR-Banden des gemessenen Spektrums der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zum quantenchemischen Experiment (s. Abbildung 12.6).....	90
Tabelle 3.29: Zahlenwerte der FIR-Banden der AuMWL im Vergleich zum berechneten Spektrum	101
Tabelle 3.30: Zahlenwerte der FIR-Banden in den Spektren der verschiedenen MWL..	102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Zusammenfassung aller Ergebnisse (+ Hinweise auf NC; - kein Hinweis auf NC) *bereits literaturbekannt (UV/Vis – UV/Vis-Spektren NP, EA – Elementaranalyse NP, FI (QA) – Fluoreszenzspektren und Quantenausbeute MWL, AAS – Atomabsorptionsspektroskopie MWL, FIR – Ferninfrarotspektren MWL).....	107
Tabelle 6.1: Verwendete Edukte für die toluolischen Metallsalz-Stammlösungen	110
Tabelle 6.2: Übersicht der verwendeten Stoffmengen der Liganden für die NP-Synthese	112
Tabelle 6.3: Aufstellung der Parameter für die Synthese der MWL	113
Tabelle 6.4: Mengenangaben und Konzentration der mit Referenzproben von TPA und GLU in wässriger Lösung verwendeten Oxidationsmittel bzw. Säuren/Basen.....	114
Tabelle 6.5: Mischungsverhältnisse von verschiedenen Metallsalz-DDAB-Lösungen für die Synthese der bimetallischen NP	115
Tabelle 6.6: Variation der Mengen bei der Herstellung von CuMWL mit höherer Konzentration.....	116
Tabelle 6.7: Messparameter am F-2700 für die fl-spektroskopischen Untersuchungen	119
Tabelle 6.8: Messparameter am FLS1000 für die stationären fl-spektroskopischen Messungen.....	120
Tabelle 6.9: Messparameter am FLS1000 für die zeitaufgelösten fl-spektroskopischen Messungen.....	121
Tabelle 6.10: Übersicht der Fit-Parameter der Abklingkurven für alle MWL und Referenzen	122
Tabelle 6.11: Einstellungen am SPECORD 210 PLUS für UV/Vis-spektroskopische Messungen.....	123

10. Abkürzungsverzeichnis

[Au₅(TPA)₅]⁺	Struktur aus Au ₅ ⁺ mit 5 TPA
Au_xAg_yNP/Au_xAg_yMWL	NP/MWL mit Au und Ag im Verhältnis x:y
BSA	Bovines Serumalbumin
DDAB	Didodecyldimethylammoniumbromid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHLA	Dihydroliponsäure
exp.	Experimentell
(F)IR	(Fern)Infrarot
Fl	Fluoreszenz
GLU	L-Glutamin
GSH	Glutathion (γ -L-Glutamyl-L-cysteinylglycin)
konz.	konzentriert
(M)NP	(Metall)Nanopartikel
MPD	Multiple Photonen-Dissoziation
MUDA	11-Mercaptoundecansäure
MW	Mikrowelle
MWL	Mikrowellenlösung
NC	Nanocluster
oM	ohne Metall
oMW	ohne Mikrowellenbestrahlung
PAMAM	Poly(amidoamin)
PES	Polyethersulfon
PSE	Periodensystem der Elemente
PTFE	Polytetrafluorethylen
QA	Quantenausbeute
theor.	theoretisch
TPA(PO)	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan(-7-oxid)

Abkürzungsverzeichnis

v.r.n.l.	von rechts nach links
XANES	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie
ZIM	Zentrum für Informations- und Medientechnologie
$\lambda_{EM (max)}$	Emissionswellenlänge (der maximalen Intensität)
$\lambda_{EX (max)}$	Anregungswellenlänge (der maximalen Intensität)
$\lambda_{\epsilon max}$	Extinktionswellenlänge der maximalen Intensität

11. Literaturverzeichnis

- [1] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9, 1050-1074.
- [2] N. Dasgupta, S. Ranjan, D. Mundekkad, C. Ramalingam, R. Shanker, A. Kumar, *Food Res. Int.* **2015**, 69, 381-400.
- [3] P. Walter, E. Welcomme, P. Hallédgot, N. J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, Patrick Veyssièrre, R. Bréniaux, J.-L. Lévêque, G. Tsoucaris, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2215-2219.
- [4] A. Cassius, *De extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terraenorum sidere auro*, Wolffus, Hamburg, **1685**.
- [5] J. R. Glauber, *Des Teutschlandts Wohlfahrt, Vol. IV*, Amsterdam, **1656**.
- [6] J. Kunckel, *Ars vitraria experimentalis*, Frankfurt, Leipzig, **1679**.
- [7] L. B. Hunt, *Gold Bull.* **1976**, 9, 134-139.
- [8] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145-181.
- [9] W. Steubing, G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 26, 329-371.
- [10] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- [11] L. Lorenz, Valgkredssystemet og minoriteten in *Nyt tidsskrift for matematik*, **1890**.
- [12] L. Lorenz, Sur la lumière réfléchièe et réfractée par une sphère transparente lib in *Lehmann et Stage, Œuvres scientifiques de L. Lorenz, revues et annotées par H. Valentiner*, **1898**.
- [13] H. Wolfram, T. Wriedt, *The Mie theory: Basics and applications, Vol. 169*, **2012**.
- [14] J. Tyndall, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1863**, 25, 200-206.
- [15] J. W. Strutt 3. Baron Rayleigh, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1899**, 47, 375-384.
- [16] R. Zsigmondy, *Z. Phys. Chem.* **1921**, 98, 14-37.

Literaturverzeichnis

- [17] R. Zsigmondy, *Z. Phys. Chem.* **1922**, *101*, 292-322.
- [18] J. Turkevich, P. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- [19] J. Turkevich, P. Stevenson, J. Hillier, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 670-673.
- [20] J. Turkevich, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 125-131.
- [21] J. Turkevich, *Gold Bull.* **1985**, *18*, 86-91.
- [22] J. Turkevich, G. Kim, *Science* **1970**, *169*, 873-879.
- [23] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- [24] P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, *306*, 566-613.
- [25] A. Riss, O. Diwald, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 84-92.
- [26] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 874-881.
- [27] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6755-6759.
- [28] R. Jin, *Nanoscale* **2010**, *2*, 343-362.
- [29] J. F. W. Herschel, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1845**, *135*, 143-145.
- [30] G. G. Stokes, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1852**, *142*, 463-562.
- [31] A. Jabłoński, *Eur. Phys. J.* **1935**, *94*, 38-46.
- [32] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3706-3712.
- [33] S. Chen, K. Kimura, *Langmuir* **1999**, *15*, 1075-1082.
- [34] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- [35] J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thünemann, R. Kraehnert, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1296-1301.

Literaturverzeichnis

- [36] R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346-413.
- [37] Y. Liu, Y. Zheng, B. Du, R. Nasaruddin, T. Chen, J. Xie, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 2999-3007.
- [38] R. S. Riley, E. S. Day, *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* **2017**, *9*:e1449, 1-16.
- [39] L. C. Kennedy, L. R. Bickford, N. A. Lewinski, A. J. Coughlin, Y. Hu, E. S. Day, J. L. West, R. A. Drezek, *Small* **2011**, *7*, 169-183.
- [40] N. E. Brückmann, Dissertation, Universität Düsseldorf **2010**.
- [41] Y. Li, H. J. Schluesener, S. Xu, *Gold Bull.* **2010**, *43*, 29-41.
- [42] J. Khan, Y. Rasmi, K. K. Kirboğa, A. Ali, M. Rudrapal, R. R. Patekar, *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* **2022**, *11*, 111-122.
- [43] B. Shan, Y. Y. Broza, W. Li, Y. Wang, S. Wu, Z. Liu, J. Wang, S. Gui, L. Wang, Z. Zhang, W. Liu, S. Zhou, W. Jin, Q. Zhang, D. Hu, L. Lin, Q. Zhang, W. Li, J. Wang, H. Liu, Y. Pan, H. Haick, *ACS Nano* **2020**, *14*, 12125-12132.
- [44] C. M. Schneider, H. Cölfen, *Crystals* **2020**, *10*, 382-396.
- [45] X. J. Li, Y. Li, A. Y. Liu, Y. H. Tan, J. Ling, Z. T. Ding, Q. E. Cao, *Spectrochim. Acta* **2020**, *224*, 117472-117478.
- [46] Y. C. Hsu, M. J. Hung, Y. A. Chen, T. F. Wang, Y. R. Ou, S. H. Chen, *Molecules* **2019**, *24*, 1-13.
- [47] B. R. Goldsmith, J. Florian, J.-X. Liu, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, A. Fielicke, M. Scheffler, L. M. Ghiringhelli, *Phys. Rev.* **2019**, *3*, 016002-1-12.
- [48] H. Deng, K. Huang, L. Xiu, W. Sun, Q. Yao, X. Fang, X. Huang, H. A. Noreldeen, H. Peng, J. Xie, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1-9.
- [49] J. Kong, W. Zhang, Y. Wu, M. Zhou, *Aggregate* **2022**, *e207*, 1-9.
- [50] J.-J. Li, Z. Liu, Z.-J. Guan, X.-S. Han, W.-Q. Shi, Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 690-694.

Literaturverzeichnis

- [51] L. Moreaud, J. Prasad, S. Mazeres, C. Garcia-Marcelot, C. Zerbino, R. Antoine, O. Heintz, E. Dujardin, *J. Mater. Chem.* **2022**, *10*, 2263-2270.
- [52] Y. Li, Q. L. Wen, A. Y. Liu, Y. Long, P. Liu, J. Ling, Z. T. Ding, Q. E. Cao, *Microchim. Acta* **2020**, *187*, 106-115.
- [53] N. Durán, M. Durán, M. B. De Jesus, A. B. Seabra, W. J. Fávaro, G. Nakazato, *Nanomedicine* **2016**, *12*, 789-799.
- [54] Q. Chang, X. Shi, X. Liu, J. Tong, D. Liu, Z. Wang, *Nanophotonics* **2017**, *6*, 1151-1160.
- [55] S. H. Ren, S. G. Liu, Y. Ling, Y. Shi, N. B. Li, H. Q. Luo, *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, *411*, 3301-3308.
- [56] W. Lu, W. Ma, J. Lu, X. Li, Y. Zhao, G. Chen, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 827-833.
- [57] T. Udayabhaskararao, T. Pradeep, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4017-4021; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3925-3929.
- [58] S. Kumar, M. D. Bolan, T. P. Bigioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13141-13143.
- [59] T. Qing, K. Zhang, Z. Qing, X. Wang, C. Long, P. Zhang, H. Hu, B. Feng, *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 670-690.
- [60] R. S. Aparna, J. S. Anjali Devi, R. R. Anjana, J. Nebu, S. George, *Analyst* **2019**, *144*, 1799-1808.
- [61] Y. Wang, T. Chen, Z. Zhang, Y. Ni, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 9057-9062.
- [62] L. Lin, Y. Hu, L. Zhang, Y. Huang, S. Zhao, *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *94*, 523-529.
- [63] X. Hu, T. Liu, Y. Zhuang, W. Wang, Y. Li, W. Fan, Y. Huang, *Trends Anal. Chem.* **2016**, *77*, 66-75.
- [64] P. Ferrari, E. Janssens, *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 1666-1679.
- [65] Y. Huang, J. Lei, Y. Cheng, H. Ju, *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *77*, 733-9.
- [66] E.-M. Felix, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2015**.

Literaturverzeichnis

- [67] X. Le Guével, V. Trouillet, C. Spies, G. Jung, M. Schneider, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 6047-6051.
- [68] S. Tanaka, J. Miyazaki, D. K. Tiwari, T. Jin, Y. Inouye, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 431-435; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *2*, 431-435.
- [69] S. Ahmadi, X. Zhang, Y. Gong, W. Zhu, C. Q. Sun, *J. Phys. Chem.* **2016**, *120*, 17527-17536.
- [70] D. J. Gavia, Y. Do, J. Gu, Y. S. Shon, *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, 14548-14554.
- [71] G. Hallot, V. Cagan, S. Laurent, C. Gomez, M. Port, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 9177-9187.
- [72] X. Yuan, Z. Luo, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Zheng, J. Lee, J. Xie, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8800-8808.
- [73] J. Glöckler, Dissertation, Universität Düsseldorf **2007**.
- [74] J.-H. Liu, A.-Q. Wang, Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 40-43.
- [75] S. Ristig, Dissertation, Universität Duisburg-Essen **2014**.
- [76] S. Bhunia, S. Kumar, P. Purkayastha, *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1-11.
- [77] R. Liu, Z. Wu, Y. Yang, S. Liao, R. Yu, *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 065027-1-11.
- [78] H. Yu, B. Rao, W. Jiang, S. Yang, M. Zhu, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *378*, 595-617.
- [79] M. S. Bootharaju, C. Joshi, M. R. Parida, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 834-838; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 922-926.
- [80] Y. Negishi, K. Munakata, W. Ohgake, K. Nobusada, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2209-2214.
- [81] M. van der Linden, A. J. van Bunningen, L. Amidani, M. Bransen, H. Elnaggar, P. Glatzel, A. Meijerink, F. M. F. de Groot, *ACS Nano* **2018**, *12*, 12751-12760.

Literaturverzeichnis

- [82] G. Soldan, M. A. Aljuhani, M. S. Bootharaju, L. G. AbdulHalim, M. R. Parida, A.-H. Emwas, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5843-5847; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5749-5753.
- [83] Q. Zhou, Y. Lin, M. Xu, Z. Gao, H. Yang, D. Tang, *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 8886-8892.
- [84] J. Sun, H. Wu, Y. Jin, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5449-5457.
- [85] T. P. Ang, W. S. Chin, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 22228-22236.
- [86] X. Kang, S. Wang, Y. Song, S. Jin, G. Sun, H. Yu, M. Zhu, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3675-3678; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3611-3614.
- [87] F. Calvo, *Nanoalloys: from fundamentals to emergent applications*, Elsevier, Waltham, USA, **2013**.
- [88] L. M. Liz-Marzán, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 16-18.
- [89] P. J. G. Goulet, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9582-9584.
- [90] Y. Li, O. Zaluzhna, B. Xu, Y. Gao, J. Modest, Y. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2092-2095.
- [91] S. R. Perala, S. Kumar, *Langmuir* **2013**, *29*, 9863-9873.
- [92] J. Fang, B. Zhang, Q. Yao, Y. Yang, J. Xie, N. Yan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 1-29.
- [93] L. E. Marbella, D. M. Chevrier, P. D. Tancini, O. Shobayo, A. M. Smith, K. A. Johnston, C. M. Andolina, P. Zhang, G. Mpourmpakis, J. E. Millstone, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15852-15858.
- [94] R. Jin, S. Egusa, N. F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9900-9901.
- [95] A. Schäfer, Dissertation, Universität Düsseldorf **2009**.
- [96] C. Helmbrecht, Dissertation, Universität Düsseldorf **2014**.
- [97] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11510-11561; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11312-11359.
- [98] E. Grant, B. J. Halstead, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213-224.

Literaturverzeichnis

- [99] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. Ed., Springer, New York, **2006**.
- [100] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [101] B. Valeur, *Molecular fluorescence: principles and applications*, Wiley VCH, Weinheim, **2012**.
- [102] J. R. G. Navarro, F. Lerouge, *Nanophotonics* **2017**, *6*, 71-92.
- [103] L. Shang, S. Dong, G. U. Nienhaus, *Nano Today* **2011**, *6*, 401-418.
- [104] C. T. Yuan, C. A. Lin, T. N. Lin, W. H. Chang, J. L. Shen, H. W. Cheng, J. Tang, *J. Phys. Chem.* **2013**, *139*, 234311-1-6.
- [105] Y. Chen, T. Yang, H. Pan, Y. Yuan, L. Chen, M. Liu, K. Zhang, S. Zhang, P. Wu, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1686-1689.
- [106] A. C. Bhowal, S. Pandit, S. Kundu, *J. Phys.* **2019**, *52*, 015302-1-11.
- [107] X. Kang, M. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2422-2457.
- [108] A. Sannigrahi, S. Chowdhury, I. Nandi, D. Sanyal, S. Chall, K. Chattopadhyay, *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 3660-3669.
- [109] X. Jia, X. Yang, J. Li, D. Li, E. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 237-239.
- [110] B. C. Fleischer, J. T. Petty, J. C. Hsiang, R. M. Dickson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3536-3543.
- [111] Y. Bao, C. Zhong, D. M. Vu, J. P. Temirov, R. B. Dyer, J. S. Martinez, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 12194-12198.
- [112] I. Díez, R. H. A. Ras, A. P. Demchenko, Few-atom silver clusters as fluorescent reporters in *Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology II*, Vol. 9, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [113] A. Cantelli, G. Guidetti, J. Manzi, V. Caponetti, M. Montalti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 5068-5084.

Literaturverzeichnis

- [114] X.-Y. Li, Z. Wang, H.-F. Su, S. Feng, M. Kurmoo, C.-H. Tung, D. Sun, L.-S. Zheng, *Nanoscale* **2017**, *9*, 3601-3608.
- [115] M. A. Habeeb Muhammed, S. Ramesh, S. S. Sinha, S. K. Pal, T. Pradeep, *Nano Res.* **2010**, *1*, 333-340.
- [116] L. Shang, N. Azadfar, F. Stockmar, W. Send, V. Trouillet, M. Bruns, D. Gerthsen, G. U. Nienhaus, *Small* **2011**, *7*, 2614-2620.
- [117] S. Díaz, D. Hastman, I. Medintz, E. Oh, *J. Mater. Chem.* **2017**, *5*, 7907-7926.
- [118] Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4965-4972.
- [119] E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10378-10388.
- [120] M. Zhao, Z. Qian, M. Zhong, Z. Chen, H. Ao, H. Feng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32887-32895.
- [121] Y. Wang, S. Liang, M. Mei, Q. Zhao, G. She, W. Shi, L. Mu, *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 15072-15079.
- [122] J. Zhang, Y. Yuan, G. Liang, M. N. Arshad, H. A. Albar, T. R. Sobahi, S. H. Yu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10539-10542.
- [123] Y. Song, S. Weng, H. Li, H. Yu, M. Zhu, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7136-7140.
- [124] D. Li, Y. Zhao, Z. Chen, X. Mei, X. Qiu, *Mater. Sci. Eng.* **2017**, *78*, 653-657.
- [125] Z. Y. Wang, M. Q. Wang, Y. L. Li, P. Luo, T. T. Jia, R. W. Huang, S. Q. Zang, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1069-1076.
- [126] D. Mishra, S. Wang, Z. Jin, Y. Xin, E. Lochner, H. Mattoussi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 21317-21328.
- [127] D. Li, X. Hong, C.-M. Che, W.-C. Lo, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2929-2932.
- [128] D. Tian, Z. Qian, Y. Xia, C. Zhu, *Langmuir* **2012**, *28*, 3945-3951.

Literaturverzeichnis

- [129] D. Hu, Z. Sheng, P. Gong, P. Zhang, L. Cai, *Analyst* **2010**, *135*, 1411-1416.
- [130] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley VCH, **2011**.
- [131] X. Hu, W. Wang, Y. Huang, *Talanta* **2016**, *154*, 409-415.
- [132] N. M. Nori, K. Abdi, M. R. Khoshayand, S. H. Ahmadi, N. Lamei, A. R. Shahverdi, *J. Exp. Nanosci.* **2013**, *8*, 442-450.
- [133] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBeen, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1409-1422.
- [134] Y. Ni, M. Mei, S. Kokot, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2011**, *105*, 147-156.
- [135] E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 351-374.
- [136] M. S. Bootharaju, G. K. Deepesh, T. Udayabhaskararao, T. Pradeep, *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 611-620.
- [137] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A: theory and applications in inorganic chemistry*, 6. Ed., Wiley VCH, New Jersey, **2008**.
- [138] I. Dolamic, B. Varnholt, T. Burgi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19561-19565.
- [139] L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke, M. Scheffler, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 083003-1-23.
- [140] P. Gruene, B. Butschke, J. T. Lyon, D. M. Rayner, A. Fielicke, *Z. Phys. Chem.* **2014**, *228*, 337-350.
- [141] D. J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, S. R. Mackenzie, S. P. Neville, T. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 214304-1-9.
- [142] J. van der Tol, D. Jia, Y. Li, V. Chernyy, J. M. Bakker, M. T. Nguyen, P. Lievens, E. Janssens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 19360-19368.

Literaturverzeichnis

- [143] M. Cipriani, J. Toloza, L. Bradford, E. Putzu, M. Vieites, E. Curbelo, A. I. Tomaz, B. Garat, J. Guerrero, J. S. Gancheff, J. D. Maya, C. Olea Azar, D. Gambino, L. Otero, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 4677-4689.
- [144] C. I. Oprea, P. Panait, M. A. Girtu, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, 5, 1016-30.
- [145] S. Tian, L. Liao, J. Yuan, C. Yao, J. Chen, J. Yang, Z. Wu, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9873-9876.
- [146] M. S. A. Abdel-Mottaleb, E. H. Ismail, *J. Chem.* **2019**, 2019, 1-18.
- [147] O. Palacios-Álvarez, A. Tlahuice-Flores, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, 50, 52-62.
- [148] C. Helmbrecht, D. Lützenkirchen-Hecht, W. Frank, *Nanoscale* **2015**, 7, 4978-4983.
- [149] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *Chem. Commun.* **1995**, 1655-1656.
- [150] J. Li, J.-J. Zhu, K. Xu, *Trends Anal. Chem.* **2014**, 58, 90-98.
- [151] X. Lou, F. Yu, Z. Cao, Y. Xu, L. Yang, H. Liu, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7112-7115.
- [152] K. Fauth, U. Kreibitz, G. Schmid, *Z. Phys.* **1989**, 12, 515-520.
- [153] D. G. Duff, A. Baiker, P. P. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 96-98.
- [154] Q. Xu, S. Sun, G. Lan, J. Xiao, J. Zhang, X. Wei, *J. Chem. Eng. Data* **2014**, 60, 2-10.
- [155] M. Fernández-Ujados, L. Trapiella-Alfonso, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Nanotechnology* **2013**, 24, 495601-1-6.
- [156] H. Kawasaki, Y. Kosaka, Y. Myoujin, T. Narushima, T. Yonezawa, R. Arakawa, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7740-7742.
- [157] B. Weber, *Lumineszenz bei Komplexen in Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2021**.
- [158] S. Devarajan, P. Bera, S. Sampath, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 290, 117-129.
- [159] R. Harpeness, A. Gedanken, *Langmuir* **2004**, 20, 3431-3434.

Literaturverzeichnis

- [160] A. Strasheim, G. J. Wessels, *Appl. Spectrosc.* **1963**, *17*, 65-70.
- [161] V. Eckelmans, E. Graauwmans, S. de Jaegere®, *Talanta* **1974**, *21*, 715-722.
- [162] D. Gheorghe, A. Neacsu, I. Contineanu, E. M. Anghel, F. Teodorescu, I. E. Chican, S. Perisanu, S. Tanasescu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *138*, 1233-1242.
- [163] E. Fluck, J.-E. Förster, J. Weidlein, E. Hädicke, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 499-506.
- [164] M. Sakamoto, A. Xiong, R. Kanakubo, T. Ikeda, T. Yoshinaga, K. Maeda, K. Domen, T. Teranishi, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 1325-1327.
- [165] N. Hannig, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2018**.
- [166] *Synergy Applications 1.29*, CEM Corporation, **1998-2011**.
- [167] *FL-Solutions 4.1*, Hitachi High-Technologies Corporation, **1998-2009**.
- [168] R. R. Montgomery, J. C. Sauerwein, Standard Reference Materials Catalog, **2013**, Office of Reference Materials, National Institute of Standards and Technology (NIST), *NIST SP 260-176*.
- [169] A. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213-2228.
- [170] *Fluoracle* Edinburgh Instruments, **2014-2022**.
- [171] *OriginPro 9.60*, OriginLab, **2019**.
- [172] *WinASPECT PLUS 4.1.0.0*, Analytik Jena AG, **1998-2011**.
- [173] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. C. X. Li, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.

Literaturverzeichnis

- P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [174] *ChemDraw Professional 16.0.1.4 (77)*, PerkinElmer Informatics, **1998-2017**.
- [175] *Chem3D Pro 16.0.1.4*, PerkinElmer Informatics, **1998-2017**.
- [176] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView 5.0.9*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2000-2008**.
- [177] A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [178] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785-789.
- [179] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [180] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [181] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- [182] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
- [183] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
- [184] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797-2803.
- [185] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [186] G. W. Spitznagel, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1109-1116.
- [187] T. Dunning, P. J. Hay, Gaussian basis sets for molecular calculations in *Methods of electronic structure theory*, Springer, Boston, **1977**.

Literaturverzeichnis

- [188] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762-1774.
- [189] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [190] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.

12. Anhang

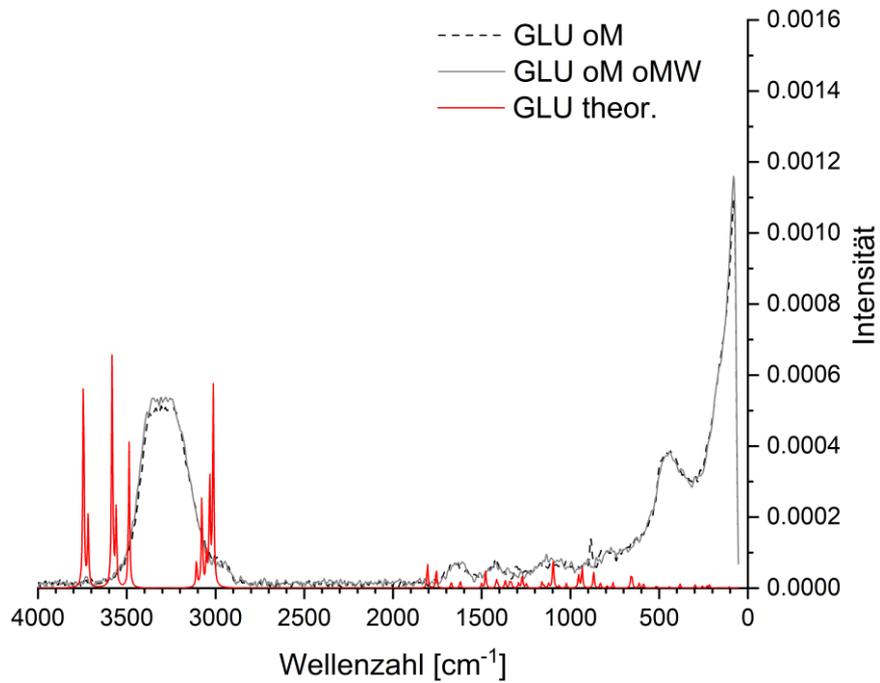


Abbildung 12.1: Vergleich des gemessenen Ramanspektrums der Referenz von GLU in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von GLU

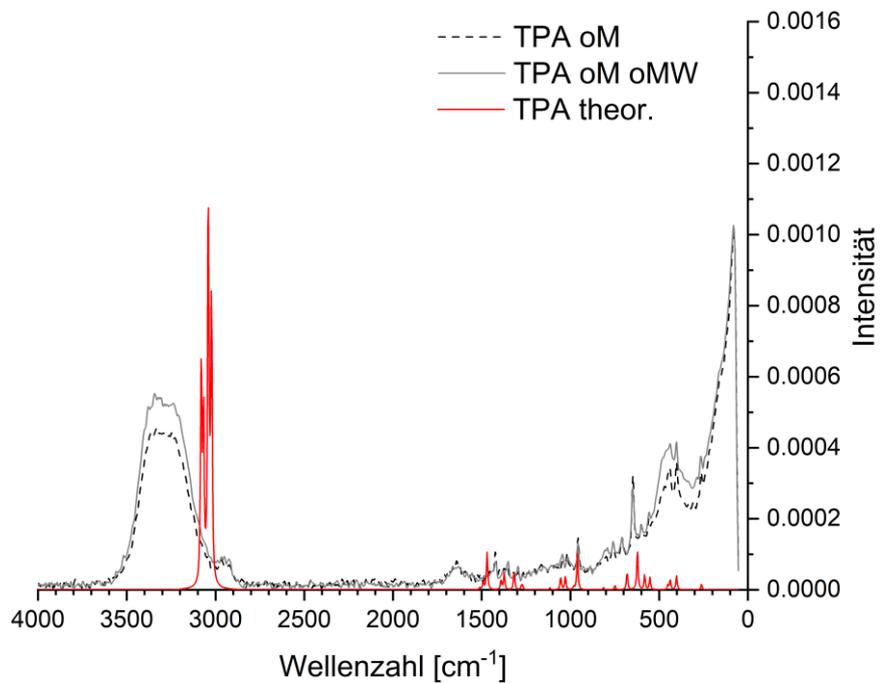


Abbildung 12.2: Vergleich des gemessenen Ramanspektrums der Referenz von TPA in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von TPA

Anhang

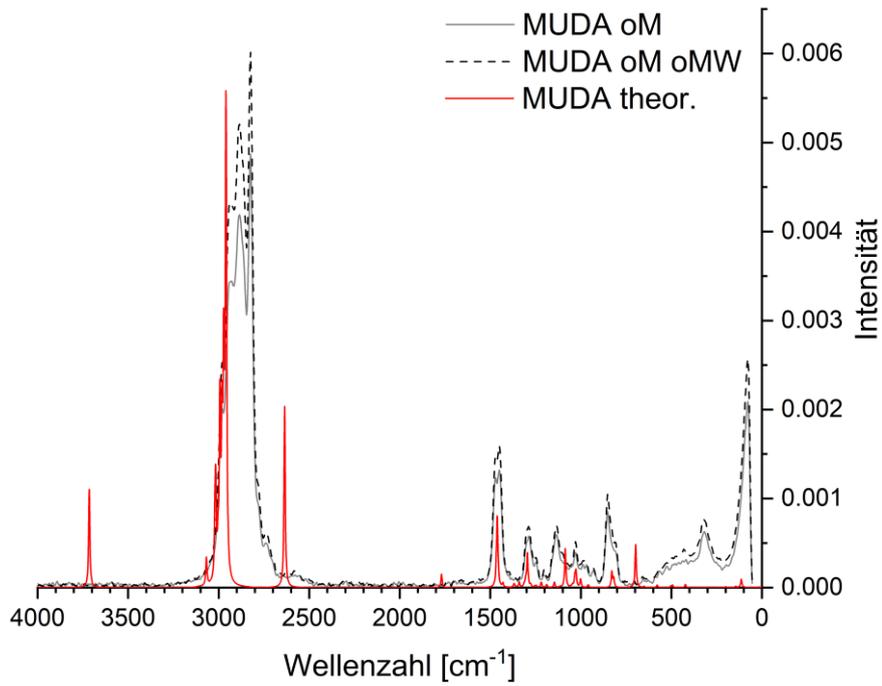


Abbildung 12.3: Vergleich des gemessenen Ramanspektrums der Referenz von MUDA in Diglyme mit dem quantenchemisch berechneten

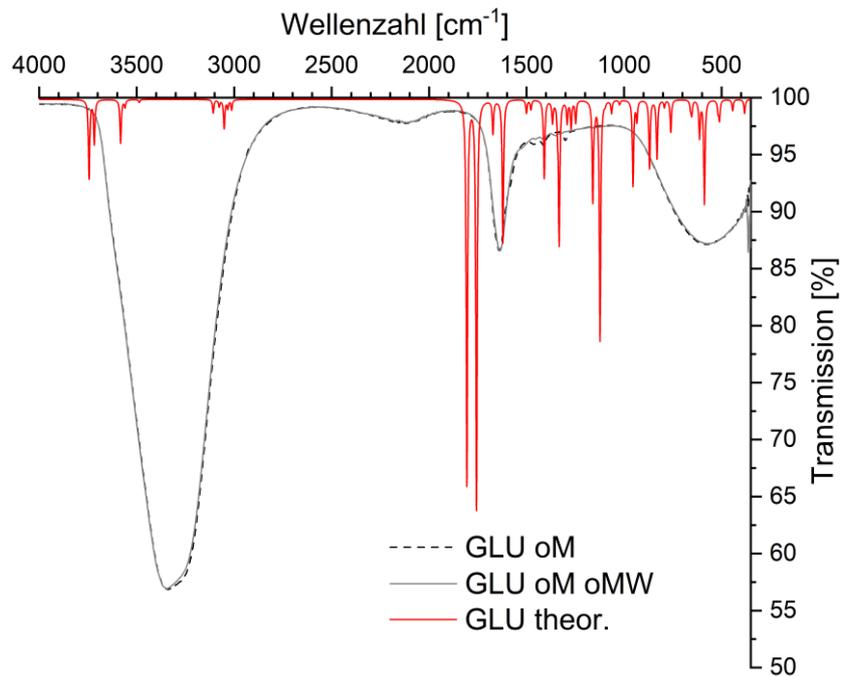


Abbildung 12.4: Vergleich des gemessenen IR-Spektrums der Referenz von GLU in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von GLU

Anhang

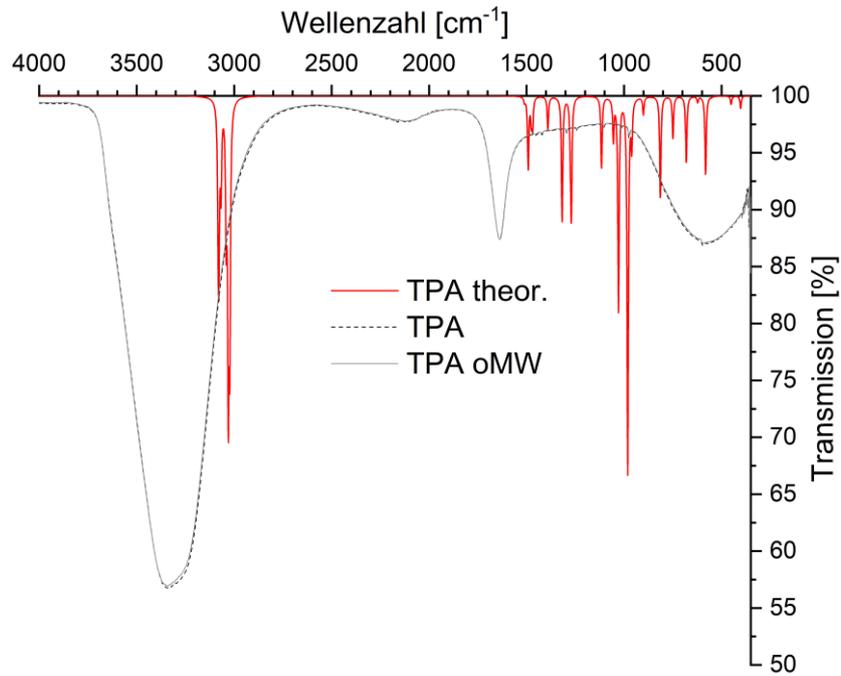


Abbildung 12.5: Vergleich des gemessenen IR-Spektrums der Referenz von TPA in Wasser mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von TPA

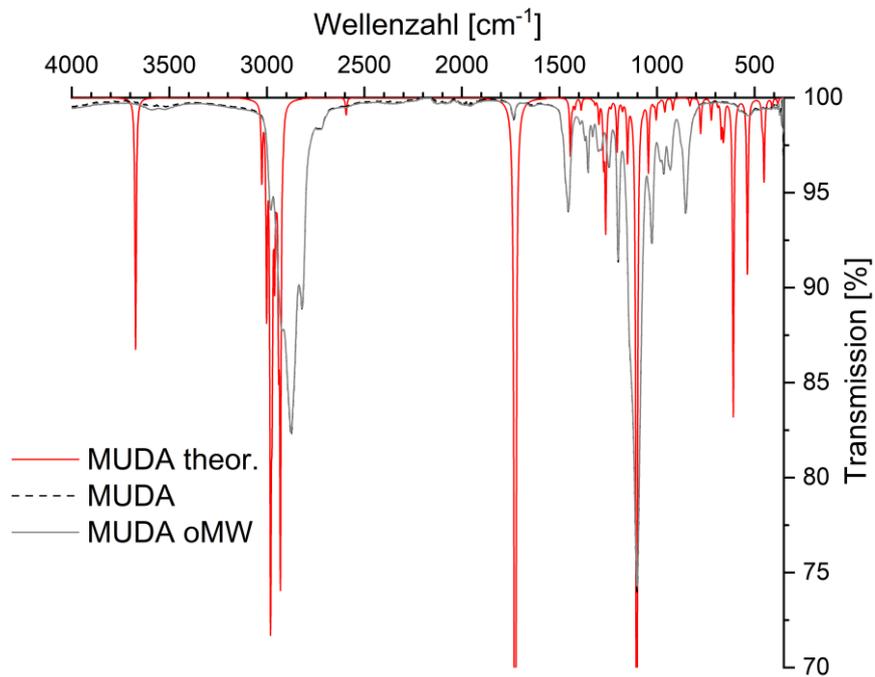


Abbildung 12.6: Vergleich des gemessenen IR-Spektrums der Referenz von MUDA in Diglyme mit dem quantenchemisch berechneten IR-Spektrum von MUDA

Anhang

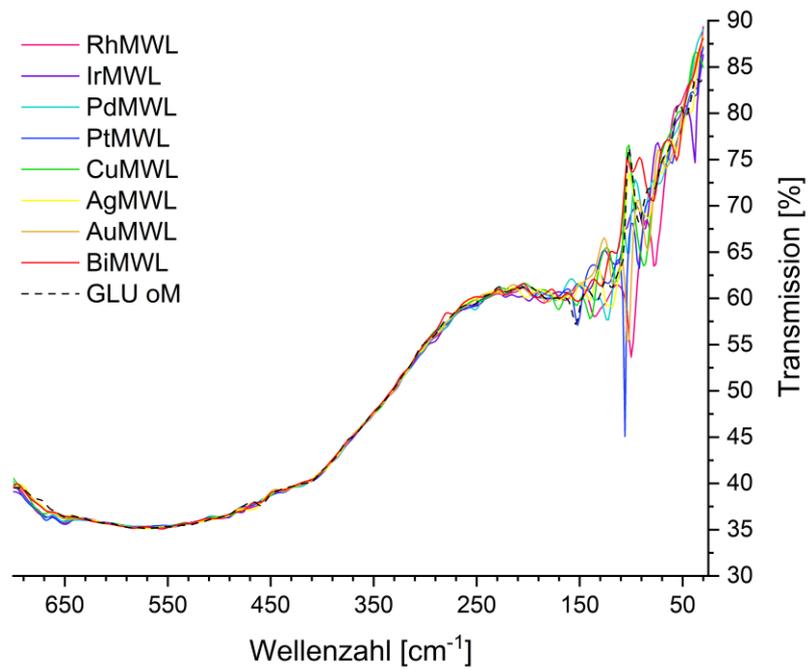


Abbildung 12.7: Übersicht der FIR-Spektren der MWL mit GLU als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz GLU oM

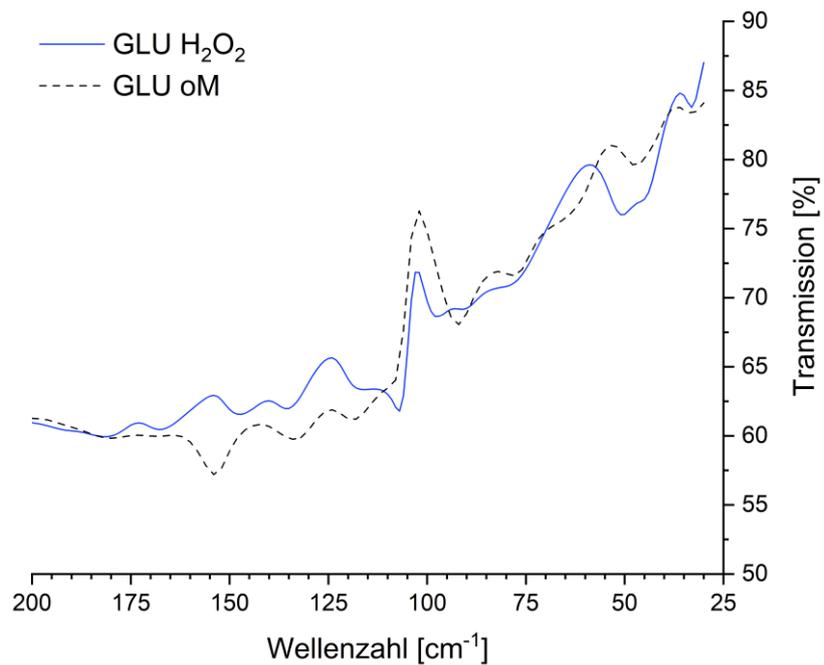


Abbildung 12.8: FIR-Spektrum der GLU oM mit Wasserstoffperoxid im Vergleich zur Referenz im Bereich 200-25 cm^{-1}

Anhang

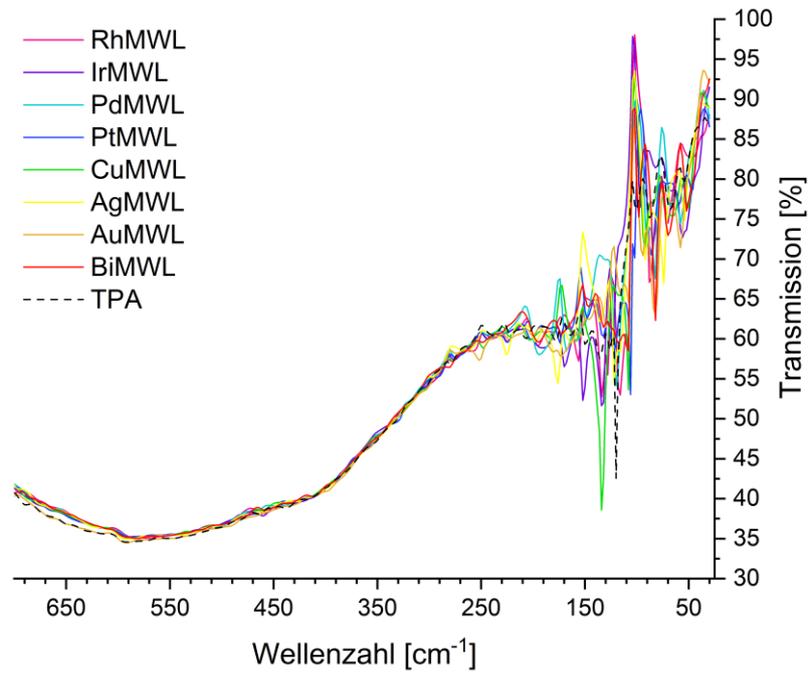


Abbildung 12.9: Übersicht der FIR-Spektren der MWL mit TPA als Ligand in Wasser im Vergleich zur Referenz

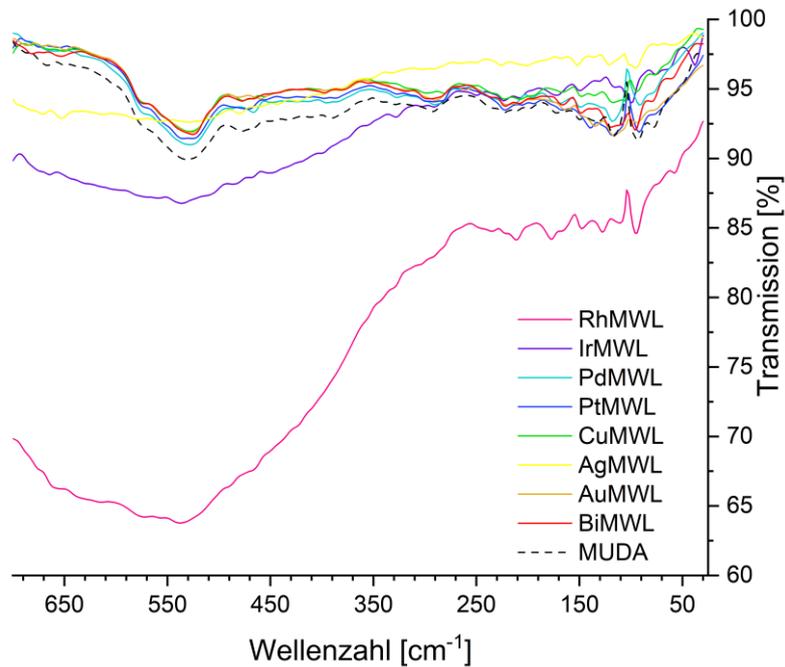


Abbildung 12.10: Übersicht der FIR-Spektren der MWL mit MUDA als Ligand in Diglyme im Vergleich zur Referenz

Anhang

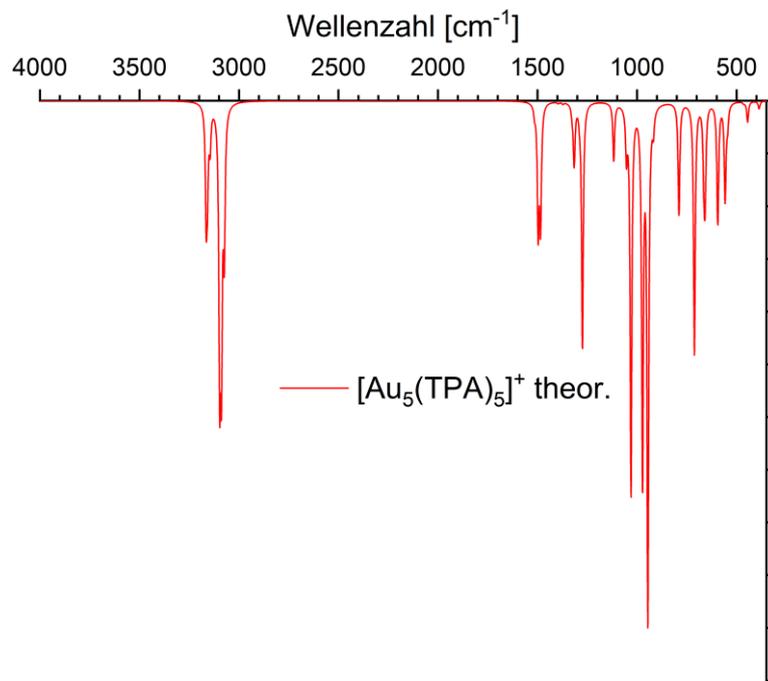


Abbildung 12.11: Quantenchemisch berechnetes IR-Spektrum von $[\text{Au}_5(\text{TPA})_5]^+$

Danksagung

Ohne das Mitwirken vieler Menschen wäre mir diese Arbeit nicht gelungen – daher ist jetzt Zeit Danke zu sagen.

Allen voran möchte ich Herrn Professor Walter Frank für die langjährige, gute Zusammenarbeit danken und dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, auch die finale Abschlussarbeit in seinem Institut zu schreiben. Vielen Dank vor allem für die Kontinuität der wertvollen Gedankenanstöße und die stetige Unterstützung.

Herrn Professor Christian Ganter möchte ich für das Zweitgutachten danken.

Ich danke dem CeMSA@HHU (**C**enter for **M**olecular and **S**tructural **A**lytics an der **H**einrich-**H**eine-**U**niversität Düsseldorf) für die Aufnahme der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten.

Das ZIM (**Z**entrum für **I**nformations- und **M**edientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) stellte die Computerinfrastruktur und Unterstützung für die quantenchemischen Rechnungen zur Verfügung. An dieser Stelle vielen Dank auch an Herrn Dr. Oliver Weingart, meinen Ansprechpartner im ZIM.

Mein großer Dank gilt Herrn Dr. Guido Reiß für die unzähligen netten Gespräche, die leitende Begleitung der zu betreuenden Praktika und sein immer offenes Ohr. Die Bewältigung des Arbeitsalltags war zunächst durch die Hilfe von Herrn Roloff und später Tobias Herrmann deutlich erleichtert – vielen Dank auch für die Hilfe bei der Durchführung der Elementaranalysen. Hier möchte ich auch Elli Hammes und Annette Ricken für die Aufnahme der IR- und Ramanspektren bzw. der AAS-Spektren danken. Durch unseren neuen Juniorprofessor Markus Suta wurden viele neue Betrachtungswinkel ermöglicht, dafür möchte ich mich vielmals bedanken, ebenso wie für die fröhlichen teambildenden Maßnahmen.

Ein Dank geht ebenfalls an meine Mitstreiter im Institut, allen voran aber meinen langjährigen Wegbegleiterinnen Angie Trappen und Chantal Siemes, die mich nicht nur mein gesamtes Studium, sondern zusammen mit Jacky Heimert die Master- und Promotionszeit begleitet und unterstützt haben. Danke für jedes Kuchenstück, jede Mittagspause, die unzähligen gemeinsamen Abende und überhaupt die schöne Zeit – ihr

Anhang

werdet mir im neuen Job fehlen. Ebenso geht ein Dank an Dr. Tim Knedel, auch wenn er im „falschen“ Arbeitskreis war: Danke für die schöne Zeit und die vielen lustigen Abende. Auf viele weitere!

Ein riesiger Dank gilt den besten Eltern der Welt Roger & Martina, ohne eure ständige Unterstützung egal welcher Art wäre das definitiv nicht möglich gewesen. Das Wissen, dass ihr immer da seid, ist unbezahlbar.

Mein letzter Dank muss an meinen Verlobten Hans gehen – ohne dich hätte ich das nicht geschafft. Danke für Alles! Danke für dich, mein Schatz!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Nadine Hannig, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland einer anderen Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Ort, Datum

Unterschrift