

Synthese und Charakterisierung artifizieller Reaktionszentren



seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom Chemiker Frank Theil
geboren am 24.09.1983 in Jena

Gutachter:

1.

2.

(3.)

Tag der Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Grundlagen	10
2.1. Synthese metallischer Nanopartikel	10
2.1.1. Turkevich-Frens-Methode	11
2.1.2. Galvanischer Austausch	12
2.1.3. Keimvermitteltes Wachstum	15
2.1.4. Partikelfunktionalisierung	17
2.2. Optische Eigenschaften metallischer Nanopartikel	19
2.3. Metallische Nanopartikel als Sensibilisatoren für Photochemische Prozesse	21
2.4. Raman-Streuung	23
2.5. Verstärkte Raman-Streuung	25
3. Ergebnisse	30
3.1. Elektronische Interaktion von Rutheniumfarbstoffen und metallischen Nanopartikeln	30
3.1.1. Nachweis der Anbindung und Bindungsmodus	32
3.1.2. Bindungsgeometrie der Rutheniumkomplexe auf der Metalloberfläche	40
3.1.3. SERRS-Signal Dispersion – Nachweis der elektronischen Interaktion zwischen Rutheniumfarbstoffen und metallischen Nanopartikeln	50
3.2. Design und Untersuchung eines Modellkatalysators	66
3.2.1. Darstellung des Katalysators	67
3.2.2. Untersuchung der photokatalytischen Wirksamkeit	72
4. Diskussion und Zusammenfassung	79
5. Methoden	86
5.1. Chemikalien	86
5.2. Nanopartikelsynthese	86
5.2.1. Turkevich-Frens-Partikel	86
5.2.2. Nanopeanuts	86
5.2.3. Nanoraspberries	87
5.2.4. Platinpartikel nach Bigall	87
5.2.5. Nanoblackberries	88
5.2.6. Verlängerte Tetrahedraeder	89

5.2.7. Tetrahexaeder	89
5.2.8. Konkave Würfel	90
5.2.9. Trisoktaeder	90
5.2.10. Partikelfunktionalisierung	90
5.3. Ramanspektroskopie	90
5.4. Photokatalyse	91
5.5. Elektronenmikroskopie	92
5.6. DFT Berechnungen	93
5.7. Weitere Geräte	93
A. Raman-Spektren der Konjugate	95
B. Skript für die Untergrundkorrektur	104
B.1. Quellcode	104
C. Dispersion der SERRS-Spektren	109
D. Modellkatalysator - Zusätzliche Daten	115

1. Einleitung

Well done. Here come the test results: You are a horrible person. That's what it says: a horrible person. We weren't even testing for that. Don't let that horrible-person thing discourage you. It's just a data point. If it makes you feel any better, science has now validated your birth mother's decision to abandon you on a doorstep.

— Erik Wolpaw, Portal

Artifizielle Metallpartikel-Molekül-Verbindungen stellen eine Schlüsseltechnologie dar, die sich gerade in der Entstehung befindet. Durch ihre besonderen physikalischen Eigenschaften besitzen sie ein breites Anwendungspotential in Photonik, Medizin, Elektronik und Chemie.[1–3] Metallnanopartikel weisen den physikalischen Effekt der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (localized surface plasmon resonance - LSPR) auf,[4] eine kollektive Oszillation der Oberflächenelektronen, die insbesondere im Fall der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich angeregt werden kann.[5, 6] Die Extinktionskoeffizienten solcher Nanostrukturen sind im Allgemeinen um Größenordnungen höher als die gewöhnlicher molekularer Farbstoffe.[7, 8] So sind Partikel dieser Metalle prädestiniert für photonische Anwendungen. Des Weiteren besitzen die genannten Metalle eine hohe Affinität zu Schwefel[9] und Stickstoff[10], was die Anbindung molekularer Funktionalitäten über diese Atome ermöglicht. So kann es erreicht werden, die Eigenschaften der Partikel bestimmten Anwendungen anzupassen.[11–13] Beispielsweise lassen sich metallische Nanopartikel mit Antikörpern funktionalisieren, um eine spezifische Anbindung an bestimmte Zellen zu erreichen.[14] So wird die Ansammlung von metallischen Partikeln in bestimmten Regionen eines Organismus möglich.[15] Auf diese Weise können beispielsweise die Grenzen eines Tumors mit optischen Methoden exakt detektiert werden, aber auch gleichzeitig therapeutische Maßnahmen,[16, 17] wie die gezielte photoaktivierte Freisetzung von Wirkstoffen, durchgeführt werden.[15] Um die Breite des Anwendungspotentials von Metallpartikel-Molekül-Verbindungen zu verdeutlichen, sei ein Beispiel aus einem komplett anderen Forschungsgebiet genannt: Die gezielte Selbstorganisation von Metallnanopartikeln zu Überstrukturen.[18] Durch geeignete molekulare Funktionalisierung ist es möglich, metallische Nanopartikel in Lösung gezielt zu bestimmten Strukturen, beispielsweise Ketten oder

Blumen, anzuordnen.[19, 20] So werden nanostrukturierte photonische Bauteile für die Mikroelektronik erhalten ganz ohne die Anwendung aufwändiger und kostenintensiver lithographischer Verfahren.[21]

Speziell auf dem Gebiet der Katalyse stellt die Verbindung von Nanopartikeln und Molekülen die Verknüpfung zweier Paradigmen dar: Heterogene Katalyse, die sich durch eine Phasentrennung von Reaktand und Katalysator, hohem Oberflächen-Volumen-Verhältnis und aktiven Kristallfacetten auszeichnet,[22, 23] sowie homogener molekularer Katalyse, bei der die hohe strukturelle Variabilität des Katalysators es ermöglicht, diesen für eine spezielle Anwendung auszurichten.[24, 25] Auf dem Gebiet der photokatalytischen Anwendung sind Übergangsmetallkomplexe bereits weit verbreitet.[26–28] Durch das Auftreten zahlreicher Übergangsmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen sind diese intrinsisch redoxschaltbar und somit hervorragend geeignet für Anwendungen, bei denen ein Elektronentransfer nach Photoanregung stattfindet.[25, 29] So werden Rutheniumkomplexe zum Beispiel als Katalysatoren zur photokatalytischen Wasserstofferzeugung erforscht[30, 31] oder als Photosensibilisatoren in Farbstoffsolarzellen (dye sensitized solar cells - DSSCs) verwendet.[32, 33]

Es bietet sich an, an dieser Stelle näher auf die allgemeine Funktionsweise eines Halbleiter-basierten Photokatalysators einzugehen (siehe Abbildung 1.1). Ein ladungsgetrennter Zustand, ein Elektron-Loch-Paar oder Exziton, entsteht photoinduziert. Die Ladungsträger diffundieren durch den Halbleiter zu Kathode und Anode. Die beiden Teilreaktionen, Reduktion und Oxidation, finden nun, idealerweise mit Hilfe eines Cokatalysators, an den entsprechenden Elektroden statt.[34, 35] Die Anodenreaktion auf der rechten Seite der Abbildung entspricht dabei dem Anodenprozess einer DSSC (vgl. Abschnitt 2.3).[36] In diesem speziellen Fall findet ein photoinduzierter Ladungstransfer von einem Photosensibilisator, gewöhnlich ein Rutheniumfarbstoff, in das Leitungsband des Titandioxids statt. Der Ladungszustand des Photosensibilisators wird anschließend durch einen Elektronendonator regeneriert.

Die Struktur der, als Photosensibilisatoren eingesetzten, Metallkomplexe stellt dabei einen Faktor dar, der nahezu keine Möglichkeit zur Optimierung mehr bietet.[37] Zahllose Variationen von Rutheniumkomplexen wurden bereits in photokatalytischen Applikationen und DSSCs erprobt und die Strukturen hinsichtlich der Extinktion und des photoinduzierten Ladungstransfers optimiert.[38, 39] Der Stand der Technik ist mittlerweile so weit gediehen, dass Rutheniumfarbstoffe für die Anwendung in DSSCs und Photokatalyse kommerziell verfügbar sind. Neben der Optimierung der Nanostruktur des Photokatalysators Titandioxid[40, 41] und der Verwendung anderer Halbleiter wie zum Beispiel Iridiumoxid als Cokatalysator,[42] eröffnen alternative Methoden der Photosen-

sibilisierung Verbesserungsmöglichkeiten für die Leistung von Farbstoffsolarzellen und TiO_2 -basierten Photokatalysatoren. Ein Ansatz ist das Ersetzen des Photokatalysators Titandioxid durch einen anderen Halbleiter.[43] Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der Verwendung von Eisenoxid als alternativem Halbleiter für diese Anwendung, da dieses Material bereits in der Lage ist, ohne weitere Funktionalisierung sichtbares Licht zu absorbieren.[44] Die unvorteilhaften photokatalytischen Eigenschaften von Eisenoxid, wie zum Beispiel die relativ kurze Exzitonlebensdauer, machen allerdings weitere Verbesserungen auf diesem Gebiet, wie eine elaboriertere Nanostrukturierung dieses Halbleiters, notwendig.[45] Eine wesentliche Leistungsverbesserung von Titandioxid-basierten Photokatalysatoren und DSSCs lässt sich durch die Photosensibilisierung mit metallischen Nanopartikeln erreichen.[42, 46] Diese Verbesserung beruht nicht nur auf der reinen Erhöhung der Lichtabsorption des photoaktiven Materials, sondern auch auf anderen Effekten, wie der Verlängerung der Exzitonlebensdauer,[47, 48] auf die im Abschnitt 2.3 näher eingegangen wird. Die Kombination der beiden Photosensibilisierungsmethoden, zum einen durch den Einsatz molekularer Farbstoffe, zum anderen mit metallischen Nanopartikeln wurde bisher lediglich in Methylviologenverbrückten Systemen erprobt.[49, 50] Diese verbrückten Systeme zeigten jedoch keinen zufriedenstellenden photoinduzierten Ladungstransfer vom Metallkomplex, über den Nanopartikel in das Leitungsband des Halbleiters.

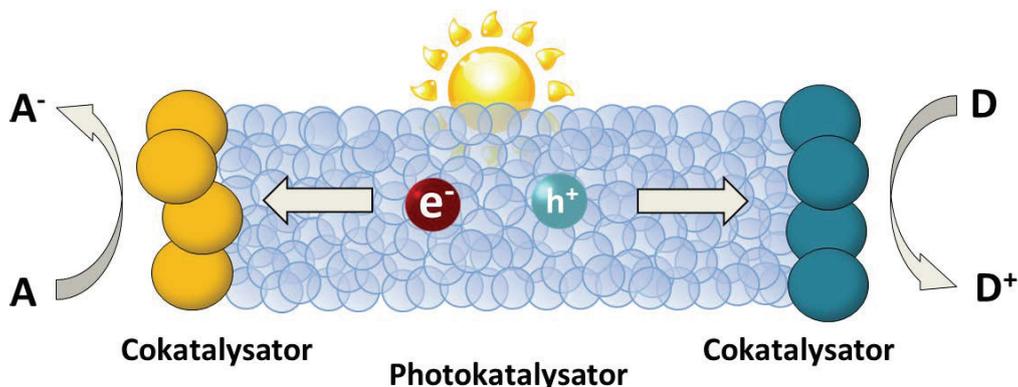


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der prinzipiellen Funktionsweise eines Halbleiter-basierten Photokatalysators: Nach Photoanregung entsteht ein ladungstrennter Zustand. Das Elektron-Loch-Paar trennt sich und die Ladungsträger wandern zu Kathode und Anode, wo, im allgemeinen mediiert von einem Cokatalysator, Reduktion und Oxidation stattfinden.

Trotz der zu erwartenden vorteilhaften photophysikalischen Eigenschaften, sind Verbindungen von Metallkomplexen und metallischen Nanopartikeln nur marginal untersu-

cht.[51–54] Die Literatur auf diesem Gebiet beschränkt sich hauptsächlich auf synthetische Machbarkeitsstudien der Herstellung Metallkomplex-beladener metallischer Nanopartikel und die Zugänglichkeit dieser Konjugate über verschiedene Syntheserouten. Die Gruppe von Francis Secheresse hat hierbei ausgezeichnete synthetische Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Herstellung Metallkomplex-beladener Gold- und Silbernanopartikel geleistet.[55, 56] Die verwendeten Metallkomplexe wurden dabei bereits während der Synthese der Metallpartikel zugegeben und wirken direkt als Stabilisierungsmittel. Nahezu zeitgleich mit der Gruppe von Fujihara wurde eine andere Methode zur Funktionalisierung von Metallpartikeln mit Übergangsmetallkomplexen umgesetzt: Die Partikel werden zunächst mit einem geeigneten Liganden funktionalisiert. Anschließend wird der Metallkomplex, durch Zugabe des Metallzentrums und eines weiteren Liganden zur Komplettierung der Koordinationssphäre, auf der Oberfläche des Metallpartikels hergestellt.[57–59] Entsprechend der geringen Anzahl synthetischer Studien, finden sich ebenso nur wenige Arbeiten bezüglich der physikalischen Eigenschaften solcher Metall-Molekül-Grenzflächensysteme. Neben einigen Anwendungsbezogenen Untersuchungen, wie der Verwendung von Rutheniumkomplex-Konjugaten für Fluoreszenzimaging,[12] der Selbstorganisation von Nanorods durch oberflächengebundene Metallkomplexe[11] und dem Einsatz von Gadoliniumkomplex-funktionalisierten Goldpartikeln als MRI-Kontrastagenten[13] finden sich nur wenige Grundlagenstudien. Die nichtlinearen optischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln funktionalisiert mit Ruthenium- und Zinkkomplexen wurden in der Gruppe von Francis Secheresse untersucht[51] und die Lumineszenzeigenschaften verschiedener Goldpartikel-Metallkomplex-Konjugate in der Gruppe von Praschant Kamat studiert.[52–54] Die vorliegenden Untersuchungen beschränken sich dabei auf sehr kleine Partikel im Bereich von unter fünf Nanometern, bei denen die Lichtstreuung durch die Partikel recht schwach ist und so die Zugänglichkeit anderer optischer Eigenschaften ermöglicht. Die Interaktion zwischen angebondenen Metallkomplexen und metallischen Nanopartikeln ist daher ein Feld, das, auf Grund der Komplexität der zu untersuchenden Systeme, immer noch Neuland ist.

In dieser Arbeit sollen bereits in DSSCs angewandte Rutheniumfarbstoffe mit verschiedenen Metallnanopartikeln verknüpft werden. Der relativ große Probenumfang und die Unterschiede in den optischen Eigenschaften der verschiedenen Partikel ermöglichen hierbei grundlegende Einsichten in das Rutheniumkomplex-Metallpartikel-System. Die physikochemischen Eigenschaften dieser Systeme sollen anschließend mit Methoden der Raman-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Raman-spektroskopische Untersuchung dieser neuen photonischen Materialien stellt hierbei die Methode der Wahl dar, um physikochemische Erkenntnisse zu erhalten: Auf Grund der mechanistischen Unter-

schiede zwischen den verschiedenen Verstärkungsmodi der Resonanz-Raman- und oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie können durch eingehenden Vergleich der unterschiedlich verstärkten Spektren der Rutheniumfarbstoffe neue Einsichten gewonnen werden.[60–62] Des Weiteren soll die Interaktion von Rutheniumkomplexen und metallischen Partikeln am Beispiel dieser neuen artifiziellen Reaktionszentren untersucht werden. Hierfür wird die spektrale Dispersion des oberflächenverstärkten Raman-Signales der hergestellten Konjugate untersucht werden, um aufzuzeigen, dass tatsächlich eine elektronische Interaktion zwischen Metallpartikel und Rutheniumfarbstoff in diesen Systemen besteht.[63] Der letzte Abschnitt der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Funktionalität der hergestellten artifiziellen Reaktionszentren. Zu diesem Zweck wird ein Modellkatalysator für photoinduzierte Redoxreaktionen entworfen, hergestellt und charakterisiert. Anschließend wird dieser hinsichtlich seiner photokatalytischen Leistungsfähigkeit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die studierte elektronische Interaktion zwischen Metallpartikeln und Rutheniumfarbstoffen tatsächlich einen positiven Einfluss auf den photokatalytischen Umsatz solcher Reaktionszentren hat.[64] Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wird ein photokatalytischer Reaktionsmechanismus entworfen werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst die chemischen Grundprinzipien der Partikelsynthese und Funktionalisierung, wie auch der optischen Eigenschaften der untersuchten Systeme und die physikalischen Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Methoden diskutiert werden. Anschließend werden die durchgeführten Experimente und die erhaltenen Daten besprochen. Hierbei soll sich zunächst mit der Charakterisierung der hergestellten Metallpartikel-Molekül-Verbindungen mit Methoden der Raman-Spektroskopie befasst werden. In diesem Abschnitt wird die Bindungsgeometrie der Rutheniumkomplexe auf der Metalloberfläche der Partikel besprochen werden und mittels der Untersuchung der Dispersion des oberflächenverstärkten Raman-Signales der Nachweis der elektronischen Interaktion der untersuchten Rutheniumkomplexe und Metallpartikel erbracht werden. Anschließend wird anhand eines Modellkatalysators die photokatalytische Wirksamkeit der hergestellten artifiziellen Reaktionszentren besprochen. Im Abschluss sollen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Kontext der Literatur kritisch diskutiert und zusammengefasst werden.

2. Grundlagen

2.1. Synthese metallischer Nanopartikel

Zugang zu nanostrukturierten Metallen bieten grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze, die sich in top-down Methoden, bei denen Material von einer makroskopischen Vorlage abgetragen wird, und bottom-up Methoden,[65] bei denen die Nanostruktur aus einer molekularen Vorstufe, zum Beispiel durch Reduktion eines Metallsalzes zum elementaren Metall, chemisch aufgebaut wird. Die top-down Methode bietet den Vorteil, dass sich über lithographische Verfahren komplexe und reguläre Strukturen herstellen lassen. Die lateralen Dimensionen der so hergestellten Strukturen sind allerdings durch das Herstellungsverfahren bedingt eingeschränkt und liegen heute etwa im Bereich von 20 nm. Geeignet ist die top-down Methode vor allem für Gebiete, in denen sehr exakte Anordnungen aus zweidimensionalen Strukturen erforderlich sind, wie der Mikroelektronik oder der Sensorik. Im Falle der bottom-up Methode werden generell Einkristalle oder gestörte Einkristalle erhalten, was diese Strukturen für chemische Anwendungen interessant macht. Die Größe der so erhaltenen Strukturen ist lediglich durch die Stabilität der Partikel beschränkt und kann bis unter einem Nanometer betragen. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist die herstellungsbedingt auftretende Größenverteilung. Da alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten Partikel über den bottom-up Ansatz hergetellt wurden, soll in diesem Abschnitt diese Methode näher besprochen werden.

Die nasschemische bottom-up Synthese metallischer Nanopartikel lässt sich in drei Schritte einteilen:[65] Keimbildung, Keimwachstum und schließlich Kristallwachstum. In der Keimbildungsphase wird eine entsprechende Metalvorstufe zum nullwertigen Metall zersetzt oder reduziert. So steigt die Konzentration der Metallatome bis eine maximale Übersättigungskonzentration erreicht wird. Die so entstandenen Metallatome untergehen nun eine sehr schnelle und kurz andauernde Aggregationsphase, die zur Ausbildung der Kristallisationskeime führt. Im Zuge dessen nimmt die Konzentration an nullwertigen Metallatomen in Lösung ab bis eine minimale Übersättigungskonzentration eintritt. Die Konzentration an Metallatomen in Lösung ist nun nicht mehr hoch genug, um neue Kristallisationskeime zu bilden und die Metallatome beginnen, sich an die bereits gebildeten Kristallisationskeime anzulagern. Die Phase des Keimwachstums tritt ein. Das Wachstum der Kristallisationskeime zu Nanokristallen erfolgt durch Anlagerung weiterer Metallatome oder durch Aggregation mit anderen Kristallisationskeimen und wird nun entweder in der gleichen Lösung fortgesetzt, beispielsweise bei der Turkevich-Frens-Methode zur Herstellung sphärischer Goldnanopartikel verschiedener Größe,[66] oder die Kristallisationskeime werden in eine Wachstumslösung bestimmter Zusammensetzung überführt,

wie bei den Methoden des keimvermittelten Wachstums.[67]

2.1.1. Turkevich-Frens-Methode

Bei der Turkevich-Frens-Synthese wird Goldsäure mit Natriumcitrat reduziert, um sphärische Goldnanopartikel zu erhalten.[66] Diese Methode stellt die Grundlage zahlreicher weiterer Citrat-basierter Metallpartikelsynthesen dar. Mit der Turkevich-Frens-Methode sind Goldnanopartikeln zwischen 8 und 150 nm Durchmesser durch den Einsatz von unterschiedlichen Konzentrationen an Reduktionsmittel zugänglich. Aufgrund ihrer relativ einfachen Durchführung ist sie in zahlreichen Laboren als Standardmethode etabliert, obwohl die so dargestellten Partikel generell keine perfekte sphärische Form und eine recht breite Größenverteilung aufweisen.

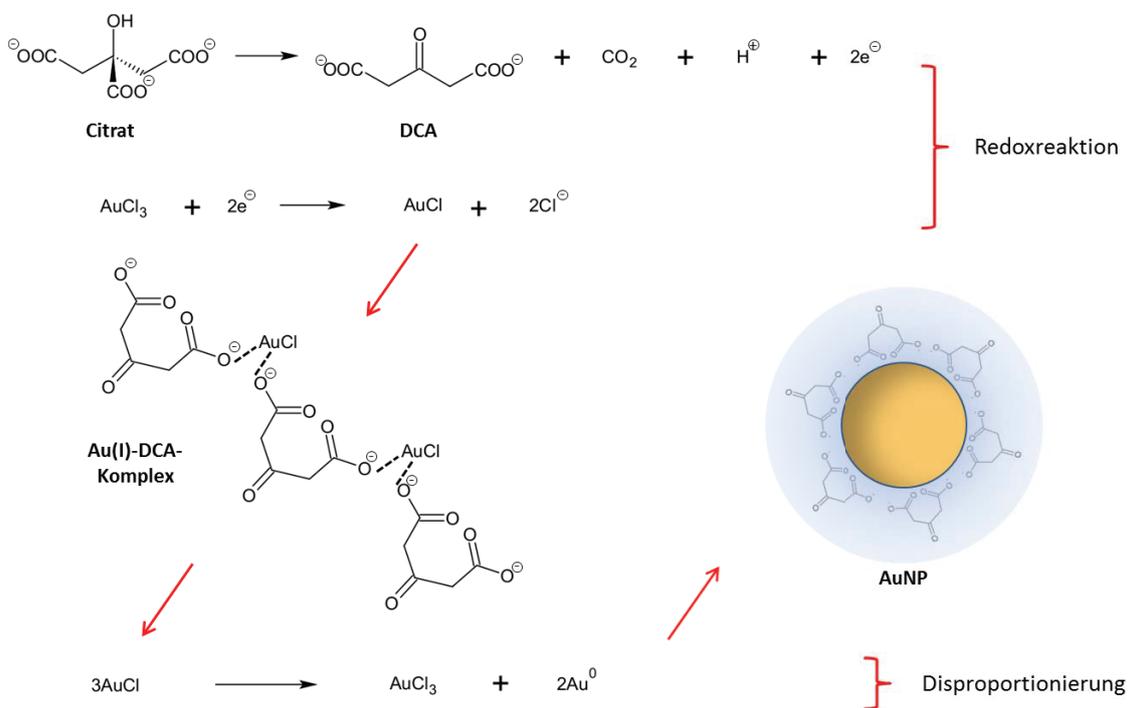


Abbildung 2.1: *Reaktionsmechanismus der Turkevich-Frens-Synthese metallischer Nanopartikel: Citrationen werden zunächst zu DCA oxidiert und Au(III) zu Au(I) reduziert. Die entstehenden Au(I)-Ionen werden durch Komplexbildung stabilisiert und Disproportionieren im Zuge der Nanopartikelsynthese zu Au(0) und Au(III). Letzteres reagiert im ersten Reaktionsschritt erneut zu Au(I).*

Den ersten Schritt der Turkevich-Frens-Synthese stellt die Reduktion von Au(III) zu Au(I) sowie die Oxidation von Citrat zu Dicarboxyacetone (DCA) dar (Abbildung 2.1).

Die Dicarboxyaceton-Moleküle sind nun ihrerseits in der Lage, Au(I) zu komplexieren, welches im Zuge der Reaktion zu elementarem Au(0) und Au(III) disproportioniert.[68] Die so entstandenen Nanopartikel sind aus einer Schicht aus überschüssigen Citrat- und Dicarboxyacetonat-Ionen umgeben, die sich leicht durch ein Reagens mit höherer Affinität zu Gold ersetzen lässt (siehe Abschnitt 2.1.4).

2.1.2. Galvanischer Austausch

Eine Erweiterung der etablierten Turkevich-Frens-Synthese hin zu komplexeren Nanostrukturen stellt der galvanische Austausch dar. Dabei können mittels eines Aufwachsprinzips Nanopartikel bestehend aus verschiedenen Metallen, Kern@Schale-Partikel, asymmetrische und andere geometrische Formen erreicht werden. Limitiert wird diese Methode hauptsächlich durch die Art der Metalle, die dabei eingesetzt werden können. Prinzipiell liegen die selben chemischen Prinzipien zu Grunde wie bei der Turkevich-Frens-Methode, jedoch werden die Turkevich-Frens-Partikel in einem oder mehreren Schritten über einen galvanischen Metallaustausch modifiziert.[69, 70] Die erste Stufe dieser Synthesekette stellt ein Goldkolloid dar, das nach der Turkevich-Frens-Methode hergestellt wird. Diese sphärischen Goldpartikel werden in der nächsten Stufe, durch Reduktion einer Metallvorstufe mit Natriumcitrat, heteroepitaktisch mit dem Opfermetall beschichtet, um einen Kern-Schale-Partikel zu erhalten. Dieses Opfermetall wird im weiteren Verlauf der Reaktion ausgetauscht.[71] Obwohl eines der edelsten Metalle, hat sich Silber als Opfermetall in diesem Schritt etabliert. Einerseits erhalten die Au@Ag-Kern-Schale-Partikel durch die Verwendung des Edelmetalls Silber eine gewisse Stabilität, andererseits ist durch die Anwesenheit von Chloridionen in der Lösung¹ das elektrochemische Potential des Ag/Ag⁺-Paares vermindert, da Silberionen als schwerlösliches Silberchlorid ausfallen. Der Austausch der Silberschicht ist somit auch durch unedlere Metalle wie Platin oder Kupfer und nicht nur durch das edlere Metall Gold möglich.[71] Da dieser Schritt mit einer recht hohen Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, wird ein inselartiges Aufwachsen der Folgeschicht verhindert und es entsteht ein homogen beschichteter Kern-Schale-Partikel.[71] Der Prozess der Beschichtung und des Austauschs mit einem anderen Material kann wiederholt werden, so dass sich mit dieser Methode eine Vielzahl verschiedener und mitunter recht komplexer Nanostrukturen herstellen lässt (siehe Abbildung 2.2).

Beispielsweise lässt sich durch geeignete Reaktionsführung ein Symmetriebruch der Nanostruktur ohne Reagenzien zur Blockierung des Wachstums bestimmter Kristall-

¹Chloridionen in der Reaktionslösung stammen aus dem ersten Reaktionsschritt, bei dem Goldsäure (HAuCl₄) zu elementarem Gold reduziert wird.

facetten erreichen: Die von Xie et al. entwickelte Synthese zur Darstellung von Gold-Nanopanuts setzt zum Austausch der Silberschicht eine Lösung von Goldsäure, Reduktionsmittel und Goldkeimen ein. So kann bei korrekter Einstellung der stöchiometrischen Verhältnisse, dass Binden von je einem Goldkeim an einen Au@Ag-Kern-Schale-Partikel erreicht werden. Dieser Keim wächst auf Kosten des Opfermetalls, so dass ein asymmetrischer Partikel in der Form zweier, miteinander verschmolzener Kugeln entsteht, die einer Erdnuss ähneln (siehe Abbildung 2.2 (i)).[69] Die Vielseitigkeit des galvanischen Austauschs offenbart sich bei Strukturen, die durch wiederholten Austausch hergestellt sind. Ein prominentes Beispiel sind Raspberry-Strukturen, wie die später noch näher besprochenen Au/Pt/Au-Raspberries, bestehend aus einem Au@Pt-Kern-Schale-Partikel, der mit aufgewachsenen Gold-Halbsphären versehen ist. Eine solch komplexe Struktur lässt sich bereits in zwei galvanischen Austauschschritten herstellen (siehe Abbildung 2.2 (ii)).[70]

Eine interessante Variation dieser Synthesestrategie ist, von einem Silbernanopartikel auszugehen, um hohle Nanostrukturen zu erhalten. Startet man die Synthesekette mit einem Silbernanowürfel und beschichtet diesen mit Gold, lässt sich ein Ag@Au-Kern-Schale-Partikel erhalten. Titriert man weiter mit Goldsäure, lässt sich durch Legierungs- und Entmischungsprozesse der Silberkern der Struktur entfernen und man erhält einen hohlen Goldnanowürfel (siehe Abbildung 2.2 (iii)).[72] Selbst käfigartige Nanostrukturen mit Einschlüssen sind über den galvanischen Austausch zugänglich: So ist von Cobley und Xia die Herstellung von Goldnanostäben in Goldkäfigen beschrieben.[73] Ein Goldnanostab wird dabei in einem facettierten Silberkristall eingeschlossen. Dieser Partikel lässt sich selektiv an den exponierten Kristallfacetten der Kanten mit Gold beschichten und anschließend, ähnlich der oben beschriebenen Methode zur Herstellung hohler Goldwürfel, mit Goldsäure titrieren, um eine Käfigstruktur mit einem eingeschlossenen Goldnanostab zu erhalten (siehe Abbildung 2.2 (iv)).

Zahllose weitere Strukturen, wie Au@Ag-Kern-Schale-Partikel mit Palladium Perturbationen für die katalytische Anwendung oder Gold-Hohlprismen für die LSPR-Spektroskopie, lassen sich recht einfach über die Methode des galvanischen Austauschs herstellen. Eine umfassende Besprechung liegt allerdings außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit und es sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen.[72–76]

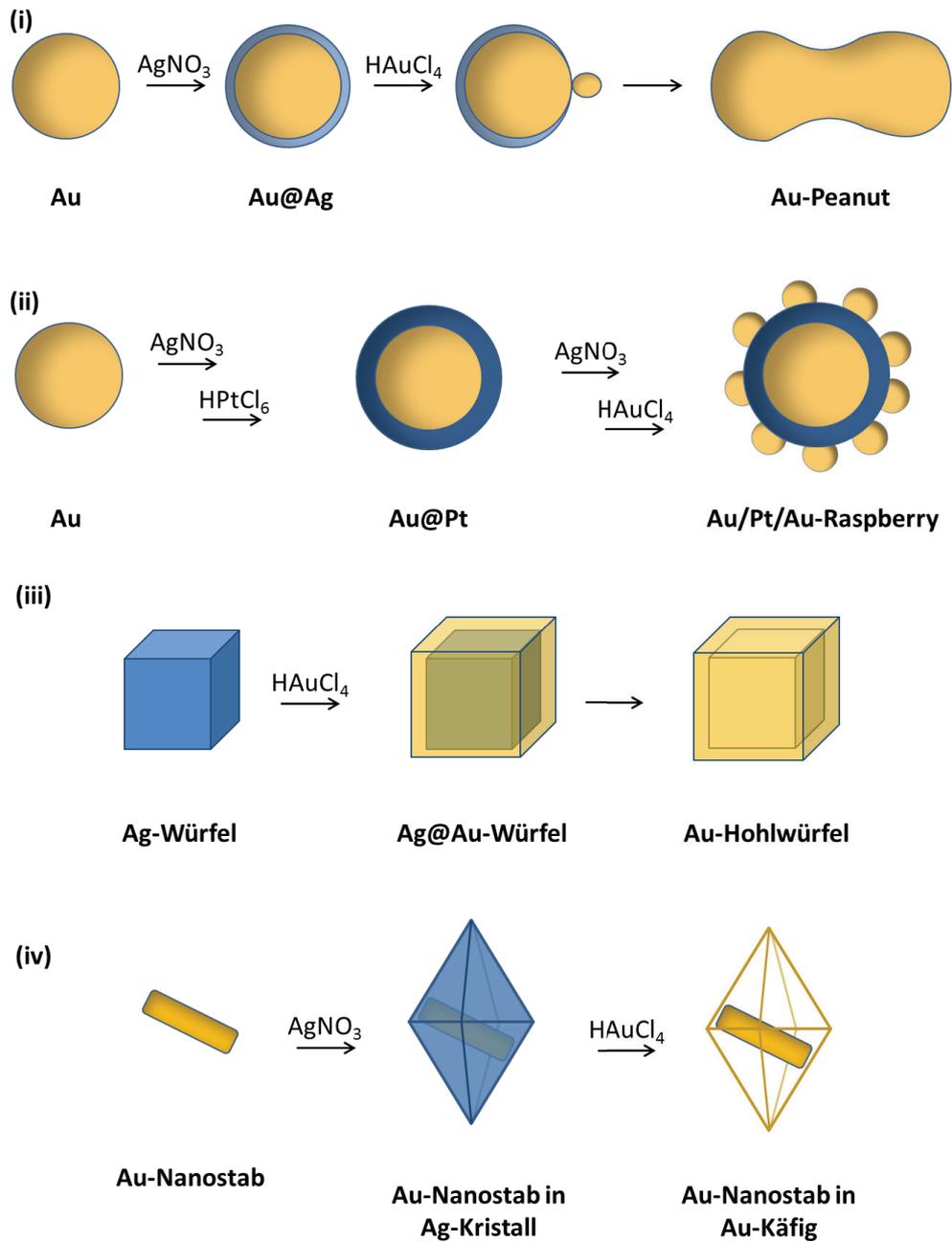


Abbildung 2.2: Beispiele für die Synthese mittels galvanischem Austausch: (i) Synthese von Gold-Nanopeanuts mit einem Austauschschritt, (ii) Synthese von Au/Pt/Au-Nanoraspberries mit zwei Austauschschritten, (iii) Synthese einer hohlen Nanostruktur und (iv) einer Käfigstruktur durch galvanischen Austausch. Die Syntheserouten (i) und (ii) stellen in dieser Arbeit verwendete Synthesestrategien dar.

2.1.3. Keimvermitteltes Wachstum

Die Herstellung metallischer Partikel in der Form platonischer Körper ermöglicht es, Nanostrukturen zu erhalten, an deren Oberfläche bestimmte Kristallfacetten des Metallgitters exponiert sind. Atome an unterschiedlichen Kristallfacetten eines katalytisch aktiven Metalles sind in der Lage, Reaktanden mehr oder weniger lose zu koordinieren und besitzen somit unterschiedliche katalytische Eigenschaften. Um Partikel dieser Formen zu erhalten, werden die Methoden des keimvermittelten Wachstums eingesetzt. Diese Synthesen bieten den Zugang zu unterschiedlichsten Formen wie Oktaedern,[77] Würfeln,[78] Bipyramiden,[79] konkaven Würfeln[80] und vielen weiteren Partikeln mit sehr individuellen optischen und chemischen Eigenschaften.[67] Die Synthesen dieser Art werden generell in zwei Stufen unternommen: Zunächst werden kleine Kristallisationskeime durch die Reduktion von Goldsäure mit Natriumborhydrid hergestellt. Diese Kristallisationskeime werden verdünnt in eine mehr oder weniger komplex zusammengesetzte Wachstumslösung injiziert. Gemein ist allen Synthesen dieser Methode die Verwendung einer hochkonzentrierten Lösung Hexadecyltrimethylammonium-Ionen, die zum einen als Micellenbildner fungieren und zum anderen in der Lage sind, Metallionen zu komplexieren. Das Wachstumsmedium enthält des Weiteren eine Metallvorstufe wie beispielsweise Gold- oder Platinsäure, Silbernitrat, Halogenidionen, Salzsäure und Ascorbinsäure.[81] Durch die Einstellung des pH-Wertes mittels Salzsäure wird erreicht, dass die eintretende Reduktion von Au(III) auf der Stufe von Au(I) zum Stillstand kommt. Die weitere Disproportionierung zu metallischem Au(0) setzt erst ein, wenn die Kristallisationskeime zur Wachstumslösung hinzugegeben werden.[81, 82] Die eingesetzten Halogenidionen bestimmen die Geschwindigkeit der Reaktion und die Silberionen dienen der selektiven Oberflächenpassivierung. Unterschiedliche Strukturen entstehen durch kinetisch[65] oder thermodynamisch[83] kontrollierte Reaktionsführung, sowie durch geeignete Wahl der Konzentrationsverhältnisse (Abbildung 2.3). Obwohl diese beiden Wege der Reaktionsführung mechanistisch sehr unterschiedlich erscheinen, liegen beiden die gleichen chemischen Prinzipien zu Grunde: Die Verfügbarkeit der Metallionen, das Reduktionspotential des Metallkomplexes und die Bindungsstärke der Adsorbate.[67]

Bei kinetischer Reaktionsführung kommt der Art und der Konzentration der Halogenidionen die tragende Rolle zu.[83] Das Reduktionspotential der Au(I)-halogenidkomplexe nimmt in der Reihe Cl^- , Br^- , I^- zu,[84] so dass die Au(I)-chloro Komplexe wesentlich leichter zu reduzieren sind als die entsprechenden Analoga der schwereren Halogenide. Dies führt in dieser Reihe zu einer verminderten Geschwindigkeit der Reduktion der Metallvorstufe. Zusätzlich verändert die Präsenz der unterschiedlichen Halogenidionen die Verfügbarkeit von Au(I) im Reaktionsmedium durch die unterschiedliche Löslichkeit der

Au(I)-halogenidkomplexe.[85] Die Löslichkeit nimmt ebenfalls zu den schwereren Halogeniden ab und verlangsamt so die Reduktion von Au(I) zu elementarem Gold. Im Zusammenspiel mit dem gewählten pH-Wert und der eingesetzten Menge an Reduktionsmittel wird so die Reaktionsgeschwindigkeit eingestellt.[83] Ein weiterer Punkt ist die Desorption der Halogenidionen von der Oberfläche der entstehenden Partikel.[86] Je weniger Oberfläche zur Verfügung steht, desto weniger wird die Reduktion von Au(I) zu elementarem Gold katalysiert. Die Bindungsstärke der Halogenidionen nimmt hierbei hin zu den schwereren Analoga zu, die freie verfügbare Oberfläche und damit die Reduktionsgeschwindigkeit ab.[83] Letztendlich entstehen so mit gering eingestellter Reaktionsgeschwindigkeit kinetisch kontrolliert Partikelformen mit niederenergetischen Kristallfacetten wie {111} abgeschlossene Oktaeder. Hingegen entstehen mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit Partikelformen mit weniger niederenergetischen Kristallfacetten wie {221} abgeschlossene Trisoktaeder.[83, 87]

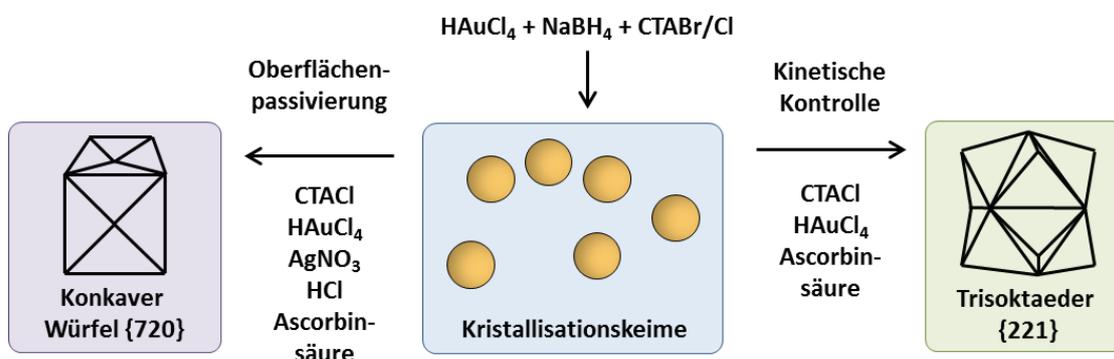


Abbildung 2.3: *Syntheseführung der keimvermittelten Partikelsynthese. Über zwei Routen, selektive Oberflächenpassivierung oder Kinetische Kontrolle, kann die Form der gewünschten Kristalle eingestellt werden.*

Eine andere Möglichkeit der Kontrolle der Partikelform stellt die selektive Oberflächenpassivierung durch die Unterpotentialabscheidung von Silber auf unterschiedlichen Kristallfacetten dar.[83] Die finale Partikelform ist hierbei von der Blockierung niederenergetischer Kristallfacetten durch Silber abhängig. Diese niederenergetischen Kristallfacetten sind so nicht mehr in der Lage, die Reduktion von Au(I) zu metallischem Au(0) zu katalysieren und das Kristallwachstum findet ausschließlich an höherenergetischen Kristallfacetten des Kristallisationskeims statt.[88] Das heißt je mehr Silber in der Synthese eingesetzt wird, desto mehr ist die finale Kristallform von Flächen mit hohen Kristallindizes dominiert. Natürlich wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch in diesem

Fall durch die im vorhergehenden Absatz besprochenen Effekte eingestellt. Ebenso beeinflusst die Art und Konzentration der Halogenidionen die Ionenverfügbarkeit des Silbers in der Reaktionslösung,[83] da die Löslichkeit der Silberhalogenide hin zu den schwereren Analoga abnimmt. Über Oberflächenpassivierung lassen sich zum Beispiel Partikelformen wie rhombische Dodekaeder mit $\{110\}$ Kristallflächen[89] oder konkave Würfel mit $\{720\}$ Kristallflächen herstellen.[80]

2.1.4. Partikelfunktionalisierung

In kolloidalen Lösungen sind metallische Nanopartikel von einer Monolage von geladenen Adsorbatmolekülen und deren Gegenionen umgeben.[90, 91] Durch diese dielektrische Schicht aus Ionen bildet sich das als ζ -Potential bezeichnete Oberflächenpotential der Partikel aus. Die metallischen Partikel werden so durch gegenseitige elektrische Abstoßung vor Aggregation bewahrt.[92] Die Art der Ionen oder Moleküle, die diese Monolage um den Metallpartikel ausbilden, kann entweder durch geeignete Additive bereits bei der Synthese der Partikel bestimmt werden[58, 93] oder die vorhandene Monolage wird nach der Synthese durch Moleküle ersetzt, die Funktionalitäten mit einer höheren Affinität zur Metalloberfläche als die bereits angebondenen Adsorbate besitzen.[94]

Die Funktionalisierung der Partikel direkt während der Synthese bietet den Vorteil, dass die gewünschten Moleküle unmittelbar auf den Partikel aufgebracht werden können (siehe Abbildung 2.4). So ist kein zusätzlicher Funktionalisierungs- und Aufarbeitungsschritt notwendig und es wird eine maximale Ausbeute an Produkt erhalten.[55, 59] Jedoch sind über diesen Ansatz nur recht einfache Partikelformen zugänglich. Da einerseits die engen Bedingungen, die zur Herstellung komplexerer Partikelformen eingehalten werden müssen, in der Regel durch zusätzliche Adsorbate in der Lösung empfindlich gestört werden und, zum anderen, im Fall der elaborierteren Synthesen die Adsorbatmoleküle zusätzliche Funktionen, wie beispielsweise die des Reduktionsmittels innehalten.[66, 68]

Eine Möglichkeit der Funktionalisierung von Goldnanopartikeln nach Synthese stellt der Phasentransfer dar (siehe Abbildung 2.4). Die Nanopartikel werden nach einem etablierten Protokoll in einem organischen Lösungsmittel wie zum Beispiel Toluol oder Chloroform hergestellt.[58] Der Ligand, der in einem Lösungsmittel anderer Polarität wie beispielsweise Wasser löslich ist, wird zugegeben. Er agiert als Phasentransferreagens und überführt die Nanopartikel in die wässrige Phase.[55] Zwar bieten sich hier durch die Trennung von Synthese und Funktionalisierung ebenfalls mehr Möglichkeiten der Formkontrolle als bei der direkten Funktionalisierung metallischer Nanopartikel, jedoch lassen sich nur sehr kleine Partikel in organischen Lösungsmitteln stabilisieren (< 10 nm).[59] Des Weiteren muss dafür Sorge getragen werden, dass der gewünschte

Ligand, die gegebenen Anforderungen an die Löslichkeit erfüllt.

Der Austausch der Monolage nach Synthese in wässriger Lösung, die sogenannte Konjugation, bietet die volle Kontrolle von Form und Größe der Partikel, setzt jedoch idealerweise ein geladenes oder stark polares Molekül zur Funktionalisierung voraus (siehe Abbildung 2.4).[94] Bei der Konjugation wird eine wässrige Nanopartikelösung mit dem Austauschreagens versetzt. Verfügt der gewünschte Ligand über funktionelle Gruppen, die eine höhere Affinität zur Metalloberfläche als die bereits vorhandenen Adsorbatmoleküle besitzen, wird der Ligand an die Oberfläche der Metallpartikel gebunden. Bei der Klasse der Citrat-stabilisierten Partikel lassen sich so leicht stickstoff- oder schwefelhaltige Gruppen nach der Synthese der Partikel auf der Oberfläche verankern.[9, 10] Diese Methode stellt sich jedoch als schwierig oder nicht anwendbar dar, wenn die Partikel bereits mit Molekülen einer hohen Affinität zum Metall bedeckt sind. Die Auswahl der zu konjugierenden Moleküle wird ebenso durch die notwendigen Funktionalitäten eingeschränkt.

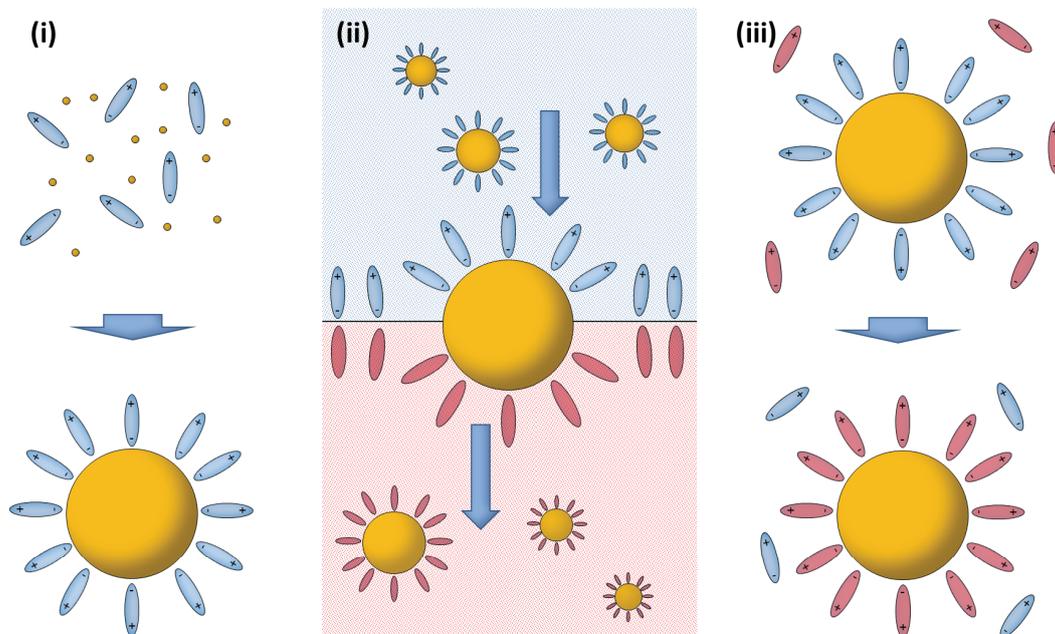


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Formen der Partikelfunktionalisierung: Bei der Direktsynthese (i) wird der gewünschte Ligand der Reaktionslösung der Partikel beigelegt. Im Falle des Phasentransfers (ii) wird der Partikel durch die neue Funktionalität in eine andere Phase überführt. Die Konjugation (iii) beschreibt den Austausch der Oberflächenschicht des Partikels durch Moleküle mit einer höheren Affinität zur Metalloberfläche.

2.2. Optische Eigenschaften metallischer Nanopartikel

Metallische Materialien sind in der Lage nach elektromagnetischer Anregung eine kohärente Oszillation der Leitungselektronen an der Oberfläche des Materials auszubilden. Dieser Effekt tritt bei Materialien auf, deren Realteil der Permittivität negativ und deren Imaginärteil der Permittivität klein und positiv ist.[95] Diese, als Oberflächenplasmon bezeichnete Oszillation kann als sich ausbreitende Welle im Falle makroskopischer Materialien auftreten. Diesen Effekt bezeichnet man als Oberflächenplasmonenresonanz (surface plasmon resonance - SPR). Betrachtet man die lokalisierte Oszillation von Oberflächenelektronen auf Strukturen, die wesentlich kleinere laterale Dimensionen als die Anregungswellenlänge aufweisen spricht man von lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanz (localized surface plasmon resonance - LSPR).[5] Eine schematische Darstellung dieses Effektes findet sich in Abbildung 2.5.² Im Falle metallischer Nanopartikel der Münzmetalle, aber auch anderer Materialien wie Aluminium, kann die LSPR durch sichtbares Licht angeregt werden.[2] Dieser Effekt ist nicht nur verantwortlich für die leuchtenden Farben die Lösungen dieser Nanopartikel aufweisen, er führt ebenso zu einem stark überhöhten elektromagnetischen Nahfeld um die Nanopartikel durch optischen Anregung, das zahlreiche photonische Anwendungen dieser Partikel ermöglicht.

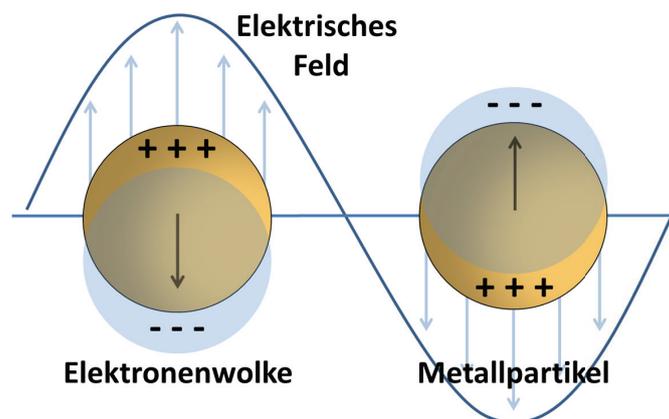


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des LSPR-Effektes in der Dipolapproximation.

Ein physikalischer Zugang zum Effekt der LSPR metallischer Nanostrukturen ergibt sich aus den Maxwell-Gleichungen: Betrachtet man angenähert einen sphärischen Partikel des Radius R , der mit z-polarisiertem Licht der Wellenlänge λ interagiert, wobei $R < 0.1\lambda$ sei, so dass die Amplitude des elektrischen Feldes um den Nanopartikel als

²Adaptiert nach [96].

konstant angenommen werden kann, lassen sich in dieser quasistatischen Näherung die Maxwell-Gleichungen für das vorliegende Problem lösen. Es ergibt sich folgender Ausdruck für das elektrische Feld um den Partikel:[96]

$$E_{out}(x, y, z) = E_0 \hat{z} - \alpha E_0 \left[\frac{z}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right] \quad (2.1)$$

Dabei ist E_0 das eintreffende elektromagnetische Feld, x , y und z sind die gewöhnlichen kartesischen Koordinaten und \hat{x} , \hat{y} und \hat{z} die entsprechenden Einheitsvektoren. Die Polarisierbarkeit des Metalles α kann dabei wie folgt ausgedrückt werden:[96]

$$\alpha = \left[\frac{\epsilon_{in}(\lambda) - \epsilon_{out}(\lambda)}{\epsilon_{in}(\lambda) + 2\epsilon_{out}(\lambda)} \right] R^3 \quad (2.2)$$

Dabei ist ϵ_{in} die wellenlängenabhängige Dielektrizitätskonstante des Metalles und ϵ_{out} die wellenlängenabhängige Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums. Es ist nun unmittelbar ersichtlich, dass eine maximale Verstärkung des elektromagnetischen Feldes um den Partikel erreicht wird, wenn sich der Zähler von Gleichung 2.2 Null nähert, daher $\epsilon_{in} \approx -2\epsilon_{out}$. Ebenso ist aus Gleichung 2.1 ersichtlich, dass die Feldverstärkung in z-Richtung mit r^{-3} abnimmt.[96] Die Stärke des erhöhten elektromagnetischen Feldes nimmt also mit größerem Abstand von Metallpartikel ab. Dieses lokale, überhöhte Feld hat etwa eine Ausdehnung von wenigen Nanometern um den Partikel und lässt sich für verschiedenste oberflächenverstärkte Spektroskopieformen, wie oberflächenverstärkte Fluoreszenz, oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie oder oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie nutzen.[97–99] Auf letzteres wird im Abschnitt 2.5 näher eingegangen werden.

Weiter lässt sich aus den Maxwell-Gleichungen ein Ausdruck für die Extinktion einer Partikellösung herleiten:[4]

$$E(\lambda) = \frac{24\pi^2 R^2 N_A \epsilon_m^3 / 2}{\lambda \ln(10)} \frac{\epsilon_i(\lambda)}{[\epsilon_r(\lambda) + \chi \epsilon_{out}(\lambda)]^2 + \epsilon_i(\lambda)^2} \quad (2.3)$$

Hierbei steht R für den Partikelradius, ϵ_i bzw. ϵ_r für den Imaginärteil bzw. den Realteil der dielektrischen Funktion des Materials des Nanopartikels und χ für den geometrischen Formfaktor.³ Die Manifestation der plasmonischen Absorbanz ist also abhängig von geometrischen Faktoren wie der Größe und der Form des Partikels. Ebenso wird die LSPR durch den Brechungsindex der Umgebung des Nanopartikels, d.h. dem umge-

³Der geometrische Formfaktor ist der Quotient des Volumens einer Kugel mit der Gleichen Fläche des Partikels und des Volumens des Partikels $L = V_k/V_p$. [100]

benden Lösungsmitteln und der Natur der Adsorbatmoleküle an der Partikeloberfläche beeinflusst. Eine weitere Rolle spielt die dielektrische Funktion des Metalles, d.h. in erster Linie das Material des Nanopartikels, aber ebenso dessen Ladungszustand.[101, 102] Der Einfluss der Größe und Geometrie, d.h. der Formfaktor des elektromagnetischen Modells, lässt sich bei Partikeln die stark von einer idealen Kugel oder Spheroid abweichen, mit hinreichender Genauigkeit nur mit numerischen Berechnungen bestimmen.[103]

Die Lage der Plasmonenbande ist sehr sensitiv gegenüber des Brechungsindexdurchganges an der Partikeloberfläche Δn , und somit vom Brechungsindex der adsorbierten Moleküle und der Dicke der Adsorbatschicht:[104]

$$\Delta\lambda_{max} = n\Delta n \left[1 - \exp\left(\frac{-2d_A}{l_d}\right) \right] \quad (2.4)$$

wobei d_A die Adsorbatschichtdicke und l_d Abklinglänge des äußeren elektromagnetischen Feldes sei. Wie bereits erwähnt, ist die Lage der LSPR-Bande abhängig von der dielektrischen Funktion des Metalles. Diese materialspezifische Funktion unterliegt allerdings einer Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte und lässt sich so durch elektrisches Auf- oder Entladen des Partikels verändern. Die Verschiebung der Plasmonenbande durch Elektronentransfer auf den Partikel lässt sich als

$$\Delta\lambda = \lambda_p \sqrt{\frac{\epsilon_\infty + ((1 - \chi)/\chi) \epsilon_m}{1 + \Delta N/N}} \quad (2.5)$$

quantifizieren.[105] wobei N die Elektronendichte sei.

Die Lage der LSPR-Bande, eine spektroskopisch leicht zugängliche Größe, ermöglicht also einen direkten Zugang zu Informationen hinsichtlich der Mikroumgebung[104] des Partikels sowie dessen Ladungszustand.[102] Auf Grund dieser Tatsachen ist LSPR-Sensing eine bereits weitverbreitete Technik in Biologie und Chemie.[4]

2.3. Metallische Nanopartikel als Sensibilisatoren für Photochemische Prozesse

Das Feld der Halbleiterphotokatalyse hat in den letzten Dekaden eine fruchtbare Entwicklung erfahren.[36, 47] Die Anwendungsfelder erstrecken sich dabei von der chemischen Synthese,[106, 107] der kostengünstigen Klärung von Abwässern,[35] über luft- und selbstreinigenden Zement,[108, 109] zur photokatalytischen Wasserspaltung[47, 48] und der photovoltaischen Energieerzeugung in DSSCs.[110, 111] Ein besonderer Fokus liegt hierbei auf dem Material Titandioxid, da es sich kostengünstig herstellen lässt, ungif-

tig und photostabil ist, sowie eine besonders effiziente photoinduzierte Ladungstrennung aufweist.[112, 113] Ein Nachteil von TiO_2 jedoch ist die relativ große Bandlücke von etwa 3.2 eV, wodurch sich eine Ladungstrennung lediglich durch Anregung mit Licht im ultravioletten Bandbereich erreichen lässt.[112] Daher ist es notwendig dieses Material mit Sensibilisatoren für sichtbares Licht zu versehen, um eine Ladungstrennung bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht zu erreichen. Ein bereits seit Jahrzehnten in DSSCs erprobter Ansatz hierfür, ist die Funktionalisierung mit Übergangsmetallfarbstoffen, die nicht nur zur Photosensibilisierung dienen, sondern auch einen effektiven Ladungstransfer auf den Halbleiter ermöglichen.[110, 114] Übergangsmetallkomplexe bieten sich für diese Anwendung an, da sie gewöhnlich in mehreren Oxidationsstufen auftreten können und daher intrinsisch photoschaltbar sind. Rutheniumkomplexe haben sich dabei als besonders effizient erwiesen. Zahllose Variationen wurden bereits erprobt und die Strukturen hinsichtlich der Extinktion und des photoinduzierten Ladungstransfers optimiert.[38, 39] Mittlerweile sind sogar einige Rutheniumkomplexe für die Anwendung in DSSCs kommerziell erhältlich.

Da auf dem Gebiet der Sensibilisierung mit Rutheniumfarbstoffen kaum noch Raum für Optimierungen vorhanden ist, hat sich ein relativ neuer und innovativer Ansatz zur Photosensibilisierung von TiO_2 entwickelt: Die Funktionalisierung mit plasmonisch aktiven Metallnanopartikeln.[49, 50] Mit diesen Nanostrukturen lassen sich molare Extinktionskoeffizienten von 10^7 - $10^9 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ im Falle von Gold- beziehungsweise 10^{10} - $10^{11} \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ im Falle von Silbernanopartikeln erreichen.[7, 8] Der Beitrag metallischer Nanopartikel zur photokatalytischen Aktivität des Halbleiter-Metallpartikel-Verbundes geht jedoch über eine bloße Erhöhung der Extinktion hinaus und ist weitaus komplexer als die Interaktion zwischen Titandioxid und einem angebondenen Übergangsmetallfarbstoff (Siehe Abbildung 2.6).[47] Betrachtet man in Näherung eine separate Anregung von Halbleiter und Metallpartikel lassen sich zwei unterschiedliche Beiträge zur Photochemie des Systems beschreiben. Wird der Halbleiter angeregt, also die Anregung erfolgt im UV-Bereich des Spektrums, so findet die Ladungstrennung hauptsächlich im Halbleiter statt. Der metallische Nanopartikel fungiert hierbei als Ladungsträgerfalle. Elektronen des Halbleiters überschreiten temporär die Schottky-Barriere zwischen Halbleiter und Metall, so dass die Rekombination des ladungsgetrennten Zustandes im Halbleiter verhindert wird. Dieser Prozess verlängert die Lebensdauer des Exzitons und führt somit zu einer effektiveren Ladungstrennung nach Photoanregung.[47, 48] Findet eine Anregung im sichtbaren Bereich des Spektrums statt, wird die LSPR des metallischen Partikels angeregt. Diese Anregung der Oberflächenelektronen des Metallpartikels führt dazu, dass für die Elektronen eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des metallischen

Partikels besteht. Diese sogenannten heißen Elektronen können in das Leitungsband des Halbleiters TiO_2 injiziert werden.[115] Weitere Effekte, die bei der Betrachtung des Beitrages metallischer Nanopartikel zum photokatalytischen Umsatz eines solchen Systems nicht vernachlässigt werden sollten, sind die Erweiterung der Oberflächenchemie durch die Präsenz der nanostrukturierten Metallpartikel.[70, 116] Moleküle sind in der Lage, lose an aktive Kristallfacetten des Metalles zu koordinieren. Diese Anbindung an die Metalloberfläche schwächt ihrerseits intramolekulare Bindungen. So kann für ein Molekül eine chemische Transformation energetisch günstiger werden, wenn es an eine Metalloberfläche gebunden ist. Ebenso leistet die lokale Erwärmung der Mikroumgebung des Metallpartikels nach Photoanregung, die durch Relaxation der plasmonischen Anregung stattfindet, einen Beitrag zum katalytischen Umsatz.[117]

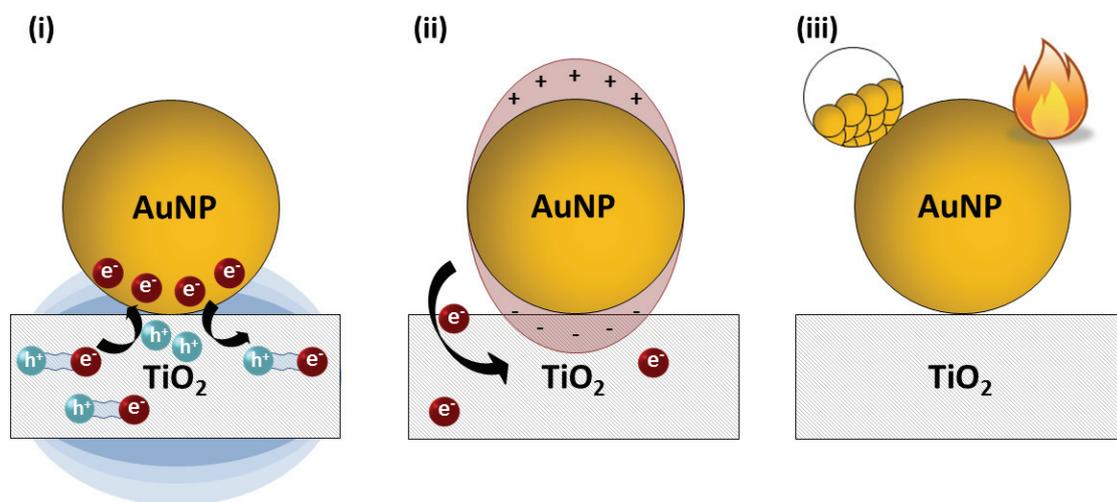


Abbildung 2.6: Beiträge metallischer Nanopartikel zur photokatalytischen Aktivität: (i) Metallischer Partikel als Ladungsträgerfalle; (ii) Injektion von heißen Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters; (iii) Oberflächenchemie und lokale Erhitzung.

2.4. Raman-Streuung

Der Raman-Effekt ist eine schwache Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie und beschreibt die inelastische Streuung an einem Molekül oder einem Kristallgitter.[118] Der Streuprozess findet bei der Raman-Streuung wie bei der Rayleigh-Streuung an einem virtuellem Niveau n statt, das als ein gemeinsames Niveau oder auch Wechselwirkungsniveau von Molekül und äußerem elektromagnetischem Feld betrachtet werden kann.[119] Die Streuung des Photons findet hierbei inelastisch statt, d.h. die

Energie des Photons wird verändert. Im Allgemeinen erfolgt der Streuprozess an einem Energieniveau des Moleküls oder Kristallgitters, welches ein Schwingungs- oder Rotationsniveau sein kann. Die Untersuchung der Rotations-Raman-Spektren eignet sich vor allem für die physikochemische Studie von Gasen, da dieser Effekt sehr temperatur- und umgebungsempfindlich ist, und findet breite Anwendung in der geophysikalischen Atmosphärenforschung.[120–122] Schwingungs-Raman-Spektren sind in der Regel sehr molekülspezifisch, eignen sich daher für die chemische Analyse und werden bei der Betrachtung größerer Moleküle und in der Biophysik angewandt.[123–125] Da in der vorliegenden Arbeit lediglich die Schwingungs-Raman-Spektroskopie verwendet wird, soll im folgenden von einer allgemeinen Betrachtung abgesehen und nur der Fall der Streuung an einem Schwingungsniveau diskutiert werden.

Je nachdem ob das gestreute Photon eine niedrigere oder eine höhere Energie als die Anregungswellenlänge besitzt, unterscheidet man zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung. Bei der Stokes-Raman-Streuung erfolgt der Streuprozess an einem niedrigeren Schwingungsniveau i und endet in einem höheren Schwingungsniveau f . Die Energie des gestreuten Photons ist daher um den Energieabstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand verringert und das gestreute Licht rotverschoben zur Anregungswellenlänge. Im Falle der Anti-Stokes-Raman-Streuung erfolgt der inelastische Streuprozess an einem höheren Schwingungszustand f und endet in einem niedrigeren Schwingungszustand i . Die Energie des gestreuten Photons wird also um den Energieabstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand erhöht und das gestreute Licht wird blauverschoben zur Anregungswellenlänge detektiert.[126] Da die Besetzung der Niveaus des Systems der thermodynamischen Boltzmann-Verteilung unterliegt, weist das Anti-Stokes-Raman-Signal eine geringere Intensität als das Stokes-Raman-Signal auf (siehe Abbildung 2.7).[126]

Spektral aufgelöst können aus dem Raman-Signal einer Probe Informationen über die spezifischen Raman-aktiven Schwingungsmoden eines Moleküls erhalten werden. Das Raman-Spektrum stellt daher einen spektralen Fingerabdruck des betrachteten Systems dar.[125] Bei genauer Analyse der Spektren, zum Beispiel durch Vergleich der relativen Intensitäten einzelner Banden, können weitere Informationen über den physikalischen Zustand des untersuchten Systems erlangt werden.[125] Beispielsweise lassen sich in künstlichen Lichtsammelheiten mit Methoden der Raman-Spektroskopie, unterstützt durch quantenmechanische Berechnungen, Ladungszustände lokalisieren.[127, 128] Im Falle der Untersuchung artifizierlicher Reaktionszentren zusammengesetzt aus metallischen Nanopartikeln und chromophoren Molekülen ist die Raman-Spektroskopie, auf Grund unterschiedlicher Signalverstärkungsmechanismen, die Methode der Wahl:[62] Unter Be-

rücksichtigung der Natur der einzelnen Verstärkungsmechanismen, können durch den Vergleich von Raman-Spektren, aufgenommen in unterschiedlichen Verstärkungsmodi, Informationen hinsichtlich des Zusammenwirkens von Metall und Molekül erhalten werden. Im Folgenden sollen daher eingehend die physikalischen Grundlagen der unterschiedlichen, in dieser Arbeit angewandten, Verstärkungsmechanismen der Raman-Streuung besprochen werden.

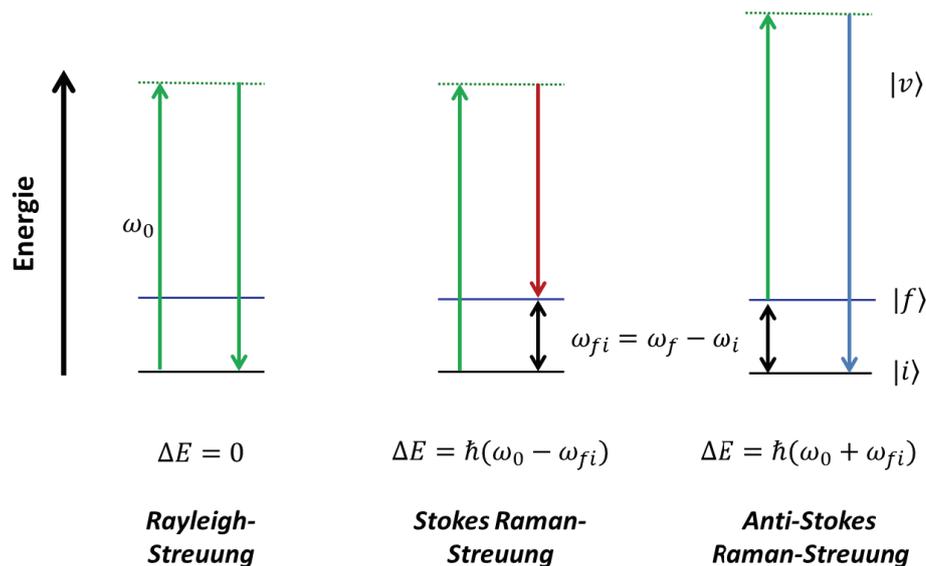


Abbildung 2.7: Darstellung von Rayleigh-, Stokes-Raman-, und Anti-Stokes-Raman-Streuung im Photonenbild.

2.5. Verstärkte Raman-Streuung

Die Raman-Streuung ist generell ein sehr schwacher Effekt. Der Streuquerschnitt ist etwa neun Größenordnungen kleiner, als der der Fluoreszenz. Es existieren jedoch zahlreiche Möglichkeiten, die Intensität des intrinsisch schwachen Raman-Signals zu verstärken. Bereits aus dem formellen Zusammenhang, der die Intensität des Stokes-Raman-Signals in der klassischen Betrachtung beschreibt, lassen sich einige dieser Möglichkeiten ableiten:[129, 130]

$$I_{Stokes} \sim \left| \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q=0}^2 (\omega_0 - \omega_{if})^4 I_0 \quad (2.6)$$

Hierbei ist ω_0 die Frequenz des eingestrahnten Felds, ω_{if} die Schwingungsfrequenz der betrachteten Molekülschwingung, α die Übergangspolarisierbarkeit und I_0 die Intensität des eingestrahnten elektromagnetischen Felds. Die wohl einfachste, unmittelbar ersichtli-

che Möglichkeit der Signalverstärkung ist die Erhöhung der Intensität des eingestrahnten Laserlichts. Dieser Weg wird jedoch zum einen durch die Verfügbarkeit der benötigten Laserleistung und zum anderen, häufig das erheblichere Problem, die Stabilität der Probe limitiert.[131] Ebenso unmittelbar ersichtlich ist der Gewinn an Signalintensität bei Änderung der Anregungsfrequenz, welche sogar mit der vierten Potenz in den Ausdruck für die Intensität des Stokes-Signals eingeht.[125] Es ist also möglich, durch Verschieben der Anregungswellenlänge in den blauen bzw. ultravioletten Spektralbereich eine recht hohe Signalstärke zu erhalten. Dies ist jedoch ebenfalls limitiert durch die Stabilität des untersuchten Analyten. In diesem Spektralbereich werden häufig elektronische Übergänge des Moleküls angeregt, die zu photochemischen Reaktionen durch Radikalbildung oder Photolyse der untersuchten Substanz führen können.[129]

Ein weiterer Faktor, der nicht unmittelbar ersichtlich sein mag, ist die Verstärkung des Raman-Signals durch die Wahl der Anregungswellenlänge in Resonanz mit einem elektronischen Übergang. Geht man von einer klassischen elektromagnetischen Betrachtung des Raman-Effektes über zu einer quantenmechanischen Betrachtung, wird folgender Zusammenhang für den Raman-Streuquerschnitt erhalten:[132]

$$\sigma_{if} = \frac{\omega_0 \omega_{if}^3}{18\pi \epsilon_0^2 c^4} \sum_{\sigma, \rho} [(\alpha_{\rho\sigma})_{if}]^2 \quad (2.7)$$

Wobei $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$ den Raman-Polarisierbarkeitstensor für einen Übergang vom Anfangsniveau i in den Endzustand f darstellt. Ein genereller Ausdruck für diesen Polarisierbarkeitstensor des Raman-Streuprozesses lässt sich aus der Kramers-Heisenberg-Dirac-Theorie herleiten:[130, 132]

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{if} = \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq f, i} \frac{\langle f | \hat{\mu}_\rho | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_\sigma | i \rangle}{\omega_0 + \omega_{nf} + i\Gamma_n} - \frac{\langle f | \hat{\mu}_\sigma | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_\rho | i \rangle}{\omega_0 - \omega_{ni} - i\Gamma_n} \quad (2.8)$$

Die Dipolmatrixelement-Zähler beschreiben die Dipolübergänge von einem Anfangsniveau i in ein Niveau des elektronisch angeregten Zustandes n mit dem Übergangsdipolmoment μ_ρ , sowie den Übergang aus dem angeregten Zustand in einen finalen Zustand f mit dem Übergangsdipolmoment μ_σ . In den Nennern in Gleichung 2.8 entspricht ω_0 der eingestrahnten Frequenz und ω_{nf} dem energetischen Abstand der Niveaus n und f . Bei Γ_n handelt es sich um einen Dämpfungsterm, der die homogene Linienverbreiterung beschreibt.[130] Im Falle der Anregung der Raman-Streuung in Resonanz mit einem elektronischen Niveau des Moleküls, ist es ausreichend, den zweiten Term des Polarisierbarkeitstensors, den Resonanzterm, zu betrachten. Es ist ersichtlich, dass der Nenner

dieses Terms

$$\omega_0 - \omega_{nf} - i\Gamma_n \quad (2.9)$$

sehr klein wird, wenn die Anregungsfrequenz ω_0 nahe des energetischen Abstands zweier elektronischer Niveaus des Moleküls ω_{nf} liegt. Da die Anregungswellenlänge nicht in den Zähler eingeht, dieser also konstant bleibt, wird somit die Übergangspolarisierbarkeit sehr groß.[130, 132] Somit steigt ebenso die Übergangswahrscheinlichkeit und der Streuquerschnitt des Raman-Signals. Bei Wahl einer geeigneten Anregungswellenlänge in energetischer Nähe eines elektronischen Übergangs des Moleküls, kann also die Signalintensität der Raman-Streuung verstärkt werden. Im Falle dieser resonanten Raman-Streuung werden selektiv Moden verstärkt, die mit dem entsprechenden angeregten elektronischen Übergang des Moleküls verknüpft sind. Die Intensität des Resonanz-Raman-Signals ist dabei um so größer, je größer die Verschiebung der Normalkoordinaten des Moleküls im angeregten Zustand verglichen zum Grundzustand ist. Die Technik der Resonanz-Raman-Spektroskopie eignet sich besonders gut zur Untersuchung von Farbstoffen, da diese über elektronische Übergänge im sichtbaren Spektralbereich mit besonders großen Oszillatorstärken verfügen. Bei Anregung eines elektronischen Übergangs kann jedoch ebenfalls Lumineszenz auftreten, die das Raman-Streulicht auf Grund ihrer wesentlich höheren Intensität überlagern kann.[133]

Bringt man den Analyt in die Nähe einer nanostrukturierten Münzmetalloberfläche lässt sich ebenfalls eine Verstärkung des Raman-Signals beobachten. Dieser Effekt wird als oberflächenverstärkte Raman-Streuung (Surface enhanced Raman scattering - SERS) bezeichnet.[61] Trotz mannigfaltiger Anwendungen fehlt es bis heute teilweise an einer detaillierten und generalisierten theoretischen Betrachtung des SERS-Effektes. Es ist jedoch allgemein akzeptiert, dass die Verstärkung des Raman-Signals durch den Oberflächenverstärkungsmechanismus auf zwei generelle Effekte zurückzuführen ist: Die elektromagnetische Verstärkung, durch das überhöhte elektromagnetische Nahfeld in der Nähe plasmonischer Nanostrukturen (vgl. Abschnitt 2.2), und die chemische Verstärkung, durch Anbindung des Analyten an das Metall, die zur Entstehung neuer elektronischer Resonanzen führt.[61] Die Verstärkung des Raman-Signals durch diese beiden Teileffekte verhält sich multiplikativ, so dass insgesamt eine Verstärkung der Intensität des Raman-Signals um einen Faktor von etwa 10^9 möglich ist.[134] Ein Aspekt der SERS-Spektroskopie der zur Zeit noch kontrovers diskutiert wird, ist beispielsweise der Ursprung des generell beobachteten Untergrunds des SERS-Spektrums.[135, 136]

Eine unmittelbare Folge des elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus sind die Oberflächenauswahlregeln, denen das SERS-Signal auf Grund der z-Polarisierung der

LSPR unterliegt. Der effektive Polarisierbarkeitstensor eines adsorbierten Moleküls auf einer plasmonisch aktiven Metalloberfläche lässt sich wie folgt ausdrücken:[137, 138]

$$\alpha_{eff} = \frac{9}{[\epsilon(\omega_0) + 2][\epsilon(\omega_p) + 2]} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \epsilon(\omega_p) \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \epsilon(\omega_p) \alpha_{yz} \\ \epsilon(\omega_0) \alpha_{zx} & \epsilon(\omega_0) \alpha_{zy} & \epsilon(\omega_0) \epsilon(\omega_p) \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Die Größen ω_0 und ω_p bezeichnen die Frequenz des eingestrahlten Laserlichts und der LSPR. Es werden also nur die Raman-Signale von Schwingungsmoden verstärkt, die einen Polarisierbarkeitsanteil in z-Richtung, also senkrecht zur Oberfläche des Partikels besitzen. Das SERS-Spektrum eines Moleküls unterscheidet sich daher in der Regel vom Raman-Spektrum des Moleküls hinsichtlich der relativen Intensitätsverhältnisse einzelner Banden zueinander.[137] Aus einem Vergleich der Intensitätsverhältnisse der SERS-Banden eines Analyten und der Zuordnung der einzelnen Banden zu den entsprechenden molekularen Schwingungen, lässt sich also die Bindungsgeometrie des Moleküls relativ zur Metalloberfläche deduzieren. Ein weiterer Effekt, der Einfluss auf die Gestalt des SERS-Spektrums hat, ist die sekundäre elektromagnetische Verstärkung: Die Intensität der gestreuten Photonen ist abhängig von der Intensität der Plasmonenbande an der jeweiligen Position der Raman-Bande im Spektrum (siehe Abbildung 2.8).[139] Daher weisen Raman-Banden, die an einer Position im SERS-Spektrum auftreten, bei der gleichzeitig die Intensität der Plasmonenbande hoch ist, in der Regel eine höhere Intensität auf. Währenddessen werden Banden, deren spektrale Position mit niedrigerer Plasmonenintensität einhergeht, in der Regel auch mit niedrigerer Signalintensität im SERS-Spektrum detektiert. Daher ist dem SERS-Spektrum im Allgemeinen das Extinktionsspektrum der zu Grunde liegenden Nanostruktur aufgeprägt. Dieser Effekt wird als sekundäre elektromagnetische Verstärkung bezeichnet.[138] Bei Wechsel der Anregungswellenlänge des SERS-Spektrums im Bereich der LSPR-Bande ändern sich also die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden zueinander. Wie in Abbildung 2.8 dargestellt folgt der Verlauf der SERS-Intensitäten dem Verlauf der LSPR-Bande der Nanostruktur.

Der als chemisch bezeichnete Part der SERS-Verstärkung beruht auf einer elektronischen Interaktion vom Metall und adsorbierten Molekül. Durch die Anbindung des Analyten an das Metall entstehen neue elektronische Resonanzen, die mit einer entsprechenden Laserwellenlänge angeregt werden können. Dieser Part des SERS-Verstärkungsmechanismus beruht auf ähnlichen physikalischen Grundlagen wie die Resonanz-Raman-Streuung.[140] Im Gegensatz zu letzterer müssen hierbei jedoch Molekül-Metall- und Metall-Molekül-Übergänge berücksichtigt werden.

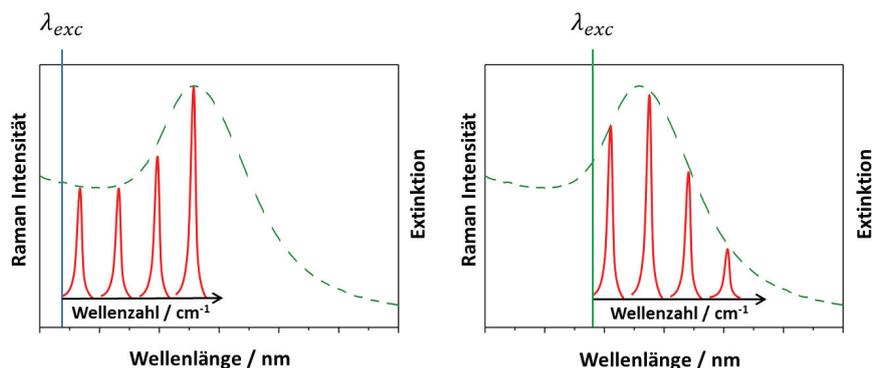


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Auswirkung des sekundären elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus auf das Verstärkungsprofil des SERS-Spektrums: Die Intensität der Raman-Banden (rote Linie) folgt dem Profil der LSPR-Bande (unterbrochene, grüne Linie).

Ein besonderer Fall tritt auf, wenn der Oberflächenverstärkungsmechanismus und die Resonanz-Raman-Verstärkung zusammentreffen. Daher wenn ein Molekül in der Nähe einer plasmonisch aktiven Metallnanostruktur in Resonanz mit einem elektronischen Übergang des Moleküls angeregt wird. Hier spricht man von einem resonanten SERS- oder SERRS-Prozess.[141] Die beiden Verstärkungsmechanismen treten dabei nicht getrennt nebeneinander auf, sondern der elektronische Ladungstransfer des Resonanz-Raman-Prozesses koppelt mit dem Ladungstransfertermen des SERS-Prozesses.[142, 143] Dieser Effekt umfasst also die Ladungstransfermischung sowohl der Metall-Molekül und Molekül-Metall Übergänge des chemischen Parts der SERS-Verstärkung, als auch die molekülzentrierten elektronischen Übergänge des Analyten. Daher wird hier eine umfassende theoretische Analyse der involvierten Prozesse nahezu unmöglich und lässt sich angenähert nur für sehr kleine Moleküle wie beispielsweise Ethen erfassen.[140]

Die physikalischen Grundlagen der Resonanz-Raman-Spektroskopie und der SERS-Spektroskopie verdeutlichen die Eignung dieser Methoden für die Untersuchung von artifiziellen Reaktionszentren, zusammengesetzt aus metallischen Nanopartikeln und chromophoren Molekülen. Die Anregungswellenlänge kann bei der Untersuchung der chromophoren Moleküle allein innerhalb oder außerhalb der elektronischen Resonanz gewählt werden. Auf diese Weise lassen sich grundlegende Erkenntnisse über die elektronische Struktur und die Wechselwirkungen innerhalb künstlichen Lichtsammelheiten erhalten.

3. Ergebnisse

3.1. Elektronische Interaktion von Rutheniumfarbstoffen und metallischen Nanopartikeln

Im folgenden Abschnitt soll die Funktionalisierung metallischer Nanopartikel mit verschiedenen Rutheniumfarbstoffen und die optische Charakterisierung dieser neuartigen Nanopartikel-Metallkomplex-Konjugate besprochen werden. Bereits die recht einfach anzuwendende Methode der UV/Vis-Spektroskopie erlaubt den Nachweis der erfolgreichen Anbindung der Rutheniumfarbstoffe an die Metallpartikel, da die Lage der LSPR-Bande im Spektrum sehr sensitiv hinsichtlich der Änderung des Oberflächenbrechungsindex der Partikel ist. Weitere Einsichten bezüglich der Struktur und der elektronischen Interaktion der Rutheniumfarbstoffe mit den Nanopartikeln lassen sich mit verschiedenen Methoden der Raman-Spektroskopie gewinnen. Hierzu sollen nicht-resonante, resonante und oberflächenverstärkte Raman-Spektren der verwendeten Rutheniumkomplexe eingehend verglichen und die beobachteten Unterschiede diskutiert werden. Weiter sollen, unterstützt von quantenmechanischen Berechnungen, die Raman-Banden den jeweiligen Molekülschwingungen zugeordnet werden. So lässt sich unter Berücksichtigung der Oberflächenauswahlregeln des SERS-Effektes, die Bindungsgeometrie der Rutheniumkomplexe auf der Metalloberfläche bestimmen.

Um einen breiten Probenbereich abzudecken und die gewonnenen Erkenntnisse zu untermauern, wurden drei verschiedene Rutheniumfarbstoffe mit drei verschiedenen metallischen Nanostrukturen kombiniert. Dabei fanden die Rutheniumfarbstoffe N719, N749 und Z907 Verwendung (siehe Abbildung 3.1), die bereits als Photosensibilisatoren in Farbstoffsolarzellen eingesetzt werden. Diesen drei Komplexen ist strukturell gemein, dass sie nicht nur über Carboxylgruppen verfügen, die eine Anbindung an TiO_2 ermöglichen, wie es bei der Anwendung in DSSCs der Fall ist, sondern auch Isothiocyanat-Liganden mit einem exponierten Schwefelatom besitzen. Durch diese Funktionalität wird es ermöglicht, die Rutheniumkomplexe an Metalloberflächen zu verankern. Als metallische Nanostrukturen wurden Goldkugeln, Au-Nanopeanuts und Au/Pt/Au-Nanorasberries gewählt (siehe Abbildung 3.2). Diese Auswahl begründet sich zum einen durch die gleiche molekulare Einzelschicht aus DCA- und Citrat-Ionen auf der Oberfläche der verschiedenen Nanostrukturen, die eine ähnliche Funktionalisierbarkeit ermöglicht. Zum anderen weisen die verschiedenen Nanopartikel Extinktionsspektren im sichtbaren Spektralbereich auf, die sich merklich unterscheiden. So besitzen die sphärischen Goldpartikel ein Maximum der LSPR-Bande bei 524 nm, während die die Au-Peanuts zwei Banden im Extinktionsspektrum aufweisen. Eine LSPR-Bande, die durch das lokalisierte Plasmon

entlang der kurzen Achse der Nanopeanuts verursacht wird, tritt bei 528 nm auf und eine weitere Bande, die durch die Plasmonenoszillation entlang der langen Achse der Partikel verursacht wird, die ihr Maximum bei 655 nm besitzt. Die Au/Pt/Au-Nanoraspberry-Partikel besitzen eine LSPR-Bande mit einem Maximum bei 543 nm die sich sehr weit in den roten Spektralbereich erstreckt. Hierfür ist die Kopplung der Plasmonenresonanzen der kleinen Gold-Kugeln auf der Oberfläche der Partikel verantwortlich. So decken die verwendeten Nanopartikel einen sehr breiten Bereich verschiedenster plasmonischer Eigenschaften ab (siehe Abbildung 3.2).

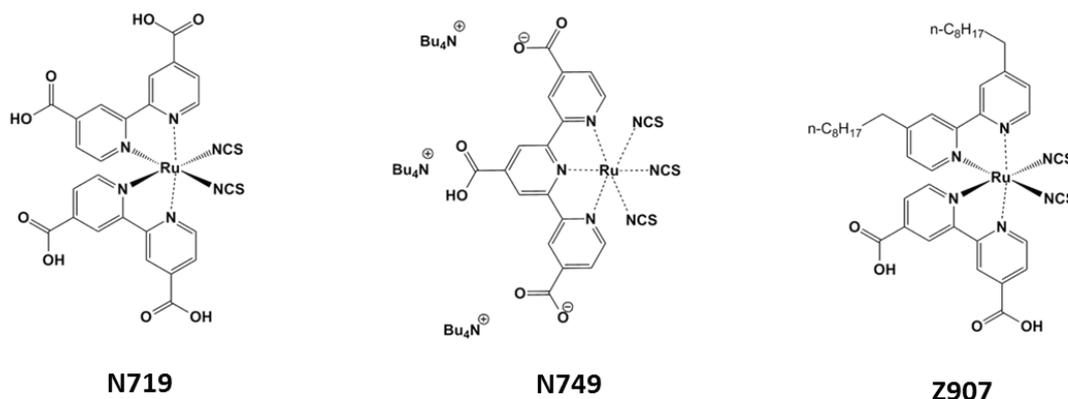


Abbildung 3.1: *Strukturformeln der verwendeten Rutheniumkomplexe.*

Die Synthese der Metallpartikel erfolgt dabei nach etablierten Methoden und ist im Detail im Abschnitt 2.1 besprochen. Im Fall der sphärischen Goldnanopartikel wird die Turkevich-Frens-Synthese angewandt, bei der Goldsäure durch Natriumcitrat zu elementarem Gold reduziert wird (vgl. Abschnitt 2.1.1). Die Darstellung der Au-Nanopeanuts und der Au/Pt/Au-Raspberries wird durch eine Synthese mit galvanischem Austausch erreicht. Dabei wird die gewünschte Nanostruktur in mehreren Schritten durch den Austausch von Silber auf der Partikeloberfläche durch ein anderes Metall erhalten (vgl. Abschnitt 2.1.2). Eine detaillierte Beschreibung der Synthesen der verwendeten Nanopartikel findet sich in Abschnitt 5.2.

Wie schon in früheren Arbeiten beobachtet, kann die Funktionalisierung von sphärischen Goldnanopartikeln mit den Rutheniumfarbstoffen N719, N749 und Z907 durch eine einfache Konjugationsreaktion erfolgen.[62] Dabei wird die vorhandene molekulare Monolage aus DCA- und Citrat-Ionen, die über Sauerstoffatome an die Metalloberfläche binden, durch die Rutheniumfarbstoffe ersetzt. Triebkraft dieses Austauschs ist die höhere Affinität der freien Schwefelatome der Isothiocyanat-Liganden der Metallkomplexe ge-

genüber der bereits am Metallpartikel haftenden Monolage.⁴ Das Protokoll zur Funktionalisierung der sphärischen Goldpartikel lässt sich auf die verwendeten Au-Nanopeanuts und Au/Pt/Au-Nanoraspberries übertragen, da diese von der gleichen Monolage aus DCA- und Citrationen umgeben sind. Eine detaillierte Ausführung des Konjugationsprotokolls findet sich in Abschnitt 5.2.10. Die Erweiterung des Probenbereiches auf drei verschiedene Nanostrukturen macht die Generalisierung der gewonnenen Erkenntnisse möglich, da ausgeschlossen werden kann, dass es sich um spezifische Eigenschaften der Konjugate der untersuchten Rutheniumfarbstoffe mit sphärischen Goldnanopartikeln handelt.

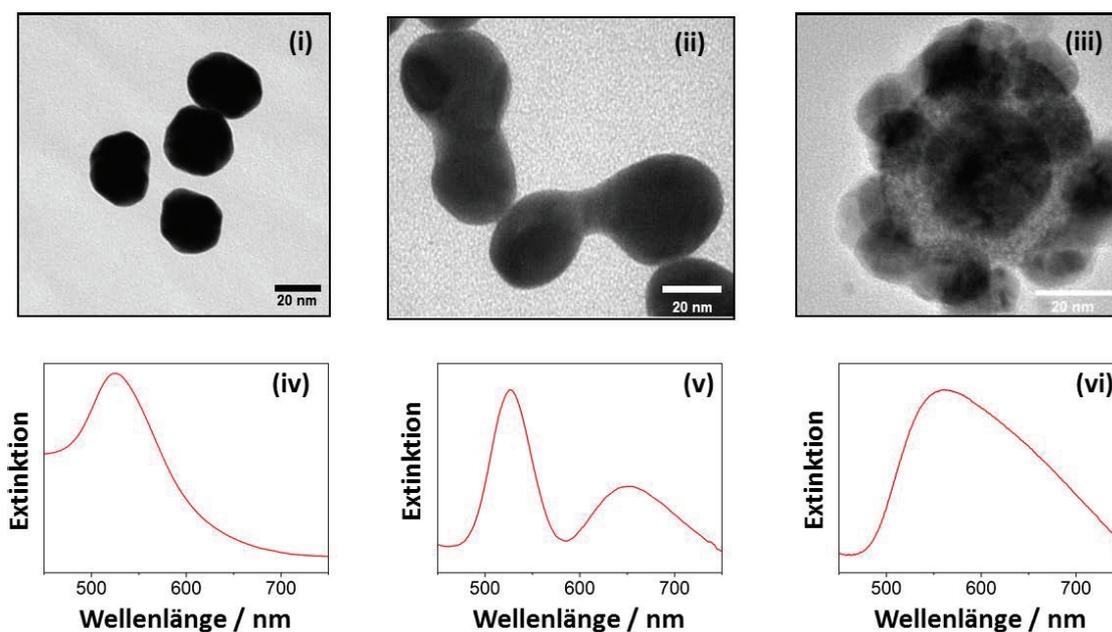


Abbildung 3.2: TEM-Aufnahmen und Extinktionsspektren der verwendeten Metallpartikel: (i) und (iv) Goldkugeln, (ii) und (v) Au-Nanopeanuts, (iii) und (vi) Au/Pt/Au-Nanoraspberries.

3.1.1. Nachweis der Anbindung und Bindungsmodus

Die Funktionalisierung metallischer Nanopartikel kann am effizientesten durch den Austausch der intrinsisch vorhandenen molekularen Monolage um den Nanopartikel erreicht werden (vgl. Abschnitt 2.1.4). Hierbei macht man sich das Affinitätsgefälle unterschiedlicher Elemente zur Metalloberfläche zu Nutze. Die gewählten Rutheniumfarbstoffe N719,

⁴Die Bindungsenergie einer Gold-Schwefel-Bindung bewegt sich im Bereich von ~ 45 kcal/mol während die Gold-Sauerstoff-Bindung eine Bindungsenergie besitzt, die sich im Bereich von ~ 10 kcal/mol bewegt.[144]

N749 und Z907 besitzen eine Funktionalität mit einem freien Schwefelatom, das eine sehr hohe Bindungsaffinität zu Metallen wie Gold aufweist.[144] Eine Funktionalisierung von, mit einer Citrat-basierten Synthese hergestellten, Partikeln, deren molekulare Monolage lediglich locker durch Sauerstoffatome an der Oberfläche der Partikel koordiniert ist, wird daher bereits unter milden Bedingungen möglich (siehe Abschnitt 5.2.10). Durch den Austausch der molekularen Monolage um den Partikel wird der Oberflächenbrechungsindex der Nanopartikel verändert. Da die Lage der LSPR-Bande äußerst empfindlich gegenüber einer solchen Veränderung ist, kann dieser Austausch der Mikroumgebung des Partikels bereits in den Extinktionsspektren der Nanopartikellösungen festgestellt werden.[4, 104] Generell wird bei der Funktionalisierung von Goldnanopartikeln mit den verwendeten Rutheniumfarbstoffen eine Rotverschiebung der LSPR-Bande festgestellt, die sich in einer Größenordnung von 10 nm bewegt, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Die genaue Quantifizierung der Rotverschiebung für die einzelnen Partikel ist nicht in einem zufriedenstellendem Maße möglich. Zum einen sind, trotz größter Sorgfalt, Schwankungen der Extinktionsspektren einzelner Partikelchargen nicht auszuschließen, da es sich bei der Partikelsynthese um einen sehr empfindlichen Kristallisationsprozess handelt. Zum anderen sind die Partikel in der Lage, sich an den Glasfenstern der Küvette abzulagern, was zu einer Rotverschiebung der LSPR-Bande im Spektrum führt. Die Rotverschiebung der LSPR-Bande ist jedoch eine generelle Beobachtung und kann bei allen untersuchten Konjugaten festgestellt werden (siehe Abbildung 3.13).

Die erfolgreiche Funktionalisierung der Metallpartikel mit Rutheniumfarbstoffen lässt sich des Weiteren durch Vergleich der Raman-Spektren, aufgenommen in verschiedenen Verstärkungsmodi, nachweisen. In Abbildung 3.4 ist exemplarisch das Resonanz-Raman-Spektrum, das SERRS-Spektrum auf Au-Nanopartikeln und das FT-Raman-Spektrum des Rutheniumkomplexes N719 dargestellt. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass sich das Resonanz-Raman-Spektrum und das SERRS-Spektrum in einem Bereich unterhalb von 1800 cm^{-1} sehr ähneln. Die Raman-Banden in diesem Bereich können allesamt den molekularen Schwingungen der Bipyridin-Liganden zugeordnet werden. Beide Spektren unterscheiden sich zu dem in diesem Bereich stark vom FT-Raman-Spektrum des Metallkomplexes. Diese Ähnlichkeit von Resonanz-Raman- und SERRS-Spektrum zeigt bereits, dass die elektronische Struktur der Bipyridin-Koordinationssphäre von N719 nicht durch die Anbindung an die Goldpartikel gestört wird. Bei genauerer Betrachtung des Bereiches der Schwingungen der Bipyridin-Liganden des Komplexes N719 im SERRS- und Resonanz-Raman-Spektrum, sind, trotz der Ähnlichkeit der beiden Spektren, Schwankungen in den relativen Bandenintensitäten festzustellen. Aus diesen Änderungen der relativen Intensitätsverhältnisse der Raman-Banden kann die Orientierung des Metall-

komplexes relativ zur Partikeloberfläche identifiziert werden. Eine genaue Betrachtung dieser Beobachtungen soll später durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.1.2).

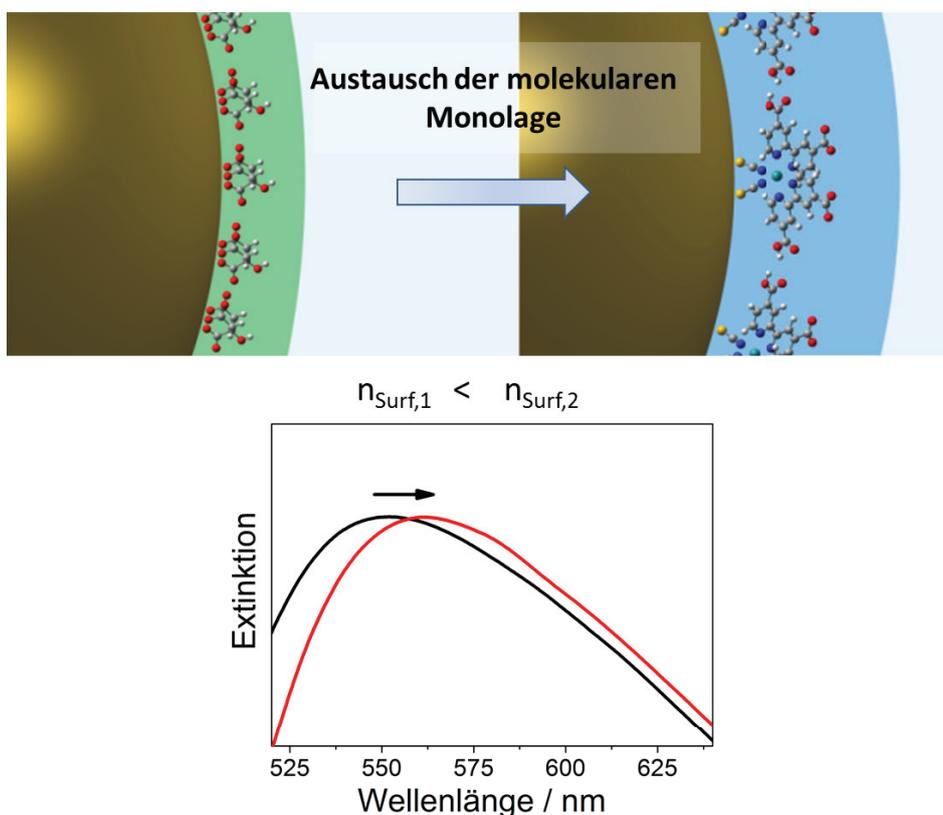


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Austausches der Monolage um einen metallischen Nanopartikel und Rotverschiebung im Extinktionsspektrum (Ausschnitt) von Nanoraspberries nach Funktionalisierung mit dem Farbstoff N749.

Eine weitere signifikante Bande ist in den Spektren des Rutheniumkomplexes auszumachen: Die Streckschwingung der Isothiocyanat-Gruppen bei 2149 cm^{-1} . Unmittelbar fällt auf, dass diese Bande nicht im Resonanz-Raman-Spektrum detektiert werden kann, obwohl sie im FT-Raman- und im SERRS-Spektrum des Metallkomplexes N719 deutlich ausgeprägt ist. Des Weiteren ist auszumachen, dass diese Bande im SERRS-Spektrum im Vergleich zum FT-Raman-Spektrum um etwa 50 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die Anregungswellenlängen liegen für die Resonanz-Raman-Experimente mit 514 nm in der Absorption der MLCT-Bande des Rutheniumfarbstoffs und für die FT-Raman Untersuchungen mit 1064 nm außerhalb der Absorbanz der Rutheniumfarbstoffe.

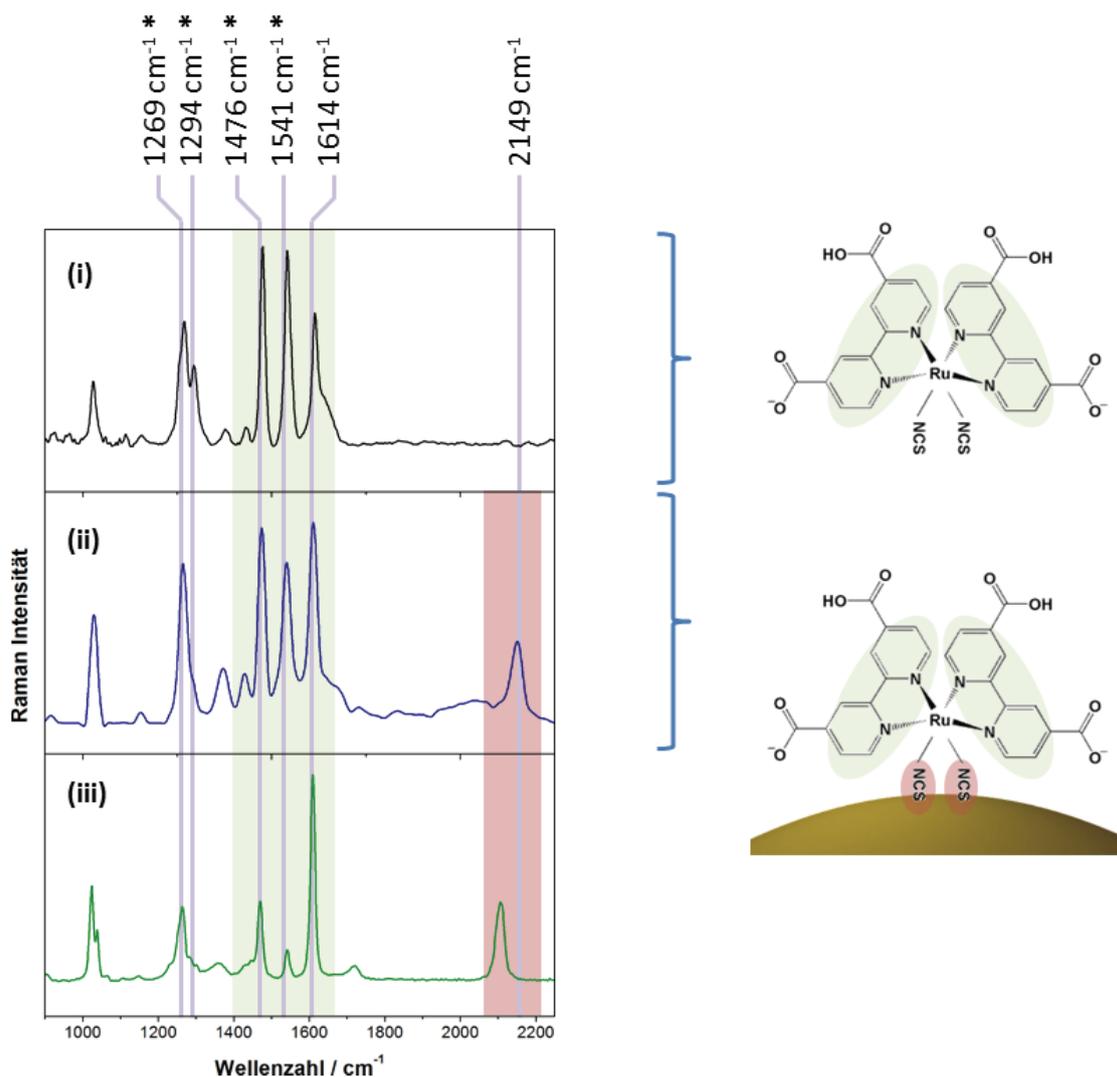


Abbildung 3.4: Vergleich der Raman-Spektren von N719: (i) Resonanz-Raman-Spektrum ($\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$), (ii) SERRS-Spektrum auf Au-Nanopartikeln ($\lambda_{exc} = 568 \text{ nm}$) und (iii) FT-Raman-Spektrum ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$). Markante Banden der Bipyridin-Liganden sind grün hervorgehoben, die der Isothiocyanat-Gruppen rot. Banden deren Vertauschung der Intensitätsverhältnisse im Resonanz-Raman- und SERRS-Spektrum besprochen wird, sind mit einem Stern markiert.

Diese Beobachtungen legen nahe, dass das Raman-Signal dieser Mode, im Gegensatz zu den restlichen aufgenommenen Banden, die dem Bipyridin-Liganden zugeordnet werden können, keine Verstärkung über den Resonanz-Raman-Mechanismus erfährt. Die Isothiocyanat-Gruppen gehören, im Gegensatz zu den Bipyridin-Liganden, nicht zum

chromophoren System des Farbstoffs und ihr Raman-Signal wird folglich nicht durch Anregung in der MLCT-Bande des Rutheniumkomplexes verstärkt. Tatsächlich wird diese Bande jedoch im SERRS-Spektrum detektiert, erfährt daher also eine besonders große Verstärkung über den Oberflächenverstärkungsmechanismus. Der, bereits durch grundsätzliche chemische Überlegungen vermutete, Bindungsmodus der Rutheniumkomplexe an die Metallpartikel über die freien Schwefelatome der Isothiocyanat-Gruppen trifft also in der Tat zu. So erfährt die Raman-Mode dieser funktionelle Gruppe zum einen die größte elektromagnetische Signalverstärkung durch die schiere räumliche Nähe zur Metalloberfläche und zum anderen die größte chemische Verstärkung durch die direkte Anbindung an die Goldatome des Metallnanopartikels. Diese Aussage wird weiter untermauert, durch die Verschiebung dieser Bande um etwa 50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum FT-Raman-Spektrum, die sich durch die Koordination an die schweren Goldatome erklären lässt.

Die Anbindung des Rutheniumkomplexes an die Goldnanopartikel zeigt sich ebenso bei der Betrachtung der Konzentrations- und Intensitätsverhältnisse: Für Resonanz-Raman-Messungen wurde eine 10^{-4} M Lösung Rutheniumfarbstoff verwendet. Die Nachweisgrenze der drei verwendeten Rutheniumfarbstoffe mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie, die Konzentration bei der sich unter den gegebenen Bedingungen kein Spektrum mehr aufnehmen lässt, wurde zu 10^{-6} M bestimmt.[62] Die Konzentration an Rutheniumfarbstoff in den Nanopartikellösungen, die für die SERRS-Experimente verwendet wurden, lässt sich wie folgt abschätzen: Pro Molekül Rutheniumfarbstoff beträgt die besetzte Fläche auf dem Goldnanopartikel 10^{-18} m^2 . Nehmen wir nun eine vollständige Bedeckung der Nanopartikel mit Rutheniumfarbstoff an und beziehen die Partikelkonzentration von 10^{10} Partikeln pro Milliliter ein, wird eine Konzentration an Rutheniumkomplex von 10^{-7} M der, in den SERRS-Experimenten verwendeten, Lösungen erhalten. Basierend auf dieser konservativen Schätzung liegt also die Konzentration der Rutheniumkomplexe in den SERRS-Experimenten unterhalb der Nachweisgrenze für ein rein resonant verstärktes Raman-Spektrum.⁵ Da sich im Fall der SERRS-Spektren der 10^{-7} M Lösungen unter denselben Messbedingungen das gleiche Signal/Rausch-Verhältniss der Spektren wie im Fall der Resonanz-Raman-Spektren der 10^{-4} M Farbstofflösungen ergibt, bestimmt sich der Verstärkungsfaktor zu 10^3 .

Betrachtet man den Vergleich des Resonanz-Raman-Spektrums, des SERRS-Spektrums aufgenommen auf sphärischen Goldpartikeln und des FT-Raman-Spektrums des Farbstoffs N749 (Abbildung 3.5), lassen sich die gleichen qualitativen Beobachtungen

⁵Das Vorhandensein überschüssigem Rutheniumfarbstoffs wurde durch wiederholtes Waschen der funktionalisierten Nanopartikel mittels Zentrifugation ausgeschlossen.

anstellen, wie im Fall des Rutheniumkomplexes N719. Auch hier fällt die Ähnlichkeit des Resonanz-Raman- und des SERRS-Spektrums im Bereich der Schwingungen der Terpyridin-Liganden unterhalb von 1800 cm^{-1} auf. Die Raman-Bande der Isothiocyanat-Liganden des Komplexes N749 ist ebenfalls nicht im Resonanz-Raman-Spektrum zu finden, wird aber im SERRS- und FT-Raman-Spektrum detektiert. Auch für diesen Farbstoff bleibt also das chromophore System, die elektronische Struktur der Terpyridin-Liganden, nach Anbindung an den Metallpartikel erhalten und es kann auf eine Anbindung dieser Komplexes an die Metalloberfläche des Partikels durch die Schwefelatomene der Isothiocyanat-Gruppen geschlossen werden. Bei einem eingehenden Vergleich von Resonanz-Raman- und SERRS-Spektrum, sind auch für den Komplex N749 kleine Schwankungen der relativen Intensitäten einzelner Banden auszumachen (siehe Abschnitt 3.1.2).

Auch beim Vergleich des Resonanz-Raman-Spektrums, des SERRS-Spektrums aufgenommen auf Au/Pt/Au-Raspberries und des FT-Raman-Spektrums des Farbstoffs Z907 (Abbildung 3.6) ist die Ähnlichkeit von Resonanz-Raman-Spektrum und SERRS-Spektrum unterhalb von 1800 cm^{-1} auffällig. Wie auch für die beiden anderen Rutheniumfarbstoffe festgestellt, ist die Raman-Bande der Streckerschwingung der Isothiocyanat-Liganden des Komplexes nicht im Resonanz-Raman-Spektrum auszumachen, wird aber im FT-Raman und im SERRS-Spektrum des Metallkomplexes detektiert. So kann auch im Fall des Metallkomplexes Z907 statuiert werden, dass die Bindung an den Partikel über die Isothiocyanat-Gruppen erfolgt und das chromophore System des Komplexes nach Anbindung an den Nanopartikel erhalten bleibt. Für den Komplex Z907 sind dem SERRS- und Resonanz-Raman-Spektrum ebenso kleine Schwankungen der relativen Intensitätsverhältnisse immanent (siehe Abschnitt 3.1.2).

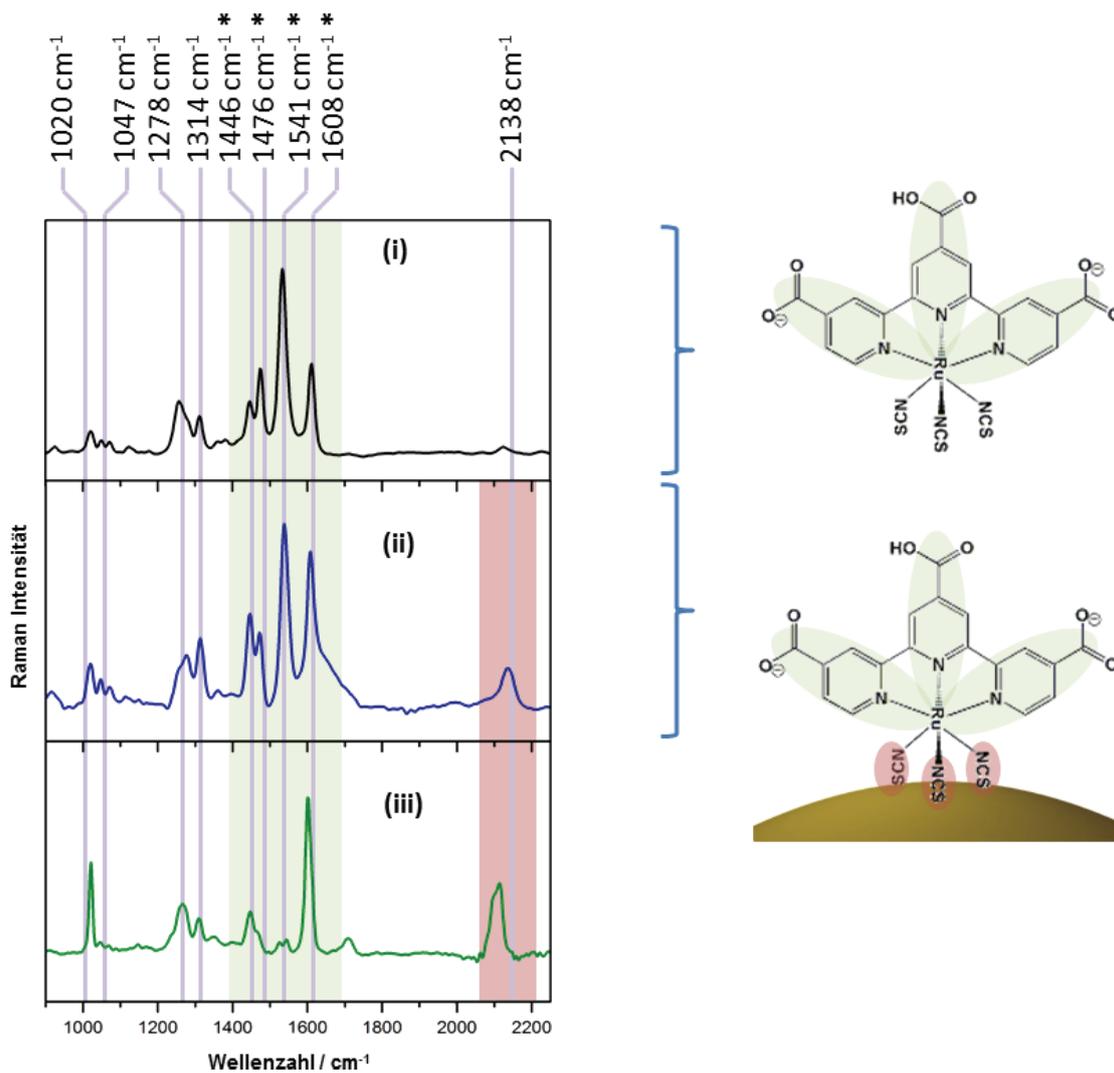


Abbildung 3.5: Vergleich der Raman-Spektren von N749: (i) Resonanz-Raman-Spektrum ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (ii) SERRS-Spektrum auf Au-Kugeln und ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) (iii) FT-Raman-Spektrum ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$). Markante Banden der Terpyridin-Liganden sind grün hervorgehoben, die der Isothiocyanat-Gruppen rot. Banden deren Vertauschung der Intensitätsverhältnisse im Resonanz-Raman- und SERRS-Spektrum besprochen wird, sind mit einem Stern markiert.

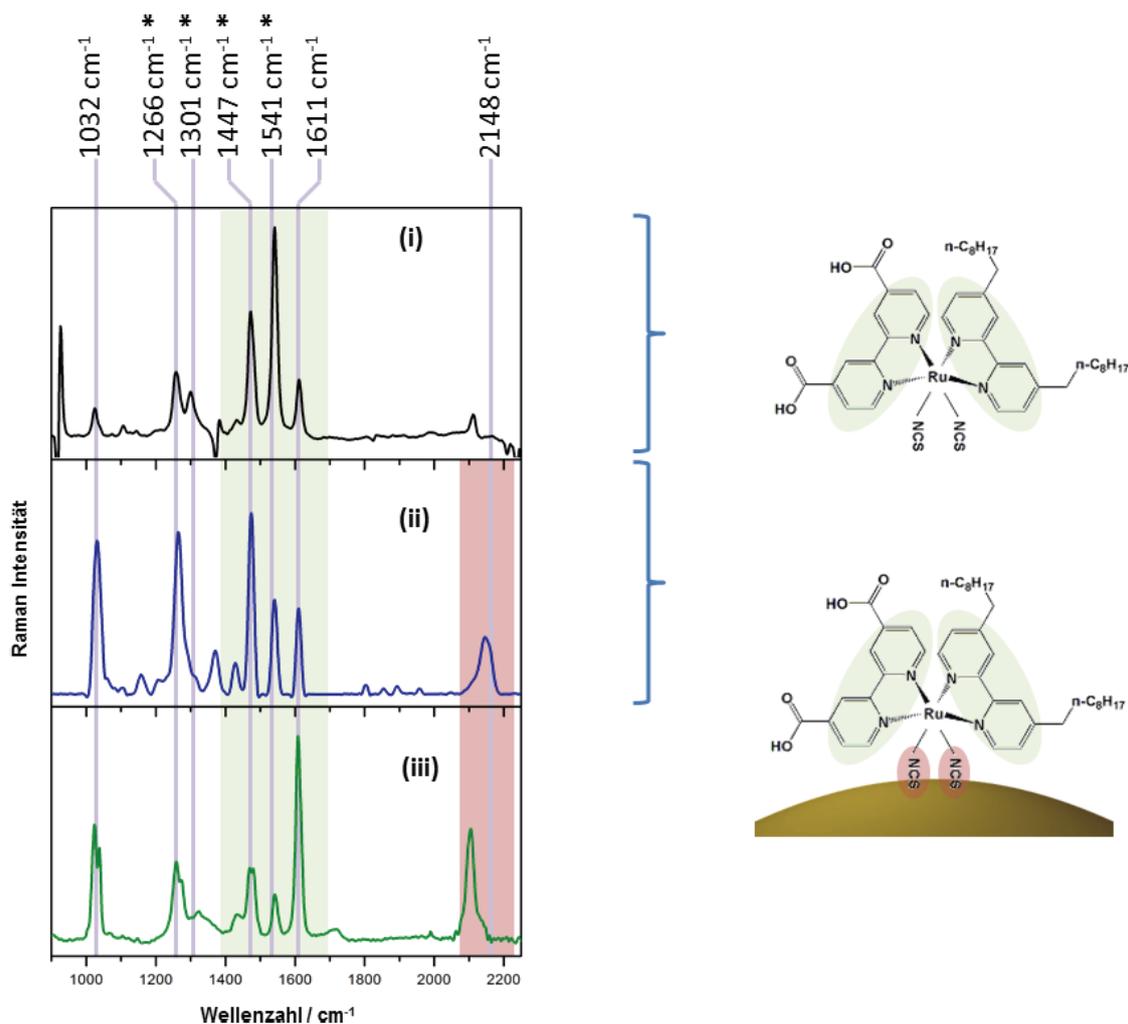


Abbildung 3.6: Vergleich der Raman-Spektren von Z907: (i) Resonanz-Raman-Spektrum ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (ii) SERRS-Spektrum auf Au/Pt/Au-Nanoraspberries und ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$) (iii) FT-Raman-Spektrum ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$). Markante Banden der Bipyridin-Liganden sind grün hervorgehoben, die der Isothiocyanat-Gruppen rot. Banden deren Vertauschung der Intensitätsverhältnisse im Resonanz-Raman- und SERRS-Spektrum besprochen wird, sind mit einem Stern markiert.

Die Beobachtungen, die anhand des Vergleichs der Raman-Spektren, aufgenommen in verschiedenen Verstärkungsmodi, für die diskutierten Beispiele gemacht worden sind, treffen auf alle untersuchten Kombinationen von Rutheniumkomplexen und Metallpartikeln zu. In allen Fällen ist festzustellen, dass die Resonanz-Raman-Spektren und die SERRS-Spektren im Bereich der Schwingungen der Polypyridyl-Liganden große Ähnlich-

keit aufweisen und sich gleichzeitig stark von den nicht-resonant angeregten FT-Raman-Spektren unterscheiden. Diese Tatsache führt zu der Schlussfolgerung, dass in allen betrachteten Proben das chromophore System der Rutheniumfarbstoffe nach Anbindung an die Metallpartikel erhalten bleibt. Schwankungen der relativen Intensitätsverhältnisse einzelner Raman-Banden zwischen SERRS- und Resonanz-Raman-Spektrum in diesem Spektralbereich lassen sich ebenso für alle untersuchten Proben feststellen. Diese Schwankungen sind jeweils für einen Rutheniumfarbstoff konsistent und unabhängig von der Natur des untersuchten Nanopartikels. Die physikochemischen Implikationen dieser Änderungen der relativen Intensitätsverhältnisse, die Orientierung der untersuchten Komplexe relativ zur Partikeloberfläche, werden im Folgenden besprochen. Eine weitere Gemeinsamkeit der Spektren aller untersuchten Proben ist die Abwesenheit der Raman-Bande der Streckschwingung der Isothiocyanat-Liganden im Resonanz-Raman-Spektrum, obwohl diese im SERRS-Spektrum und im FT-Raman-Spektrum detektiert wird. Die Aussage der Anbindung der Rutheniumkomplexe über die Schwefelatome der Isothiocyanat-Gruppen lässt sich also ebenso auf alle untersuchten Proben übertragen. Eine Sammlung der entsprechenden Vergleiche der Raman-Spektren aller untersuchten Proben findet sich in Anhang A.

3.1.2. Bindungsgeometrie der Rutheniumkomplexe auf der Metalloberfläche

Die Bandenstruktur eines SERS-Spektrums ist sehr spezifisch hinsichtlich der Bindungsgeometrie des untersuchten Moleküls auf der Oberfläche des plasmonisch aktiven Substrats.[99, 138] Als Folge des elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus und der z-Polarisierung des evaneszenten elektromagnetischen Felds an der Substratoberfläche kommen Oberflächenauswahlregeln für die Intensitäten der einzelnen Banden im SERS-Spektrum zum tragen (vgl. Abschnitt 2.5).[137, 138] Aus dem Polarisierbarkeitstensor eines, an der Oberfläche des Substrates adsorbierten Moleküls (siehe Formel 2.10), lässt sich folgern, dass Banden von molekularen Schwingungen mit hoher Auslenkung senkrecht zur Substratoberfläche eine besonders hohe Intensität im SERS-Spektrum aufweisen. Währenddessen sind Banden von molekularen Schwingungen mit geringerer Auslenkung senkrecht zur Substratoberfläche im SERS-Spektrum weniger ausgeprägt. Ist also die Zuordnung der einzelnen Banden im SERS-Spektrum zu den entsprechenden molekularen Schwingungen bekannt, kann aus einer Betrachtung der Intensitätsverhältnisse der Banden im SERS-Spektrum auf die Bindungsgeometrie des Moleküls geschlossen werden. Da es sich im vorliegenden Fall der untersuchten Rutheniumfarbstoffe um einen resonant verstärkten SERS-Mechanismus handelt, bietet es sich an, Resonanz-Raman-Spektren und SERRS-Spektren der Metallkomplexe zu vergleichen.

Kleine Schwankungen der relativen Intensitätsverhältnisse einzelner Banden finden sich im SERRS-Spektrum des Rutheniumfarbstoffs N719 auf Au-Nanopartikeln, verglichen mit dem Resonanz-Raman-Spektrum des reinen Farbstoffs in Lösung (siehe Abbildung 3.4). Eine detaillierte Betrachtung der Raman-Banden der Bipyridin-Liganden zeigt, dass bei einigen Bandenpaaren die relativen Intensitätsverhältnisse zwischen Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren vertauschen. Beispielsweise ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Banden bei 1476 und 1541 cm^{-1} . Auch lässt sich feststellen, dass die relative Intensität der Bande bei 1294 cm^{-1} im SERRS-Spektrum stark abnimmt. Ordnet man mit Hilfe von DFT-Berechnungen die einzelnen Molekülschwingungen diesen Banden zu, lassen sich die Veränderungen der Intensitätsverhältnisse zwischen Resonanz-Raman und SERRS-Spektrum mit Hilfe der Oberflächenauswahlregeln des elektromagnetischen Parts des SERS-Verstärkungsmechanismus erklären (siehe Abschnitt 2.5). Durch eine solche Betrachtung lässt sich die Bindungsgeometrie des Rutheniumkomplexes auf der Nanopartikeloberfläche bestimmen. Dabei müssen die oktaedrische Bindungsgeometrie um das Zentralatom des Rutheniumkomplexes und die bereits diskutierte Anbindung über beide Isothiocyanat-Gruppen an den Metallpartikel berücksichtigt werden. So nehmen die beiden Bipyridin-Liganden des Farbstoffs N719 einen Winkel von 45° zur Oberfläche des Partikels ein. Damit verlaufen Schwingungen entlang einer Achse zwischen den Bindungen der Ringpositionen 1,6 und 3,4 parallel zur Partikeloberfläche und Schwingungen entlang der Bindungsachse 2,2' mit dem größten Anteil senkrecht zur Oberfläche. Tatsächlich lassen sich nun den Banden mit abnehmender relativer Signalintensität des SERRS-Spektrums im Vergleich zum Resonanz-Raman-Spektrum Molekülschwingungen mit einem höheren Anteil an Auslenkung parallel zur Oberfläche zuordnen: Die Molekülschwingung, die der Bande bei 1541 cm^{-1} zugeordnet werden kann, besteht aus Ringdeformationen die größtenteils parallel zur Oberfläche des Nanopartikels verlaufen. Die Bande bei 1476 cm^{-1} , die eine höhere relative Intensität im SERRS-Spektrum aufweist, kann einer Streckschwingung entlang der 2,2'-Bindungsachse der Bipyridin-Liganden zugeordnet werden (Abbildung 3.7). Diese Mode weist eine hohe Auslenkung senkrecht zur Oberfläche des Partikels auf.

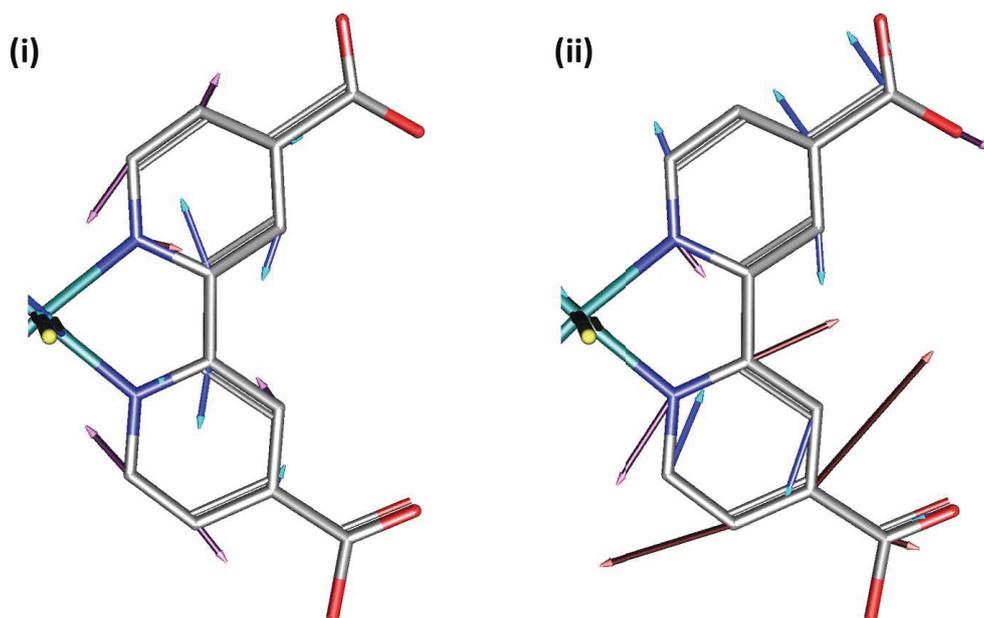


Abbildung 3.7: Vektordarstellungen der Molekülschwingungen des Rutheniumfarbstoffs N719 zugeordnet zu den Raman-Banden bei 1476 cm^{-1} (i) und 1541 cm^{-1} (ii). Auslenkung mit hohem Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche ist blau markiert und Auslenkung mit hohem Anteil parallel zur Oberfläche rot. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, ist nur ein Bipyridin-Ligand dargestellt. Eine korrespondierende Molekülschwingung für den zweiten Bipyridin-Liganden findet sich in den berechneten Raman-Spektren bei nahezu gleicher Wellenzahl.

Eine ähnliche Situation findet sich im Falle des Vertauschens der relativen Intensitäten der Banden bei 1269 und 1294 cm^{-1} (siehe Abbildung 3.8). Die SERRS-Bande bei 1269 cm^{-1} kann einer Schwingung des Bipyridin-Liganden zugeordnet werden, bei der die Auslenkung entlang der Bindungen zwischen den Ringpositionen 1,6 sowie 1',6' erfolgt. Zusätzlich findet eine Auslenkung entlang der Bindung 2,2', d.h. der Bindung zwischen den beiden Pyridinringen statt. Beide Beiträge zu dieser Mode haben einen hohen Anteil senkrecht zur Oberfläche des Nanopartikels. Daher wird die Raman-Bande dieser Schwingung mit höherer Intensität im SERRS-Spektrum detektiert. Die Bande bei 1294 cm^{-1} im SERRS-Spektrum des Farbstoffs N719 ist einer molekularen Schwingung zugeordnet, die mit einer Auslenkung der Atome an den Ringposition 4, 5 sowie 6 korreliert. Diese Bewegung verläuft mit einem geringeren Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche und erscheint weniger intensiv im SERRS-Spektrum. Die Intensitätsveränderung der genannten Banden des Farbstoffs N719 treten ebenso in den SERRS-Spektren der funktionalisierten sphärischen Goldnanopartikel sowie der Au/Pt/Au-Nanoraspberries

auf (siehe Anhang A). Die diskutierte Bindungsgeometrie des Rutheniumfarbstoffs N719 auf der Partikeloberfläche der Au-Nanopartikel ist also konsistent für alle untersuchten Partikel.

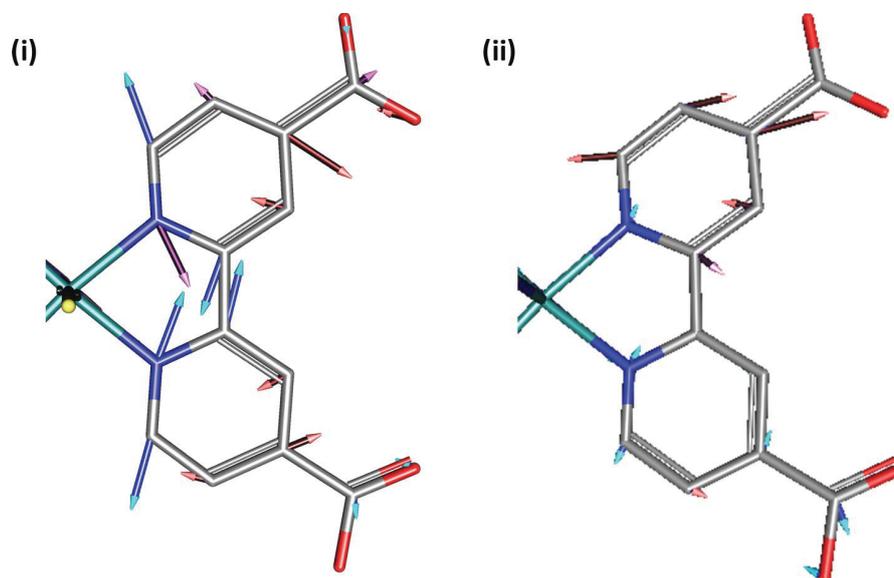


Abbildung 3.8: Vektordarstellungen der Molekülschwingungen des Rutheniumfarbstoffs N719 zugeordnet zu den Raman-Banden bei 1269 cm^{-1} (i) und 1294 cm^{-1} (ii). Auslenkung mit hohem Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche ist blau markiert und Auslenkung mit hohem Anteil parallel zur Oberfläche rot. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, ist nur ein Bipyridin-Ligand dargestellt. Eine korrespondierende Molekülschwingung für den zweiten Bipyridin-Liganden findet sich in den berechneten Raman-Spektren bei nahezu gleicher Wellenzahl.

Auch bei einem eingehenden Vergleich des SERRS-Spektrums des Rutheniumfarbstoffs N749 angebunden an sphärische Nanopartikel und des Resonanz-Raman-Spektrums des Metallkomplexes finden sich Intensitätsveränderungen. Im Bereich der Schwingungen des Terpyridin-Liganden ist zu sehen, dass die Raman-Banden bei 1446 cm^{-1} und 1476 cm^{-1} ihre Intensitätsverhältnisse tauschen. Vergleicht man die Banden bei 1541 cm^{-1} und 1608 cm^{-1} , ist festzustellen, dass die Bande bei 1608 cm^{-1} im SERRS-Spektrum mit erhöhter Intensität auftritt. Nehmen wir nun eine Bindungsgeometrie des Rutheniumfarbstoffs N749 an, bei der alle drei Isothiocyanat-Gruppen auf der Oberfläche des Partikels binden, muss die Ligandensphäre des Komplexes eine Turnstille-Pseudorotation untergehen. So nimmt der Terpyridinligand eine flach konkave, nicht planare Konformation an.⁶ Schwingungen

⁶Die beiden Konformere der Turnstille-Pseudorotation des Metallkomplexes N749 sind mit DFT-

entlang der Achsen zwischen den Ringatomen 1 und 4 aller Pyridinringe besitzen folglich die größte Auslenkung senkrecht zur Oberfläche des Partikels.

Vergleicht man die Molekülschwingungen des Rutheniumkomplexes N749, die den Banden bei 1446 und 1476 cm^{-1} zugeordnet werden können, wird dieses Bild bestätigt (siehe Abbildung 3.9). Die Bande bei 1446 cm^{-1} im SERRS-Spektrum kann einer Schwingung zugeordnet werden, die zwischen den Atomen an der 4-Position der Pyridinringe und der Carboxylgruppe stattfindet. Diese Bewegung entspricht einer Auslenkung mit hohem Anteil senkrecht zur Oberfläche des Metallpartikels und die entsprechende Bande erscheint mit verstärkter Intensität im SERRS-Spektrum. Die Molekülschwingung, die der Bande bei 1476 cm^{-1} zugeordnet werden kann, weist hauptsächlich eine asymmetrische Ringatmungsmoden auf, an der die Ringatome 2 und 6 beteiligt sind. Diese Schwingung verläuft mit einem geringen Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche und erscheint daher weniger intensiv im SERRS-Spektrum des Rutheniumfarbstoffs.

Auch ein Vergleich der Molekülschwingung, die den Raman-Banden bei 1541 und 1608 cm^{-1} im SERRS-Spektrum zugeordnet werden können, unterstützt die angenommene Bindungsgeometrie (siehe Abbildung 3.10): Die Bande bei 1608 cm^{-1} im SERRS-Spektrum kann einer asymmetrischen Ringdeformation zugeordnet werden. Dabei bewegen sich die Atome der Ringpositionen 2 und 5 der Pyridinringe mit hohem Anteil senkrecht zur Oberfläche. Diese Bande erscheint mit erhöhter Intensität im SERRS-Spektrum. Bei der Molekülschwingung hingegen, die der Raman-Bande bei 1541 cm^{-1} zugeordnet wird, an der die Atome der Ringpositionen 3, 4 und 5 beteiligt sind, findet die Bewegung vornehmlich parallel zur Metalloberfläche statt. Folglich erfährt die Raman-Bande dieser Molekülschwingung keine besonders große Verstärkung über den elektromagnetischen Part des SERS-Verstärkungsmechanismus.

Berechnungen zugänglich und weisen nur einen geringen Energieunterschied (22 kcal/mol) auf, der durch die freiwerdende Bindungsenergie der drei neuen Gold-Schwefel-Bindungen mehr als kompensiert wird. Eine direkte Verfolgung der Reaktionskoordinate der Turnstile-Pseudorotation dieses vergleichsweise großen Moleküls, war mit den verwendeten Methoden der Quantenchemie jedoch nicht möglich.

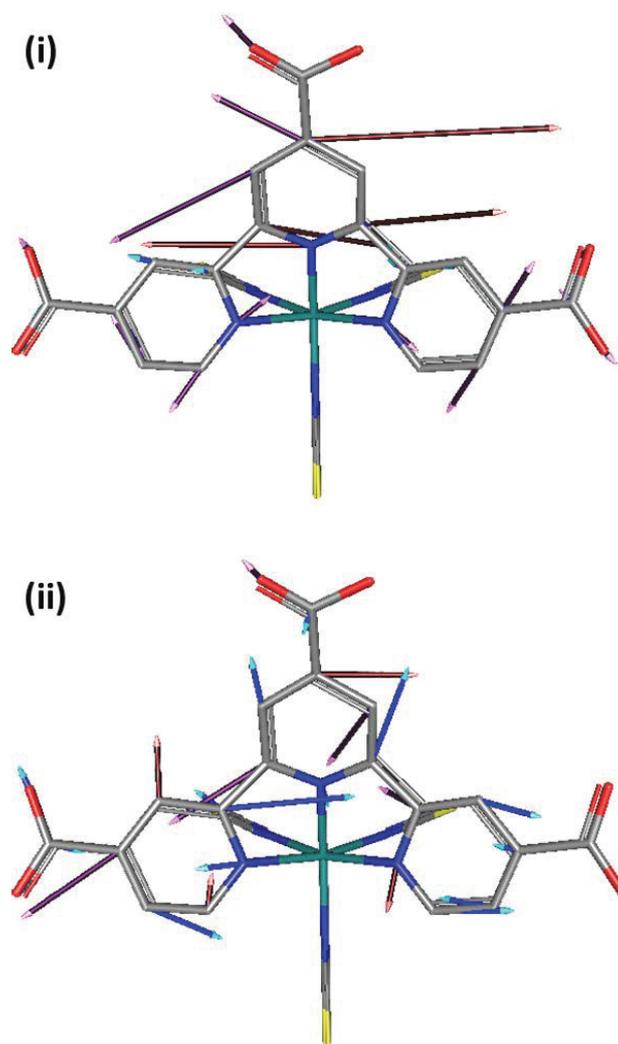


Abbildung 3.9: Vektordarstellungen der Molekülschwingungen des Rutheniumfarbstoffs N749 zugeordnet zu den Raman-Banden bei 1446 cm^{-1} (i) und 1476 cm^{-1} (ii). Auslenkung mit hohem Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche ist blau markiert und Auslenkung mit hohem Anteil parallel zur Oberfläche rot.

Entsprechend der angenommenen Bindungsgeometrie sind die Unterschiede in den relativen Intensitätsverhältnissen zwischen Resonanz-Raman- und SERRS-Spektrum des Übergangsmetallfarbstoffs N749 weniger stark ausgeprägt, als es in den Spektren des Komplexes N719 der Fall ist. Eine starke Auslenkung der Molekülschwingungen in z-Richtung senkrecht zur Oberfläche ist durch die leicht konkave Konformation des Terpyridin-Liganden nicht möglich. Die beobachteten Änderungen der Intensitätsverhältnisse

einzelner Banden treten auch im Fall des Rutheniumfarbstoffs N749 für alle untersuchten Partikelformen auf (siehe Anhang A). Die Bindungsgeometrie ist also auch hier konsistent und unabhängig von der Art der verwendeten Metallpartikel.

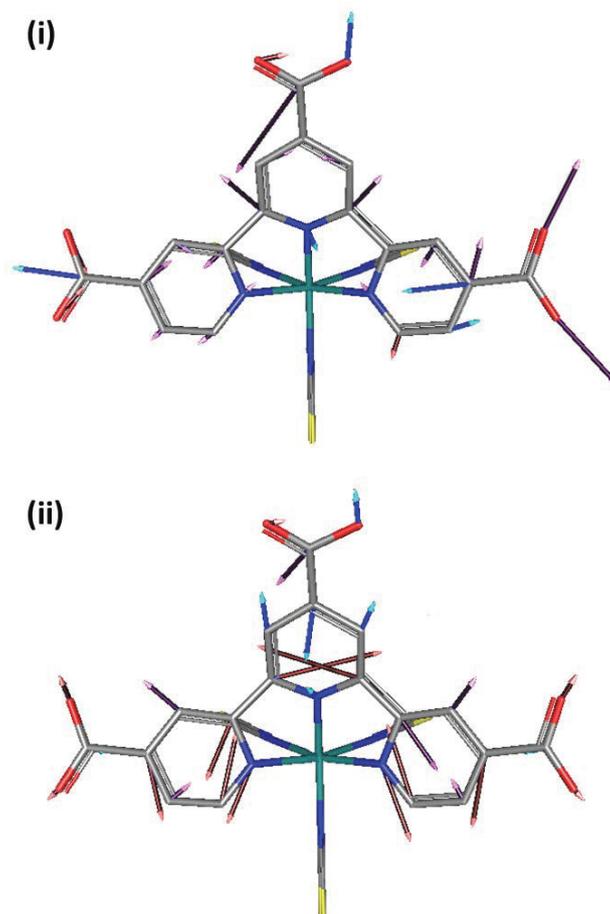


Abbildung 3.10: Vektordarstellungen der Molekülschwingungen des Rutheniumfarbstoffs N749 zugeordnet zu den Raman-Banden bei 1541 cm^{-1} (i) und 1608 cm^{-1} (ii). Auslenkung mit hohem Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche ist blau markiert und Auslenkung mit hohem Anteil parallel zur Oberfläche rot.

Für den Metallkomplex Z907 können durch einen Vergleich der Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren ebenfalls Veränderungen der relativen Intensitätsverhältnisse einzelner Banden ausgemacht werden (siehe Abbildung 3.6). So erfährt die Bande bei 1266 cm^{-1} eine außerordentlich hohe Verstärkung durch den SERRS-Mechanismus und unterliegt einer deutlichen Intensitätssteigerung im SERRS-Spektrum gegenüber der Bande bei 1301 cm^{-1} . Auch die relativen Intensitätsverhältnisse der Banden bei 1474 und

1541 cm^{-1} vertauschen in den Spektren aufgenommen in unterschiedlichen Verstärkungsmodi. Dabei erscheint die Bande bei 1474 cm^{-1} intensiver im SERRS-Spektrum des Rutheniumfarbstoffs. Im Fall des Metallkomplexes Z907 kann, auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit, die gleiche Bindungsgeometrie wie für den Rutheniumfarbstoff N719 angenommen. So nehmen auch hier die beiden Bipyridin-Liganden des Metallkomplexes einen Winkel von 45° zur Oberfläche des Partikels ein. Damit verlaufen Schwingungen entlang einer Achse zwischen den Bindungen der Ringpositionen 1,6 und 3,4 parallel zur Partikeloberfläche und Schwingungen entlang der Bindungsachse 2,2' mit dem größten Anteil senkrecht zur Oberfläche.

Betrachtet man die beiden Molekülschwingungen, die den Raman-Banden bei 1266 und 1301 cm^{-1} zugeordnet werden, ist ersichtlich, dass die Bande bei 1266 cm^{-1} einer Molekülschwingung entspricht, deren Auslenkung einen großen Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche besitzt. Bei der Schwingung handelt es sich um eine asymmetrische Ringatmungsmode beider Pyridinringe des Bipyridin-Liganden an der alle Ringatome beteiligt sind. Die Auslenkung in z-Richtung senkrecht zur Oberfläche wird dabei hauptsächlich durch die Ringatome 3 und 6 sowie 3' und 6' verursacht. Bei der Mode, die der Ramanbande bei 1301 cm^{-1} zugeordnet werden kann, handelt es sich um eine Streck-schwingung der Bindung zwischen den Ringatomen 2 und 3 sowie 2' und 3'. Diese Schwingung besitzt einen geringen Anteil an Auslenkung senkrecht zur Oberfläche des Metallpartikels. Daher erfährt die zugeordnete Bande keine besonders große Verstärkung im SERRS-Spektrum.

Bei einem Vergleich der relativen Intensitätsverhältnisse der Raman-Banden bei 1474 und 1541 cm^{-1} im SERRS- und Resonanz-Raman-Spektrum fällt auf, dass die Intensität der Bande bei 1541 cm^{-1} im SERRS-Spektrum im Vergleich zur Intensität der Bande bei 1474 cm^{-1} abnimmt. Die Bande bei 1474 cm^{-1} lässt sich einer Molekülschwingung des Farbstoffs Z907 zuordnen, bei der eine Streckung der Bindung zwischen den Ringatomen 2 und 2', d.h. der Bindung zwischen den beiden Pyridinringen, stattfindet. Diese Schwingung besitzt einen hohen Anteil an Auslenkung senkrecht zur Oberfläche des Nanopartikels. Währenddessen handelt es sich bei der Molekülschwingung, die der Bande bei 1541 cm^{-1} im SERRS-Spektrum zugeordnet werden kann, um eine Ringatmungs-mode. Die Auslenkung findet dabei entlang einer Achse statt, die zwischen den Bindungen 2,3 und 5,6 verläuft, sowie der korrespondierenden Auslenkung auf dem zweiten Pyridinring. Diese Schwingung verläuft daher mit einem geringeren Anteil senkrecht zur Oberfläche des angebundenen Partikels und erscheint dementsprechend weniger intensiv im SERRS-Spektrum.

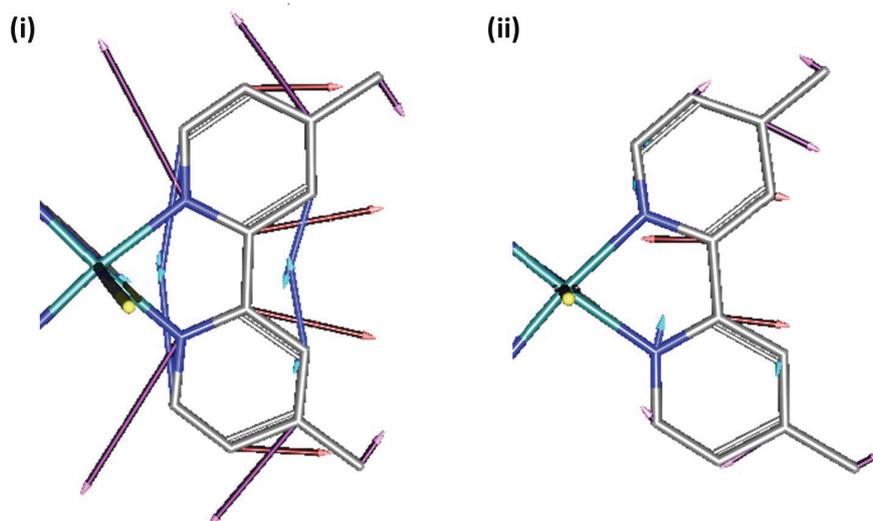


Abbildung 3.11: Vektordarstellungen der Molekülschwingungen des Rutheniumfarbstoffs Z907 zugeordnet zu den Raman-Banden bei 1266 cm^{-1} (i) und 1301 cm^{-1} (ii). Auslenkung mit hohem Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche ist blau markiert und Auslenkung mit hohem Anteil parallel zur Oberfläche rot. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, ist nur ein Bipyridin-Ligand dargestellt. Eine korrespondierende Molekülschwingung für den zweiten Bipyridin-Liganden findet sich in den berechneten Raman-Spektren bei nahezu gleicher Wellenzahl.

Wie schon bei den anderen beiden untersuchten Rutheniumfarbstoffen diskutiert, ist auch die Beobachtung der Vertauschung der Intensitätsverhältnisse einzelner Banden im Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren des Metallkomplexes Z907 konsistent hinsichtlich der betrachteten Nanostruktur. Es lässt sich also auch hier festhalten, dass die Bindungsgeometrie des Rutheniumkomplexes an den metallischen Nanopartikel für die untersuchten Fälle unabhängig von der Art der verwendeten Partikel ist.

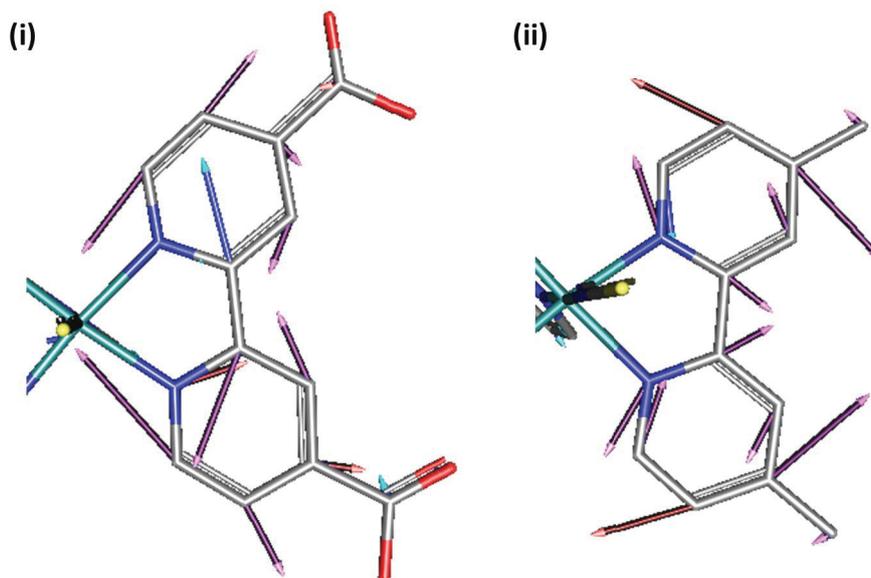


Abbildung 3.12: Vektordarstellungen der Molekülschwingungen des Rutheniumfarbstoffs Z907 zugeordnet zu den Ramanbanden bei 1474 cm^{-1} (i) und 1541 cm^{-1} (ii). Auslenkung mit hohem Anteil senkrecht zur Partikeloberfläche ist blau markiert und Auslenkung mit hohem Anteil parallel zur Oberfläche rot. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, ist nur ein Bipyridin-Ligand dargestellt. Eine korrespondierende Molekülschwingung für den zweiten Bipyridin-Liganden findet sich in den berechneten Raman-Spektren bei nahezu gleicher Wellenzahl.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich, durch eingehendes Studium kleinerer Intensitätsunterschiede einzelner Raman-Banden zwischen den Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren, unter Einbeziehung von quantenmechanischen Berechnungen und Berücksichtigung der physikalischen Grundlagen des Oberflächenverstärkungsmechanismus, eindeutig die Bindungsgeometrie der Rutheniumkomplexe relativ zur Oberfläche des Nanopartikels bestimmen lässt. Dabei weisen die Rutheniumfarbstoffe N719 und Z907 entsprechend ihrer ähnlichen Konformation die gleiche Bindungsgeometrie auf der Oberfläche der Metallpartikel auf. Bei diesen beiden Komplexen erfolgt die Anbindung über die Schwefelatome beider Isothiocyanat-Gruppen an die Metalloberfläche und die beiden Bipyridin-Liganden der Komplexe nehmen einen Winkel von 90° zur Oberfläche des Partikels an. Die Bindungsgeometrie für den Rutheniumfarbstoff N749 ist unterschiedlich. Bei diesem Farbstoff handelt es sich um einen Terpyridin-Komplex. Der Rutheniumfarbstoff verfügt dementsprechend über drei Isothiocyanat-Gruppen. Die Bindung an die Partikeloberfläche kann auch hier über alle verfügbaren Schwefelatome erfol-

gen, jedoch muss der Metallkomplex hierfür einer Turnstile-Pseudorotation untergehen. Der Terpyridin-Ligand nimmt so eine konkave Geometrie bei Anbindung des Metallkomplexes an die untersuchten Nanopartikel an. Die Annahme dieser Geometrie kann durch den Vergleich der Intensitätsveränderungen in den Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren dieses Farbstoffs bestätigt werden.

3.1.3. SERRS-Signal Dispersion – Nachweis der elektronischen Interaktion zwischen Rutheniumfarbstoffen und metallischen Nanopartikeln

In Abschnitt 3.1.1 wurde bereits die auffällige Ähnlichkeit zwischen den Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren der verwendeten Rutheniumfarbstoffe diskutiert. Diese Beobachtung trifft für die SERRS-Spektren unabhängig von der verwendeten Nanostruktur und für alle untersuchten Rutheniumkomplexe zu. Einerseits legt diese Beobachtung die Tatsache nahe, dass die elektronische Struktur, das chromophore System der Rutheniumkomplexe, bei Anbindung an die Nanopartikel erhalten bleibt. Andererseits lässt sich jedoch auf Grund dieser Beobachtung vermuten, dass überhaupt keine elektronische Interaktion zwischen den Rutheniumkomplexen und den Metallpartikeln besteht. Wäre keine elektronische Interaktion zwischen den verwendeten Rutheniumkomplexen und den Metallpartikeln vorhanden, wären die untersuchten Strukturen für eine photokatalytische Anwendung ungeeignet und würde die Verwendung solcher Strukturen als Photosensibilisatoren verhindern. Eine genaue Untersuchung der elektronischen Interaktion der Rutheniumfarbstoffe und der unterschiedlichen Metallpartikel ist daher notwendig.

Mit Hilfe einer Untersuchung der Signaldispersion des SERRS-Spektrums soll nun die resonante Natur des Oberflächenverstärkungsmechanismus und damit die elektronische Interaktion zwischen Rutheniumfarbstoffen und Metallpartikeln gezeigt werden. Gewöhnlich folgt die Dispersion der SERS-Signalintensitäten der LSPR-Bande. Wobei das Maximum auf Grund des sekundären elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus einige Wellenzahlen blau verschoben ist (vgl. Abbildung 2.8).[99, 139] Ein solcher Verlauf der Dispersion der SERS-Signalintensitäten ist zu beobachten, wenn ein nicht-resonanter SERS-Mechanismus dem Verstärkungsprofil zu Grunde liegt. Hierbei tritt nur eine minimale elektronische Interaktion zwischen SERS-Substrat und Analyt durch den chemischen Part des SERS-Verstärkungsmechanismus auf (vgl. Abschnitt 2.5). Für den Fall eines zusätzlich elektronisch resonant verstärkten SERS-Signales findet eine elektronische Kopplung zwischen Analyt und SERS-Substrat statt.[142, 143] Diese zusätzlichen elektronischen Kopplungen führen dazu, dass sich das Dispersionsverhalten der SERRS-Signalintensitäten vom Fall einer nicht-resonanten SERS-Verstärkung

unterscheidet. Der Verlauf der Dispersion der SERRS-Signalintensität ist dabei generell von Analyt zu Analyt unterschiedlich, da sich das koppelnde elektronische System des Analyten von Fall zu Fall unterscheidet. Eine allgemeine Aussage über den Verlauf der SERRS-Signaldispersion lässt sich daher nicht treffen, der Dispersionsverlauf wird sich jedoch generell merklich von der Dispersion eines nicht-resonant verstärkten SERS-Signals unterscheiden. Um die Dispersion des SERRS-Signals der drei Rutheniumkomplexe kombiniert mit den drei verschiedenen Kolloiden zu untersuchen, wurden fünf Anregungswellenlängen, verteilt im sichtbaren Bereich des Spektrums, gewählt. Diese fünf Anregungswellenlängen decken sowohl die markanten Merkmale der LSPR-Banden der verwendeten Partikelarten als auch die MLCT-Bande der Rutheniumfarbstoffe ab (siehe Abbildung 3.13).

Zur Durchführung dieser Dispersionsuntersuchungen bietet sich der am Leibniz-Institut für Photonische Technologien entwickelte Mikrofluidik SERS-Chip an.[145, 146] Der feste Einbau dieses Chips in ein Raman-Mikroskop führt dazu, dass sich die Justagearbeiten bei Wechsel der Anregungswellenlänge auf minimale Korrekturen des z-Fokus beschränken. Justagearbeiten beim Wechsel der Probe entfallen durch den Einsatz der Mikrofluidik vollständig. So wird die exakt gleiche Position der Messzelle bei allen Messungen der Dispersionsuntersuchungen gewährleistet. Da die angestrebte mechanistische Studie höchste Ansprüche an die Reproduzierbarkeit der Spektren stellt und die Ergebnisse sehr empfindlich gegenüber Störungen wie zum Beispiel Änderungen des spektralen Untergrunds sind, ist diese exakte Arbeitsweise eine essentielle Voraussetzung für die Durchführung eines solchen Unterfangens. Zusätzlich wird die Reproduzierbarkeit durch die Verwendung einer minimalen Probenmenge erhöht, da es möglich wird, die gleiche Charge Kolloid für die gesamte Messreihe zu verwenden. Somit können eventuell auftretende herstellungsbedingte Abweichungen der einzelnen Partikel-Chargen ausgeschlossen werden. Eine komplette Messreihe mit zehn Spektren pro Anregungswellenlänge und einem verwendeten Probenvolumen von 500 μL würde an einem klassischen 90°-Aufbau mit Rotationsküvette[147] etwa 25 mL konjugierte Kolloidlösung erfordern, während die gleiche Messreihe in einem Mikrofluidik Chip mit nur 500 μL Probenvolumen durchführbar ist. Das Probenvolumen im Falle der mikrofluidischen Untersuchung beinhaltet dabei schon die inhärenten Verluste, die durch das Einspülen des Chips entstehen. Dies ist notwendig, da sich zum einen die reproduzierbare Bildung der Mikrotröpfchen einstellen muss, zum anderen um Probenverunreinigungen in der Mikrofluidik zu vermeiden. Da die Synthese komplexerer Nanostrukturen recht aufwendig und verlustbehaftet ist, sowie bei der Aufreinigung der Konjugate auftretende Verluste die Ausbeute verringern, wird ein nicht geringfügiger synthetischer Aufwand erspart. So wird die Durchführung der

Untersuchung der SERRS-Signaldispersion mit dem gewählten breiten Probenspektrum in einem vertretbarem zeitlichen Rahmen ermöglicht.

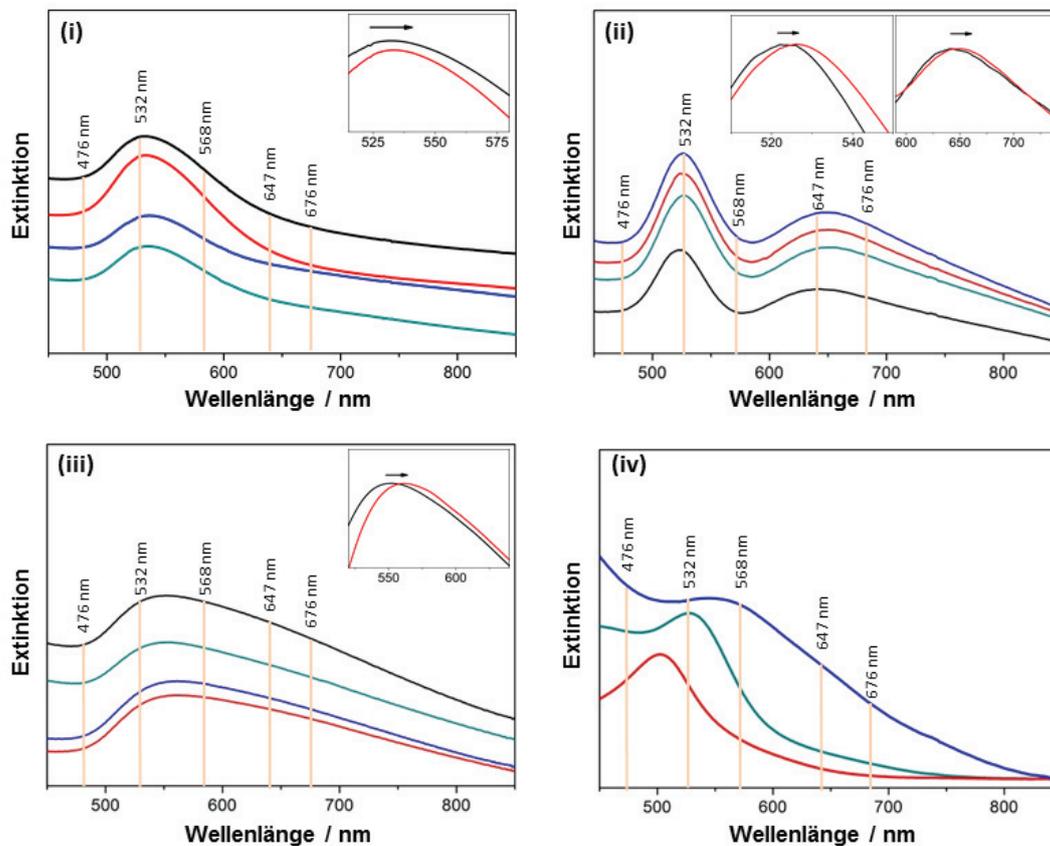


Abbildung 3.13: Extinktionsspektren der (funktionalisierten) sphärischen Goldpartikel (i), Nanopeanuts (ii), Nanoraspberries (iii) und der einzelnen Rutheniumfarbstoffe in Lösung (iv). Spektren von N719 sind mit einer roten Linie, von N749 mit einer blauen Linie und von Z907 mit einer grünen Linie gekennzeichnet. Die Spektren der kolloidalen Lösungen ohne Funktionalisierung sind in schwarz dargestellt. Die Einschübe zeigen Ausschnitte der Spektren, an denen die Rotverschiebung der LSPR-Bande deutlich wird. Die für die Signaldispersionsuntersuchungen verwendeten Anregungswellenlängen sind in den Extinktionsspektren markiert.

Ein Vergleich der SERRS-Spektren gemessen an einem 90°-Aufbau und im SERS-Chip zeigt, dass qualitativ gleichwertige Spektren mit beiden Methoden erhalten werden können.

nen (siehe Abbildung 3.14),⁷ obwohl das Probenvolumen bei der Messung im SERS-Chip eine Größenordnung geringer ist. Um die Methode für den Zweck der Dispersionsuntersuchungen zu validieren wurde das Mittelwertspektrum einer der Messreihen aus zehn verschiedenen Proben und dessen Standardabweichung berechnet (Abbildung 3.14). Diese Standardabweichung bewegt sich generell im Rahmen des Signal/Rausch-Verhältnisses, so dass die Probenhomogenität über verschiedene Tröpfchen im mikrofluidischen System gewährleistet ist. Die spektroskopischen Daten, die durch Messungen im SERS-Chip erhalten werden, sind also vergleichbar mit Spektren, gemessen in einem konventionellen 90°-Aufbau. Zudem weisen die erhaltenen Daten eine hohe Reproduzierbarkeit auf.

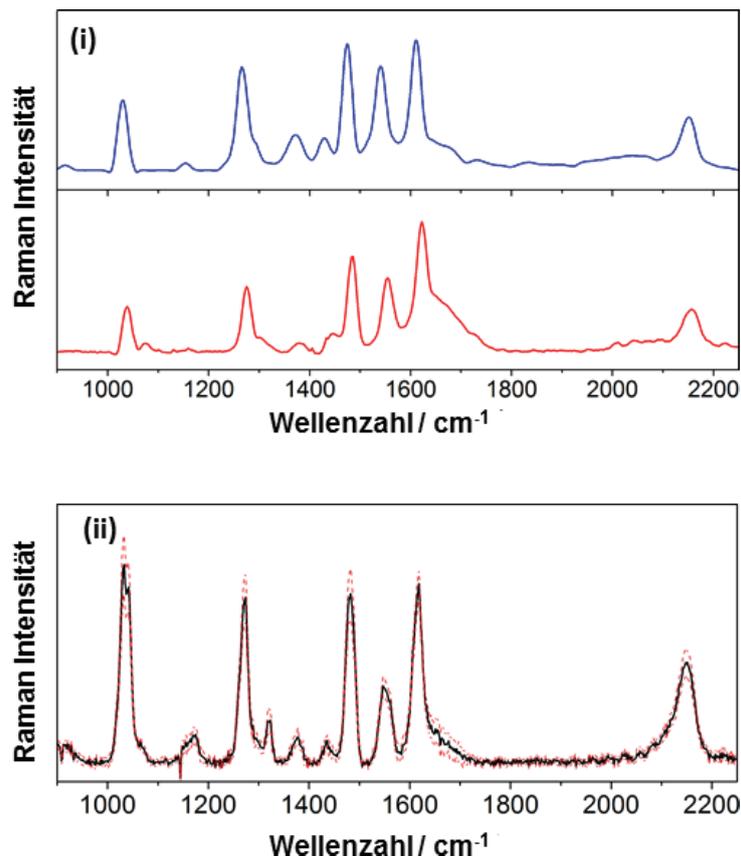


Abbildung 3.14: Vergleich der SERS-Spektren von N719 auf Nanopeanuts gemessen mit einem 90°-Aufbau und im SERS-Chip (i) und gemitteltes Spektrum einer Messreihe (ii) von zehn Spektren im SERS-Chip ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$) sowie dessen Standardabweichung (rote gestrichelte Linie).

⁷Kleinere Unterschiede zwischen den Spektren rühren von der unterschiedlichen Gerätefunktion des 90°-Aufbaus und des LabRam Raman-Mikroskops her.

Um die Vergleichbarkeit der zahlreichen Spektren unterschiedlicher Anregungswellenlängen und Proben zu gewährleisten, ist die Anwendung einer automatisierten Nachbearbeitungsroutine notwendig. Zu diesem Zweck wurde für die Untergrundkorrektur und die statistische Auswertung der Peakflächen ein Skript in der Programmiersprache R erstellt. Die Untergrund- und Bandenidentifikation wird dabei mit dem von Zhang et al. entwickelten Wavelet-Transformations-Algorithmus durchgeführt.[148] Hierbei werden über die Koeffizientendichte einer zweidimensionalen, kontinuierlichen Wavelet-Transformation die Positionen der einzelnen Banden im Spektrum bestimmt. Die Ableitung der entsprechend gefundenen Wavelets der einzelnen Banden ermöglicht weiter die Bestimmung der Breite der Raman-Banden an der Basis. Aus den Werten für Position und Grenzen der Banden wird es möglich, die Daten des Raman-Spektrums in Bandensegmente und Leersegmente aufzuteilen und den Untergrund des Raman-Spektrums zu bestimmen. Die identifizierten Banden werden anschließend, mittels der standardmäßig in R implementierten Werkzeuge, durch Lorentz-Funktionen gefittet, die Bandenflächen statistisch verarbeitet und ausgegeben. Das Skript befindet sich in Anhang B. Es wurden jeweils zehn Spektren pro Anregungswellenlänge aufgenommen, jedes in einem separaten Mikrotröpfchen, um die Probenintegrität nicht zu kompromittieren, und je zehn Spektren des Mikrofluidik-Trägeröls Tetradekan als externer Raman-Standard. Diese herangehensweise ermöglicht es, die Vergleichbarkeit der SERRS-Intensitäten, trotz unterschiedlicher Laserleistung und leichten Differenzen in den optischen Wegen durch den breit gewählten Anregungswellenlängenbereich, sicherzustellen. Der Vergleich einzelner Raman-Banden der Standardsubstanz in spektraler Nähe ($\pm 100 \text{ cm}^{-1}$) zu den Raman-Banden der Rutheniumkomplexe eliminiert zusätzlich den Einfluss der Gerätefunktion des Spektrometers und der ω^4 -Abhängigkeit der Raman-Signalintensität. Da es sich bei dem Trägeröl jedoch um eine Reinsubstanz mit einer dementsprechend hohen Raman-Signalintensität handelt, wird die Qualität der SERRS-Spektren durch die Akkumulationszeit des Tetradekan-Raman-Spektrums limitiert.⁸

Die SERRS-Spektren, die unter Verwendung des Mikrofluidik SERS-Chips erhalten werden, stellen sich somit als vergleichbar mit den spektroskopischen Information dar, die in einem konventionellen 90°-Aufbau erhalten werden. Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Informationen unter gleichzeitiger Minimierung des Probenvolumens konnte somit sichergestellt werden. Des Weiteren wird durch die Etablierung einer automatisierten Nachbearbeitung der Spektren eine Vergleichbarkeit der Datensätze gewährleistet.

⁸Auf Grund des um einige Größenordnungen geringeren Verstärkungsfaktor ist es leider nicht möglich, ein Resonanz-Raman-Verstärkungsprofil der verwendeten Rutheniumkomplexe mit dieser Technik aufzunehmen.

Unter den gegebenen Bedingungen ermöglicht zudem die Verwendung des Mikrofluidiktragerols Tetradekan als Raman-Standard eine Berechnung von relativen Verstärkungsfaktoren. Die Verwendung des Mikrofluidik SERS-Chips, in Kombination mit der automatisierten Nachbearbeitung der erhaltenen Spektren, stellt sich also als mehr als geeignet zur Durchführung der angestrebten mechanistischen Untersuchungen heraus.

Die SERRS-Spektren des Rutheniumfarbstoffs N719 auf sphärischen Goldpartikeln, aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen, sind exemplarisch in Abbildung 3.15 gezeigt. Bereits ohne statistische Auswertung ist das unterschiedliche Dispersionsverhalten einzelner Banden zu erkennen. Betrachtet man die Banden bei 1476 und 1568 cm^{-1} , ist eine klare Änderung der relativen Bandenintensitäten mit Verschiebung der Anregungswellenlänge zu erkennen. Die Bande bei 1476 cm^{-1} gewinnt an relativer Intensität gegenüber der Bande bei 1568 cm^{-1} , wenn die Anregungswellenlänge in den roten Spektralbereich verschoben wird. Eine Veränderung der relativen Bandenintensitäten bei Verschiebung der Anregungswellenlänge im Bereich der Extinktion des plasmonisch aktiven Materials ist auch für eine nicht-resonante SERS-Verstärkung zu erwarten. Dies ist eine Konsequenz der sekundären elektromagnetischen Verstärkung (vgl. Abschnitt 2.5). Im betrachteten Fall der Dispersion der SERRS-Signalintensität des Rutheniumfarbstoffs N719 auf Au-Kugeln kann diese Erklärung jedoch nicht zum Tragen kommen. Der spektrale Abstand der Raman-Banden bei 1476 und 1568 cm^{-1} von unter 100 cm^{-1} ist recht klein. Über diesen spektralen Bereich ist die Änderung der Extinktion im UV/Vis-Spektrum der untersuchten Nanopartikel zu gering,⁹ um für die Änderung der Intensitätsverhältnisse in den SERRS-Spektren verantwortlich zu sein. Des Weiteren sollte im Fall der sekundären elektromagnetischen Verstärkung, das Extinktionsspektrum der verwendeten Nanostruktur dem gesamten SERS-Spektrum aufgeprägt sein. Das beobachtete Dispersionsverhalten kann also nicht mit diesem physikalischen Effekt allein erklärt werden.

Ein ähnliches Dispersionsverhalten, abweichend von den Erwartungen für einen nicht-resonanten SERS-Mechanismus, findet sich für das relative Intensitätsverhältnis der Banden bei 1030 und 1264 cm^{-1} , verglichen mit der Bande bei 1478 cm^{-1} . Bei Verschiebung der Anregungswellenlänge in den roten Spektralbereich wächst die Intensität der Banden bei 1030 und 1264 cm^{-1} ungleich stärker als die Intensität der Bande bei 1476 cm^{-1} . So sind die beiden Banden bei niedrigerer Wellenzahl im SERRS-Spektrum angeregt

⁹Da mit verschiedenen Anregungswellenlänge im sichtbaren Spektralbereich gearbeitet wurde, ist die Änderung der Extinktion der Partikel für den betrachteten Bereich der beiden diskutierten Banden für jede Anregungswellenlänge unterschiedlich. Die Änderung der Extinktion der Partikel über den Bereich des spektralen Abstandes der Raman-Banden beträgt jedoch in keinem betrachteten Fall mehr als 5%.

mit einer Laserwellenlänge von 476 nm nicht zu detektieren, während die Bande bei 1478 cm^{-1} zu sehen ist. Im SERRS-Spektrum aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 676 nm besitzen sie aber eine vergleichbare bzw. größere Intensität als die Bande bei 1478 cm^{-1} . Auch diese Beobachtung lässt sich nicht durch die sekundäre elektromagnetische Verstärkung des SERS-Mechanismus erklären.

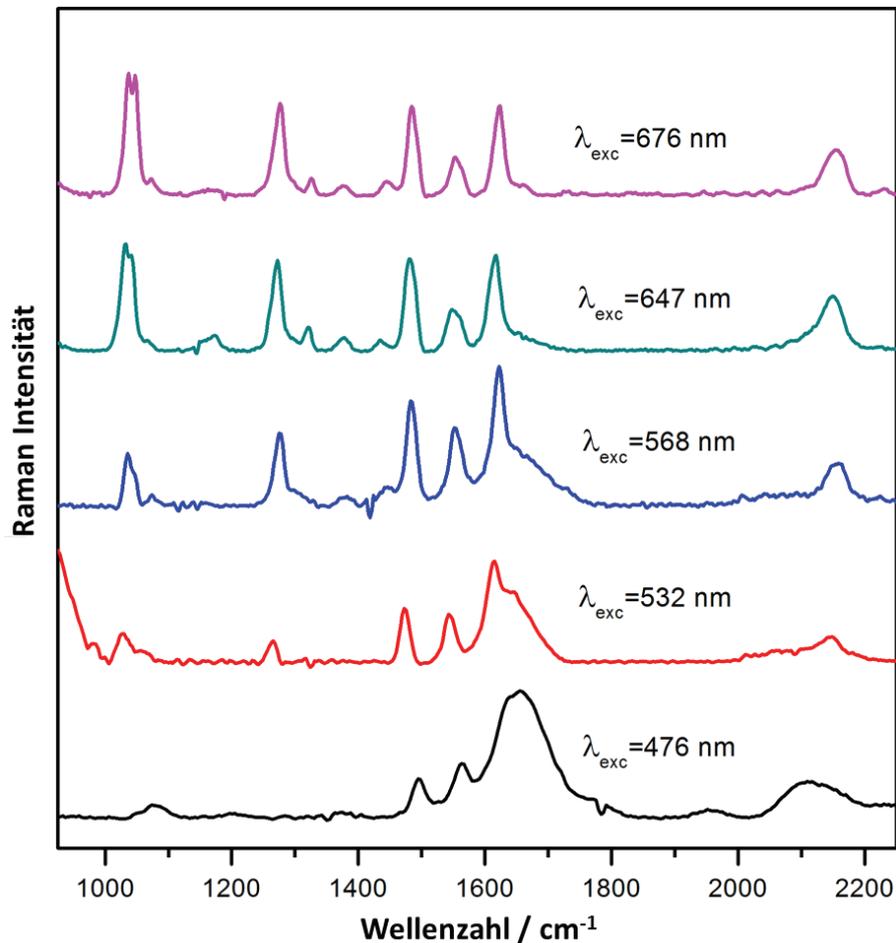


Abbildung 3.15: SERRS-Spektren von N719 auf sphärischen Goldnanopartikeln aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.

In den SERRS-Spektren, aufgenommen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, des Rutheniumfarbstoffs N749 angebunden an Au-Kugeln, manifestiert sich ebenso ein Dispersionsverhalten, dass einem resonanten Verstärkungsmechanismus impliziert (siehe Abbildung 3.16). Die Bande bei 1473 cm^{-1} ist hierbei besonders prominent. Ihre In-

tensität relativ zu der benachbarten Bande bei 1608 cm^{-1} steigt zunächst an, wenn die Anregungswellenlänge von 476 nm auf 514 nm gewechselt wird. Bei weiterer Verschiebung in den roten Spektralbereich nimmt die relative Intensität dieser Bande jedoch wieder ab. Wie schon im Falle des Rutheniumkomplexes N719 gebunden an Au-Kugeln diskutiert, ist auch hier der Abstand der Banden im Spektrum zu klein, um den sekundären Verstärkungsmechanismus für diese Dispersion verantwortlich zu zeichnen. Des Weiteren müssten in diesem Fall beide Raman-Banden das gleiche Dispersionsverhalten aufweisen. Auch die beiden benachbarten Raman-Banden bei 1446 und 1473 cm^{-1} im SERRS-Spektrum zeigen ein Dispersionsverhalten bei Verschiebung der Anregungswellenlänge im sichtbaren Spektralbereich, dass nicht mit dem SERS-Mechanismus erklärt werden kann. So scheint die Bande bei 1473 cm^{-1} zunächst an Signalintensität zu verlieren, wenn die Anregungswellenlänge in den roten Spektralbereich verschoben wird. Bei einer Anregungswellenlänge von 647 nm werden beide Banden jedoch wieder mit gleicher Intensität detektiert. Im Spektrum aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 676 nm erscheint die Bande bei 1473 cm^{-1} mit so schwacher Intensität, dass sie nur noch eine Schulter der Bande bei 1446 cm^{-1} darstellt.

Ähnlich den beiden Rutheniumfarbstoffen N719 und N749, lässt sich auch in den SERRS-Spektren des Rutheniumkomplexes Z907, aufgenommen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (Abbildung 3.17), eine Dispersion der Intensitätsverhältnisse beobachten, die nicht mit dem SERS-Verstärkungsmechanismus kongruiert. Die Raman-Bande bei 1542 cm^{-1} wächst kontinuierlich in ihrer Intensität bei Verschiebung der Anregungswellenlänge in den roten Spektralbereich, verglichen mit der Bande bei 1610 cm^{-1} . Auch die Bande bei 1473 cm^{-1} scheint an Intensität zu gewinnen, verglichen mit der Bande bei 1610 cm^{-1} , wenn weiter im roten Bereich angeregt wird. Dieses Verhalten kehrt sich bei einer Anregung mit 676 nm um. Im Vergleich zum Spektrum angeregt mit 647 nm , verliert die Bande bei 1473 cm^{-1} an Intensität, verglichen mit der Raman-Bande bei 1610 cm^{-1} . Auch in diesem Fall ist der spektrale Bandbereich in dem sich diese drei Banden befinden zu klein, um die Beobachtungen mit dem sekundären elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus zu erklären.

Weitere, eng benachbarte Banden, die ein resonantes Dispersionsverhalten aufweisen, sind die Raman-Banden bei 1266 und 1301 cm^{-1} . Die Raman-Bande bei 1266 cm^{-1} im SERRS-Spektrum gewinnt bei Verschiebung der Anregungswellenlänge in den roten Spektralbereich an Intensität. Währenddessen ist die Bande bei 1301 cm^{-1} bei einer Anregung im blauen oder grünen Spektralbereich nicht sichtbar. Erst bei einer Anregungswellenlänge von 568 nm kann diese Bande im SERRS-Spektrum detektiert werden. Ihre Intensität steigt zunächst bei einer weiteren Rotverschiebung der Anregungswellenlänge,

nimmt aber im Spektrum, erhalten mit einer Anregungswellenlänge von 676 nm, wieder ab.

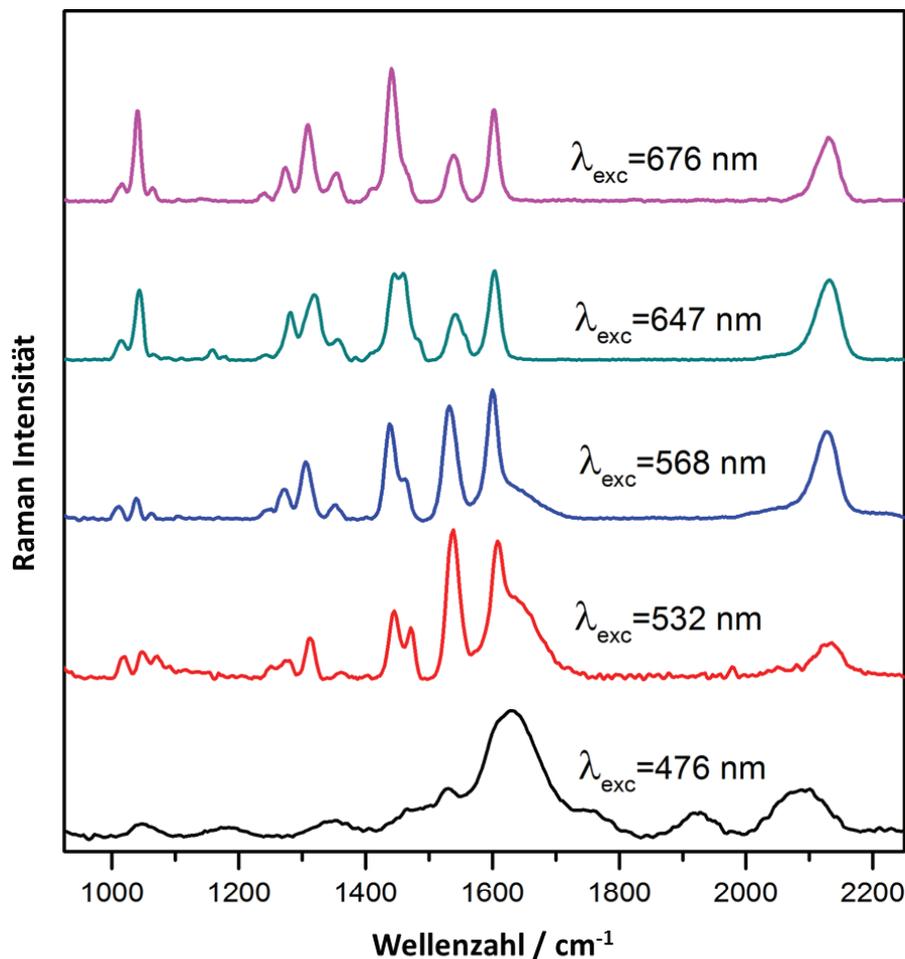


Abbildung 3.16: *SERRS-Spektren von N749 auf sphärischen Goldnanopartikeln aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.*

Eine solche Signaldispersion, die im Widerspruch zu einem nicht-resonanten SERS-Verstärkungsmechanismus steht, lässt sich für alle untersuchten Proben feststellen. Es zeigen sich Änderungen in den relativen Intensitätsverhältnissen einzelner und sogar benachbarter Raman-Banden zueinander, wenn die Anregungswellenlänge im sichtbaren Spektralbereich verschoben wird. Eine homogene Veränderungen der Intensitätsverhältnisse über das ganze Spektrum, wie es durch den sekundären elektromagneti-

schen Verstärkungsmechanismus verursacht würde, ist nicht auszumachen. Das Dispersionsverhalten ist dabei unabhängig von der verwendeten Nanopartikelgeometrie, daher der plasmonischen Eigenschaften des Systems, und wir nicht nur bei den besprochenen Proben, sondern auch für die Rutheniumfarbstoffe angebunden an Gold-Nanopbeans und Au/Pt/Au-Nanorasberries festgestellt. Da die Beobachtungen der Signaldispersion nicht mit den Erwartungen eines nicht-resonanten SERS-Verstärkungsmechanismus übereinstimmen, sollte ein resonantes Modell in Betracht gezogen werden.

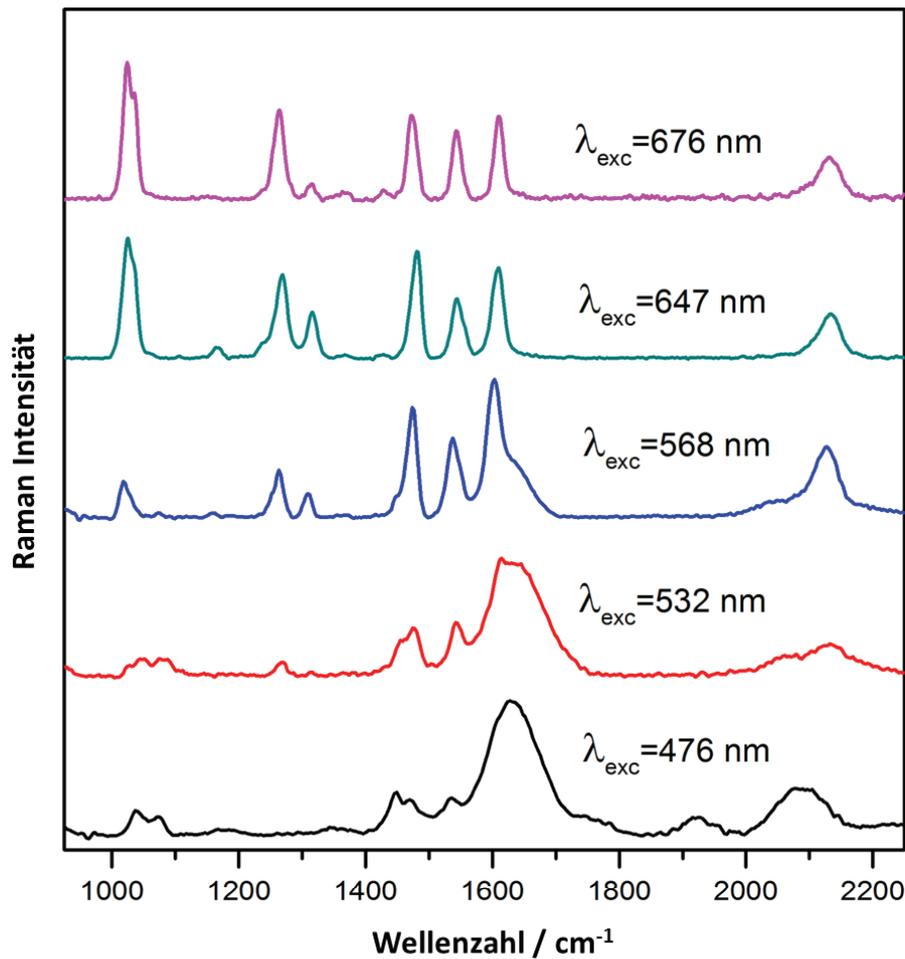


Abbildung 3.17: SERRS-Spektren von Z907 auf sphärischen Goldnanopartikeln aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.

Mittels TD-DFT-Berechnungen wurde bereits festgestellt, dass die Bande im Absorp-

tionsspektrum der untersuchten Rutheniumkomplexe, die als MLCT-Bande bezeichnet wird, tatsächlich aus einer Vielzahl elektronischer Übergänge besteht. Die Natur dieser elektronischen Übergänge ist mannigfaltig: Es finden sich neben reinen MLCT-Übergängen in diesem Bereich auch ligandzentrierte und Mischübergänge.[29, 32] Diese Überlagerung verschiedener elektronischer Übergänge im Bereich der MLCT-Bande der Rutheniumfarbstoffe kann das unterschiedliche Dispersionsverhalten der verschiedenen Raman-Banden erklären, da der Verstärkungsfaktor des Resonanz-Raman-Effektes mit der Natur des angeregten elektronischen Überganges verknüpft ist (siehe Abschnitt 2.5). Bei Änderung der Anregungswellenlänge im Bereich der breiten MLCT-Bande werden so überlappende Bereiche verschiedener elektronischer Übergänge durchlaufen und Banden im Spektrum, je nach Stärke der Kopplung mit dem jeweiligen angeregten elektronischen Übergängen, mehr oder minder verstärkt. Bringt man nun ein Molekül, das einer solchen resonanten Raman-Verstärkung unterliegt in die Nähe einer plasmonischen Struktur, kommt zusätzlich ein SERS-Verstärkungsmechanismus zum tragen. Das Zusammenwirken dieser beiden Verstärkungsmechanismen wird als resonante SERS-Verstärkung oder SERRS-bezeichnet. Wie im Fall der nicht-resonanten SERS-Verstärkung, kann auch für den SERRS-Mechanismus die Verstärkung in zwei Beiträge aufgeteilt werden: Die elektromagnetische und die chemische Verstärkung. Die elektromagnetische Verstärkung, als reiner Effekt der Nahfeldverstärkung in der Nähe der plasmonisch aktiven Nanostruktur, bleibt hierbei von resonanten Effekten unberührt. Die chemische Verstärkung, die auf der elektronischen Kopplung von Analyt und SERRS-Substrat beruht, wird jedoch maßgeblich verändert. Für eine nicht-resonante SERS-Verstärkung lässt sich der chemische Beitrag der Verstärkung quantenmechanisch ähnlich diskutieren, wie der Verstärkungsmechanismus der Resonanz-Raman-Streuung (vgl. Abschnitt 2.5). Hierbei treten jedoch Metall-Molekül- und Molekül-Metall-Kopplungsterme auf. Im Fall eines resonanten SERS-Mechanismus mischen diese Beiträge zusätzlich mit den Termen, die durch die resonante Raman-Verstärkung entstehen. Es werden also nicht, wie bei einer Resonanz-Raman-Verstärkung, unterschiedliche elektronische Zustände des Moleküls bei Verschiebung der Anregungswellenlänge im sichtbaren Spektralbereich durchlaufen. Vielmehr werden unterschiedliche Kopplungen des Metall-Molekül-Systems angeregt, die sich im allgemeinen von den elektronischen Übergängen des ungebundenen Moleküls unterscheiden.

Um die, bisher rein qualitativ diskutierte, Dispersion der SERRS-Signalintensität zu quantifizieren, können die Raman-Spektren des externen Standards Tetradekan herangezogen werden. Hierzu werden ausgewählte Banden der SERRS-Spektren und des Standardspektrums mit Lorentz-Funktionen gefittet, so dass der Quotient der Peakflächen

einen relativen SERRS-Verstärkungsfaktor, EF_{rel} , für die einzelnen Banden im SERRS-Spektrum, bezogen auf den externen Raman-Standard, darstellt:

$$EF_{rel} = \frac{x_{Std} A_{Ru}}{x_{Ru} A_{Std}} \quad (3.1)$$

Dabei ist x_{Std} und x_{Ru} der Stoffmengenanteil von Standardsubstanz und Rutheniumfarbstoff. A_{Std} und A_{Ru} stellen die jeweiligen Peakflächen der Raman-Banden von Standardsubstanz und Rutheniumkomplex dar. Um den Einfluss der ω^4 -Abhängigkeit der Raman-Signalintensität und der Gerätefunktion des Spektrometers möglichst zu umgehen, wurden solche Banden des Tetradekanspektrums für die Berechnung herangezogen, die spektral nahe den einzelnen Banden des SERRS-Spektrums liegen. Leider erlaubt dieser Ansatz keine Berechnung eines relativen Verstärkungsfaktors für die SERRS-Banden der Isothiocyanat-Streckschwingung, da sich im Spektrum von Tetradekan kein Signal im Wellenzahlbereich von 2000-2300 cm^{-1} finden lässt.¹⁰

Trägt man das erhaltene Verstärkungsprofil für den Rutheniumfarbstoff N719 nun zusammen mit den Extinktionsspektren der Goldkugeln, Gold-Nanopeanuts und den Au/Pt/Au-Raspberries auf, ist unmittelbar ersichtlich, dass dieses Profil keine Gemeinsamkeiten mit dem spektralen Verlauf der Extinktion der Partikel aufweist (Abbildung 3.18). Auch eine Übereinstimmung mit dem Verlauf der MLCT-Bande des Rutheniumkomplexes lässt sich nicht feststellen. Das Profil ist dabei für die beiden untersuchten Raman-Banden sehr ähnlich. Da sich, sowohl mit dem spektralen Verlauf der MLCT-Bande der Rutheniumkomplexe, als auch, mit dem Verlauf der Extinktionsspektren der Nanopartikel und dem Dispersionsprofil der SERRS-Signalintensität keine Gemeinsamkeiten finden lassen, ist das Verstärkungsprofil eine Folge der Kombination von metallischem Gold und den Rutheniumfarbstoffen.

Im Fall des Rutheniumkomplexes N749 ergeben sich ähnliche Verstärkungsprofile (siehe Abbildung 3.19).¹¹ Auch hier lassen sich keine Gemeinsamkeiten des Verstärkungsprofils der SERRS-Signalintensitäten mit den Extinktionsspektren der verwendeten Nanostrukturen feststellen. Ebenso ergibt eine Betrachtung der MLCT-Bande des Rutheniumfarbstoffs keine Korrelation mit dem Verstärkungsprofil. Es ist der gleiche Trend wie bei der Untersuchung der relativen Verstärkungsfaktoren des Metallkomplexes N719 auszumachen. Die Verstärkung des SERRS-Signales wird bei Verschiebung der Anregungswellenlänge in den roten Spektralbereich größer. Das Verstärkungsprofil scheint,

¹⁰Da die Standardsubstanz gleichzeitig das Trägeröl für das mikrofluidische System darstellt, ist ein Wechsel des Standards technisch nicht ohne Weiteres möglich.

¹¹Im Falle fehlender Datenpunkte war das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren zu gering, um die Bandenflächen zu extrahieren.

wie schon für den Rutheniumfarbstoff N719 festgestellt, eine Folge der Kombination der Goldnanopartikel mit dem Rutheniumfarbstoff zu sein.

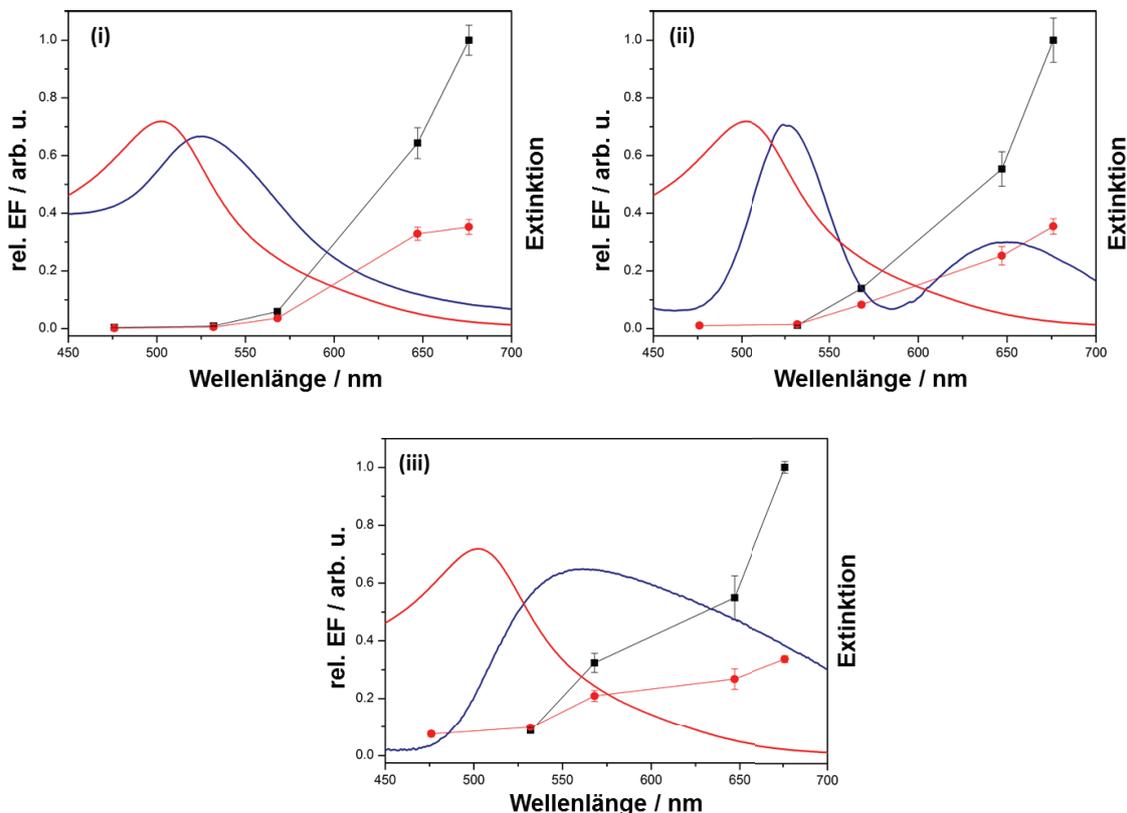


Abbildung 3.18: Verstärkungsprofil der Raman-Banden bei 1269 (schwarze Quadrate) und 1476 cm^{-1} (rote Punkte) des Rutheniumfarbstoffs N719 angebonden an (i) Nanopeanuts, (ii) Nanoraspberries und (iii) sphärischen Goldnanopartikeln bei verschiedenen Anregungswellenlängen dargestellt mit den Extinktionsspektren der jeweiligen Nanostrukturen (blaue Linie) und dem Spektrum des Rutheniumfarbstoffs N719 (rote Linie).

Das SERRS-Verstärkungsprofil für den Rutheniumfarbstoff Z907 ist in Abbildung 3.20 gezeigt.¹² Es ist ebenso wie für die Komplexe N719 und Z907 zusammen mit dem Extinktionsspektrum der untersuchten Nanostruktur und dem Verlauf der MLCT-Bande des Farbstoffs dargestellt. Auch für den dritten untersuchten Rutheniumkomplex ist ersichtlich, dass das Verstärkungsprofil nicht dem Verlauf der Extinktion der verwendeten Partikel folgt. Es ergibt sich auch hier keine Verbindung mit der MLCT-Bande des Rutheniumfarbstoffs. Wie auch für die anderen beiden Farbstoffe diskutiert, steigt

¹²Im Falle fehlender Datenpunkte war das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren zu gering, um die Bandenflächen zu extrahieren.

der Verstärkungsfaktor bei Verschiebung der Anregungswellenlänge in den roten Spektralbereich für alle untersuchten Raman-Banden. Die elektronische Wechselwirkung von Rutheniumfarbstoff und Metallpartikel scheint also auch für den Farbstoff Z907 für das SERRS-Verstärkungsprofil verantwortlich zu sein.

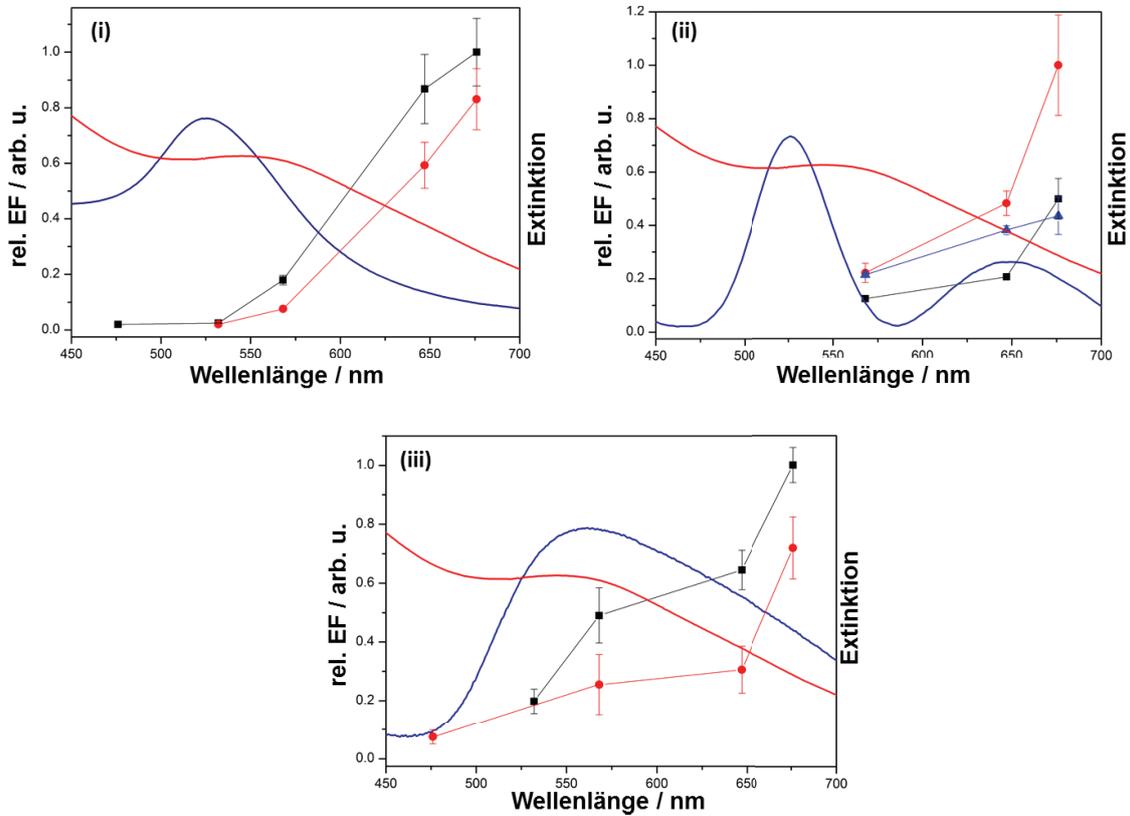


Abbildung 3.19: Verstärkungsprofil der Raman-Banden bei 1447 (schwarze Quadrate), 1266 (rote Kreise) und 1065 cm^{-1} (blaue Dreiecke) des Rutheniumfarbstoffs N749 angebunden an (i) Nanopeanuts, (ii) Nanoraspberries und (iii) sphärischen Goldnanopartikeln bei verschiedenen Anregungswellenlängen dargestellt mit den Extinktionsspektren der jeweiligen Nanostrukturen (blaue Linie) und dem Spektrum des Rutheniumfarbstoffs N749 (rote Linie).

Die Ähnlichkeit der Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren der untersuchten Rutheniumfarbstoffe hat bereits auf die resonante Natur des SERS-Verstärkungsmechanismus der untersuchten Metallpartikel-Molekül-Verbindungen hingedeutet. Durch die qualitative Diskussion der Dispersion der SERRS-Signalintensitäten der untersuchten Rutheniumfarbstoffe in diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass ein nicht-resonanter

SERS-Verstärkungsmechanismus ausgeschlossen werden kann. Die SERRS-Spektren der untersuchten Proben, aufgenommen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, weisen Dispersionen einzelner, teilweise sogar benachbarter Raman-Banden auf. Diese Beobachtung steht dem Dispersionsverhalten entgegen, das man im Fall eines SERS-Mechanismus, verursacht durch die sekundäre elektromagnetische Verstärkung, erwarten würde.

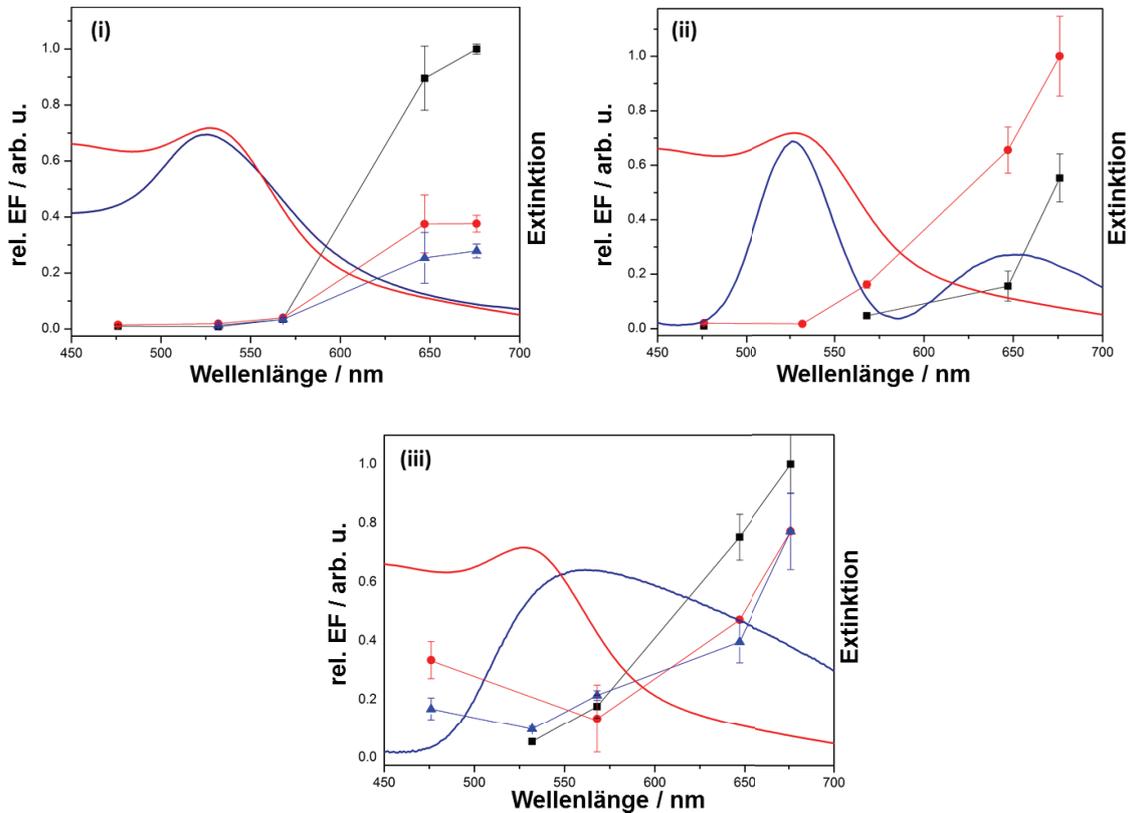


Abbildung 3.20: Verstärkungsprofil der Raman-Banden bei 1258 (schwarze Quadrate), 1473 (rote Kreise) und 1542 cm^{-1} (blaue Dreiecke) des Rutheniumfarbstoffs Z907 angebunden an (i) Nanopeanuts, (ii) Nanoraspberries und (iii) sphärischen Goldnanopartikeln bei verschiedenen Anregungswellenlängen dargestellt mit den Extinktionsspektren der jeweiligen Nanostrukturen (blaue Linie) und dem Spektrum des Rutheniumfarbstoffs Z907 (rote Linie).

Der quantitative Vergleich der relativen Verstärkungsfaktoren einzelner SERRS-Banden der Rutheniumkomplexe bei unterschiedlichen Anregungswellenlänge unterstützt die Vermutung eines SERRS-Verstärkungsmechanismus. Die Verstärkungsprofile unterscheiden sich merklich vom Verlauf der Extinktionsspektren der verwendeten Nanostrukturen.

Sie sind zudem unabhängig davon, ob sphärische Goldnanopartikel, Au-Nanopartikel oder Au/Pt/Au-Nanoraspberries als SERS-Substrat verwendet werden. Auch eine Gemeinsamkeit mit der MLCT-Bande der Rutheniumkomplexe kann nicht ausgemacht werden. Die beobachteten Verstärkungsprofile sind also eine Konsequenz des Zusammenwirkens von Metallpartikeln und Rutheniumfarbstoffen und es handelt sich bei dem vorliegenden Verstärkungsmechanismus tatsächlich um eine resonante SERS-Verstärkung. Damit kann eine elektronische Interaktion der metallischen Nanopartikel und der Rutheniumfarbstoffe angenommen werden.

Diese Beobachtung stellt die Grundlage für weitere Untersuchungen zur photokatalytischen Leistung dieser künstlichen Reaktionszentren dar. Die Durchführung dieser grundlegenden mechanistischen Experimente wurde durch die Applikation des Mikrofluidik SERS-Chips ermöglicht. Nur so konnten die notwendigen Anforderungen an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erfüllt werden. Das mikrofluidische System hat sich als effizient und ressourcenschonend erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung des mikrofluidischen SERS-Chips spektroskopische Informationen gleicher Qualität, wie in einem konventionellen 90°-Aufbau erhalten werden können. Das verwendete Probenvolumen war jedoch eine Größenordnung kleiner. Eine weitere Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Steigerung der Effizienz der mechanistischen Untersuchung, konnte durch die Einführung einer automatisierten Nachbearbeitung der erhaltenen Daten erreicht werden.

3.2. Design und Untersuchung eines Modellkatalysators

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die elektronische Interaktion zwischen den verwendeten metallischen Nanopartikel und den angebondenen Rutheniumfarbstoffen untersucht. Eine solche elektronische Interaktion in den hergestellten artifiziellen Reaktionszentren ist eine notwendige Prämisse zur Verwendung dieser Konjugate für photokatalytische oder photovoltaische Anwendungen. Aus den angestellten Betrachtungen anhand des Vergleichs der Raman-Spektren der Proben kann nur auf das Vorhandensein einer elektronischen Interaktion geschlossen werden, nicht aber auf die Natur eines eventuell stattfindenden photoinduzierten Ladungstransfers. Daher ist es notwendig, die photokatalytischen Eigenschaften der hergestellten Metallpartikel-Molekül-Verbindungen zu untersuchen. Zu diesem Zweck bietet sich der Entwurf und die Darstellung eines Modellkatalysators an, um die photokatalytische Effizienz der untersuchten Rutheniumfarbstoff-Metallnanopartikel-Konjugate als Photosensibilisatoren für Titandioxid zu erproben.

Der im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Katalysator besteht zunächst aus einem sphärischen Silicakern in einer Größenordnung von 500 nm als Trägermaterial. Auf diesem Träger wird eine Schicht des Photokatalysators TiO_2 aufgebracht, die mit APTMS (3-Aminopropyltrimethoxysilan) Molekülen versehen wird. Diese exponieren eine Aminogruppe, die zur Verankerung metallischer Nanopartikel genutzt werden kann. Weiter kann dann die Konjugation des Katalysators mit Rutheniumfarbstoffen nach den bereits erarbeiteten Protokollen erfolgen (siehe Abbildung 3.21). Um nun die photokatalytische Wirksamkeit dieses Nanoblackberry-Katalysators zu erproben, soll der Standardversuch der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau (MB) angewandt werden. Dabei soll der photokatalytische Umsatz unter Verwendung Rutheniumfarbstoff-beladener sowie unbeladener Katalysatorpartikel untersucht werden. So soll der Einfluss der angebondenen Rutheniumkomplexe auf den katalytischen Umsatz studiert werden. Des Weiteren wird der photokatalytische Umsatz von $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Kern-Schale-Partikeln studiert, um den Einfluss der Funktionalisierung mit metallischen Nanopartikeln zu erfassen. Auch hier sollen Katalysatorpartikel mit angebondenen Rutheniumfarbstoffen und ohne angebundene Metallkomplexe untersucht werden.

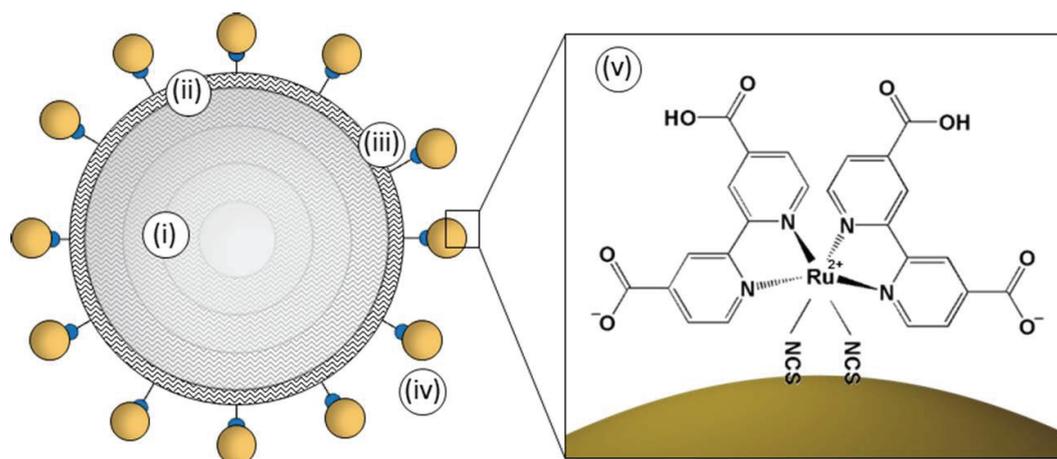


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung des Nanoblackberry-Modellkatalysators: (i) Epitaktisch gewachsener Silicakern, (ii) TiO_2 -Schicht, (iii) APTMS Linke-Moleküle, (iv) Metallische Nanopartikel und (v) Konjugation mit Rutheniumfarbstoffen.

3.2.1. Darstellung des Katalysators

Wie in Abbildung 3.21 dargestellt, werden zunächst relativ große, sphärische Silica-partikel hergestellt. Um eine möglichst schmale Größenverteilung zu erhalten, wurde ein Aufwachsverfahren gewählt: Zunächst werden mittels eines modifizierten Stöber-Protokolls kleinere Silicakugeln hergestellt.[149] Nach erneuter Zugabe der Silicavorstufe TEOS (Tetraethylorthosilicat) zur Reaktionslösung fungieren diese als Kristallisationskeime für einen weiteren Wachstumsschritt. Diese Prozedur wird achtmal wiederholt, bis die gewünschte Größe der Silicakugeln erreicht ist. Eventuell anfallende Nebenprodukte an kleinen Silicapartikeln, lassen sich auf Grund des enormen Größenunterschieds von einigen hundert Nanometern leicht durch Zentrifugation abtrennen. Die so gewonnenen Silicakugeln weisen eine Größe von 667 ± 30 nm auf (elektronenmikroskopische Aufnahme siehe Abbildung 3.22 (i)).

Um die Titandioxidschicht zu etablieren, wurden die Silicakugeln zunächst mit einer Hülle des Aminosilans APTMS funktionalisiert. Die exponierten Aminogruppen an der Oberfläche der Silicakugeln sind nun in der Lage die TiO_2 -Vorstufe TTIP (Titan-tetraisopropoxid) lose zu koordinieren. So wird das Wachstum von einzelnen TiO_2 -Kristallen in der Reaktionslösung vermieden und eine möglichst gleichmäßige Beschichtung der Trägerpartikel erreicht. Wie schon im vorangegangenen Schritt der Synthese ermöglicht auch hier der Größenunterschied zwischen dem gewünschten Produkt und eventuell als Nebenprodukt anfallenden, kleinen Titandioxidpartikeln eine einfache Tren-

nung durch Zentrifugation. Der Nachweis der erfolgreichen Beschichtung erfolgt mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy - EDX). Ein Vergleich der EDX-Spektren der einzelnen Zwischenstufen ist in Abbildung 3.23 gegeben. Die Titan $K\alpha$ -Linie bei 4,5 keV lässt sich im Spektrum der $\text{SiO}_2@TiO_2$ -Partikel klar ausmachen. Diese Bande ist nicht im Spektrum der SiO_2 -Partikel zu detektieren. Da, nicht in den SEM-Aufnahmen aufgelöste, kleine Titandioxidpartikel durch die Syntheseführung ausgeschlossen sind, handelt es sich hierbei tatsächlich um eine TiO_2 -Schicht auf der Oberfläche der Partikel. Mittels standardloser quantitativer Röntgenanalyse kann der Anteil an Titan in der Probe zu 0,2 mol-% bestimmt werden. Verrechnet man diese Konzentration mit der Partikelgröße ergibt sich, dass die Bedeckung der Oberfläche der SiO_2 -Partikel mit TiO_2 unterhalb einer Monolage liegt.¹³ Somit kann ein inselartiges Aufwachsen der TiO_2 -Schicht angenommen und auf die Präsenz offener Kristallfacetten geschlossen werden.

Damit die Beladung des Katalysators mit metallischen Nanopartikeln erfolgen kann, werden die $\text{SiO}_2@TiO_2$ -Partikel erneut mit APTMS beschichtet und nach Aufreinigung mittels Zentrifugation mit der kolloidalen Lösung metallischer Nanopartikel vermischt. Zwei verschiedene Katalysatoren wurden auf diese Weise hergestellt: Au- $\text{SiO}_2@TiO_2$ -Blackberry-Partikel (Au-BB) beladen mit Goldnanopartikeln (45 nm im Durchmesser) und Au/Pt- $\text{SiO}_2@TiO_2$ -Blackberry-Partikel (Au/Pt-BB) zusätzlich beladen mit Platinpartikeln (5 nm im Durchmesser) als Cokatalysator. In Abbildung 3.22 (ii) ist eine SEM-Aufnahme der Au-BB-Partikel im BSE-Modus (rückgestreute Elektronen) gezeigt. Bei den hellen Flecken auf der Oberfläche handelt es sich um Bereiche schwerer Elemente. Die Größe der Bereiche in denen sich schwere Elemente ausmachen lassen, stimmt mit ca. 50 nm gut mit dem Durchmesser der verwendeten Goldnanopartikel überein. Mittels EDX-Spektroskopie lässt sich dieses Schwerelement tatsächlich als Gold identifizieren: Die Linien der Gold-L-Serie bei 9.7 keV (Au $L\alpha$) und der Gold-M-Serie (2.1 keV) sind deutlich sichtbar und weder im EDX-Spektrum der SiO_2 noch der $\text{SiO}_2@TiO_2$ -Partikel zu finden.

¹³Die Masse einer Silicakugel ($\rho_{SiO_2} = 2,65 \text{ g/cm}^3$) mit einem Durchmesser von 667 nm ergibt sich zu $4,1 \times 10^{-13} \text{ g}$. Bezieht man die Molmassen von Silizium und Titan ($M_{G,Ti} = 47,9 \text{ u}$; $M_{G,Si} = 28,1 \text{ u}$) sowie das gemessene Molmassenverhältnis von 0,2 mol-% ein, ergibt sich die Masse der TiO_2 -Hülle pro Partikel zu $8,2 \times 10^{-16} \text{ g}$. Mit der Dichte von TiO_2 ($\rho_{TiO_2} = 4,23 \text{ g/cm}^3$) ist das Volumen der TiO_2 -Hülle und damit ihre Schichtdicke zugänglich, der mit 0,13 nm unterhalb der Gitterkonstante von TiO_2 liegt.

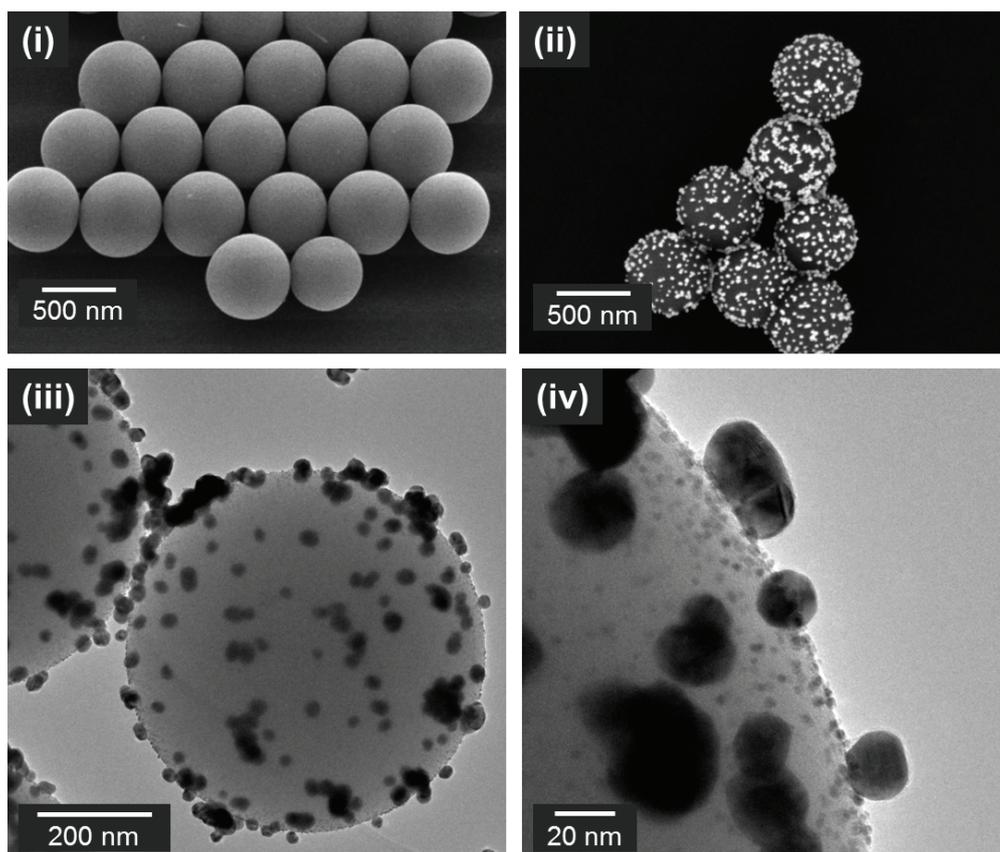


Abbildung 3.22: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen Zwischenstufen des Nanoblackberry-Katalysators: (i) Silicakugeln, (ii) BSE-Aufnahme der goldbeladenen Nanoblackberries, (iii) und (iv) TEM Aufnahmen der Gold/Platin cofunktionalisierten Nanoblackberries.

Die verwendeten Platinnanopartikel sind zu klein, um mit SEM aufgelöst zu werden. Daher wurden TEM-Aufnahmen der Au/Pt-BB-Partikel angefertigt (siehe Abbildung 3.22 (iii) und (iv)). Auf diesen sind in der Tat neben den großen Goldnanopartikeln kleinere Partikel zu erkennen, die mit der Größe der verwendeten Platinpartikel in guter Übereinstimmung sind. Im EDX-Spektrum der Au/Pt-BB-Partikel lassen sich deutlich die beiden L-Linien der Elemente Gold (9.7 keV Au $L\alpha$) und Platin (9.4 keV Pt $L\alpha$) unterscheiden. Bei den kleineren Partikeln, die sich in den TEM-Aufnahmen zeigen, handelt es sich also um die eingesetzten Platinpartikel. Die APTMS-Funktionalisierten $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Kern-Schale Partikel sind also ebenso in der Lage, Platinnanopartikel an der Oberfläche zu binden.

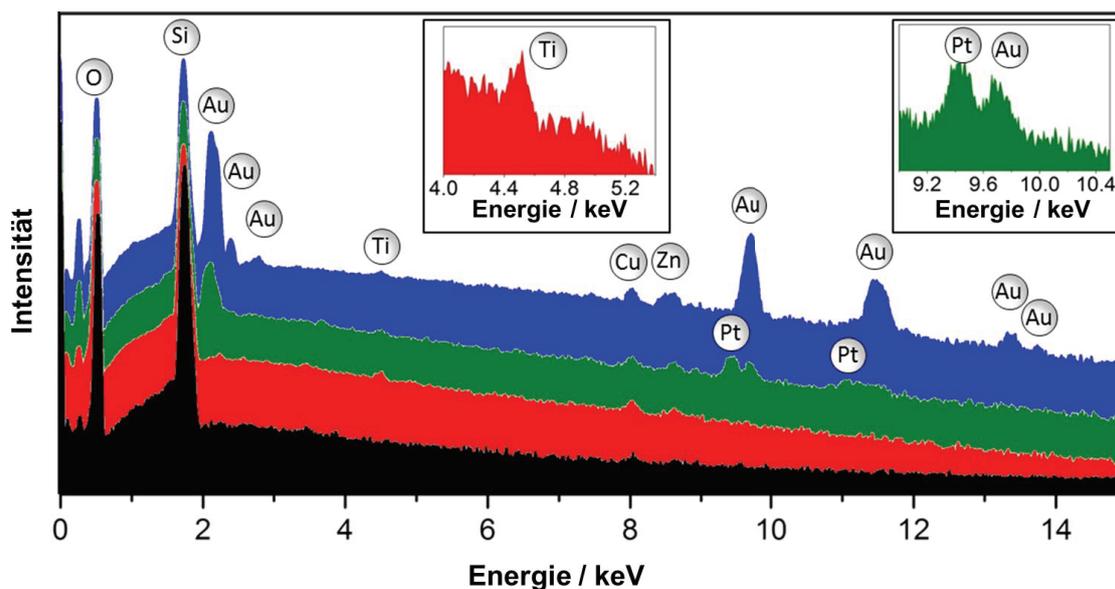


Abbildung 3.23: EDX-Spektren der einzelnen Synthesestufen des Katalysators: Silicakugeln (schwarz), $\text{SiO}_2@TiO_2$ -Partikel (rot), Au/Pt-BB (grün) und Au-BB (blau). Die Signale sind mit den entsprechenden Elementensymbolen versehen. Die Signale von Kupfer und Zink stammen vom Probenhalter des Elektronenmikroskops (Messing).

Die Anbindung der Rutheniumfarbstoffe N719, N749 und Z907 kann nun, wie in Abschnitt 3.1.1 für andere metallische Nanopartikel besprochen, durch einfache Konjugation der BlackBerry-Partikel erfolgen. Neben den Isothiocyanat-Gruppen, über die eine Anbindung an die metallischen Strukturen auf den Katalysatorpartikeln ermöglicht wird, enthalten die verwendeten Rutheniumkomplexe ebenfalls Carboxyl-Gruppen, die in der Lage sind, an die TiO_2 -Fläche des Katalysators zu binden. Ein Vergleich der Reaktionszeiten¹⁴ zeigt jedoch, dass die Anbindung an die metallischen Partikel kinetisch stark begünstigt ist. Ebenso ist auch die Bindungsenergie für eine Gold-Schwefel-Bindung (45 kcal/mol) höher als die Energie für die Anbindung einer Carboxylgruppe an eine TiO_2 -Oberfläche (30 kcal/mol).[90, 152] Die erfolgreiche Anbindung der Rutheniumkomplexe kann auch in diesem Fall mittels UV/Vis- und oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie erfolgen (vgl. Abschnitt 3.1.1). Ein Vergleich der Extinktionspektren (Abbildung 3.24) der Konjugate mit den nicht funktionalisierten Nanoblackberries weist eine Rotverschiebung der LSPR-Bande in einer Größenordnung von etwa

¹⁴Die Reaktionszeiten für die Funktionalisierung von Titandioxid mit den genannten Rutheniumfarbstoffen bewegen sich im Rahmen von 18-30 h,[33, 150, 151] während sich eine Konjugation von Metallnanopartikel mit den Komplexen bereits nach 30 min erreichen lässt.[62, 63]

10 nm auf. Diese Rotverschiebung bewegt sich in derselben Größenordnung, wie auch schon für die Konjugate der sphärischen Goldpartikel, Au-Nanopeanuts und Au/Pt/Au-Raspberries in Abschnitt 3.1.1 besprochen. Für die Au-BB-Partikel lässt sich ebenfalls eine Schulter im Bereich von 600 bis 700 nm im Extinktionsspektrum ausmachen. Diese Schulter entsteht auf Grund der plasmonischen Kopplung zwischen den metallischen Nanopartikeln durch ihre räumliche Nähe auf den SiO₂@TiO₂-Kern-Schale-Partikeln. Durch die geringere Beladung mit Goldnanopartikeln ist die LSPR-Bande im Spektrum der Au/Pt-BB-Partikel weniger stark ausgeprägt. Zusätzlich maskiert die charakteristische, optisch breite Extinktion der Platinpartikel die Rotverschiebung nach Rutheniumfarbstoff-Funktionalisierung (siehe Abbildung 3.24).

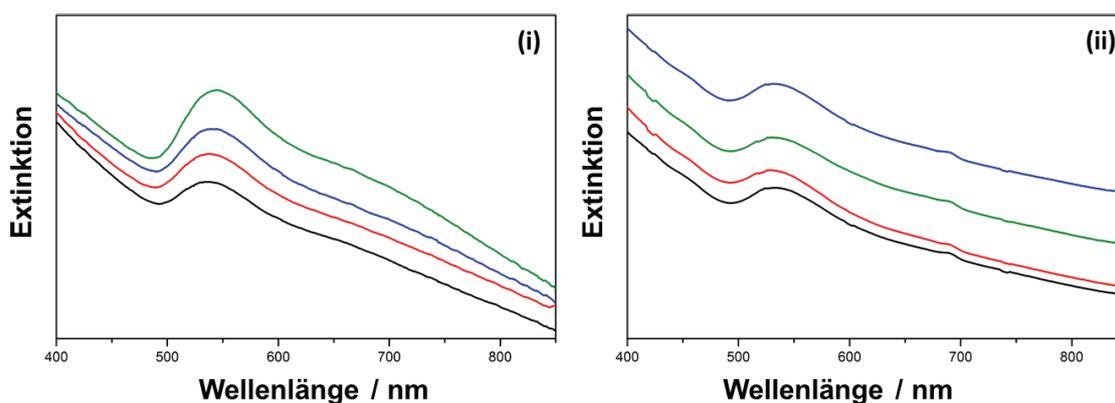


Abbildung 3.24: *Extinktionsspektren der Photokatalysatoren Au-BB (i) und Au/Pt-BB funktionalisiert mit N719 (rote Linie), N749 (grüne Linie), Z907 (blaue Linie) und ohne zusätzliche molekulare Funktionalisierung (schwarze Linie).*

Die SERRS-Spektren der Konjugate zeigen die charakteristische Bandenstruktur der verwendeten Rutheniumfarbstoffe N719, N749 und Z907 (siehe Abbildung 3.25). Durch wiederholtes Waschen wurde ausgeschlossen, dass die Spektren von überschüssigem Rutheniumfarbstoff aus der Reaktionslösung stammen. Des Weiteren ist es auf Grund des geringeren Verstärkungsfaktors für die Resonanz-Raman-Spektroskopie nicht möglich, die Raman-Spektren der Rutheniumkomplexe unter den gleichen Bedingungen ohne die Anwesenheit der metallischen Nanopartikel zu erhalten. Diese beiden Beobachtungen, die Verschiebung der LSPR-Bande in den Extinktionsspektren der Konjugate sowie der Verstärkungsfaktor der SERRS-Spektren, zeigen die erfolgreiche Funktionalisierung der Katalysatoren mit den Rutheniumfarbstoffen.

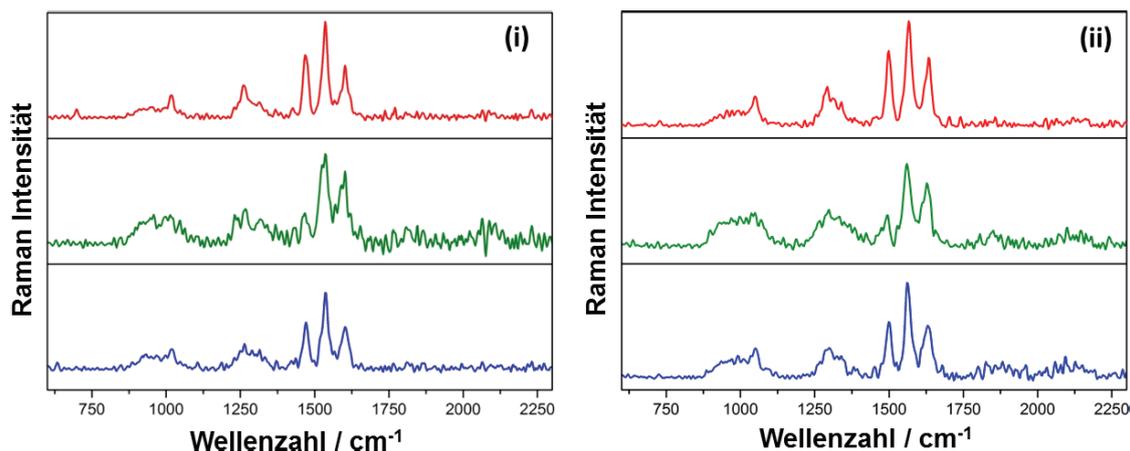


Abbildung 3.25: SERRS-Spektren der Rutheniumfarbstoffe N719 (rote Linie), N749 (grüne Linie) und Z907 (blaue Linie) immobilisiert auf (i) Au-BB- und (ii) Au/Pt-BB-Nanoblackberries (Anregungswellenlänge 514 nm).

3.2.2. Untersuchung der photokatalytischen Wirksamkeit

Zur Quantifizierung der photokatalytischen Wirksamkeit der Katalysatoren wurde der Standardversuch der photokatalytischen Zersetzung des Farbstoffs MB gewählt. Die Reaktionslösung aus Photokatalysator, einem artifiziellen Elektronendonator (Triethylamin) und MB wurde für eine Stunde im Dunkeln gerührt, damit sich das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Katalysator und Reaktand einstellen kann. Anschließend wird die Reaktionslösung in einem luftgekühltem Photoreaktor bei 25 °C mit einer 150 W Halogenlampe für 2,5 h bestrahlt. Um die direkte Anregung des Photokatalysators TiO_2 auszuschließen, wurde im optischen Weg vor dem Photoreaktor ein 390 nm Hochpass-Filter platziert. In einem Zeitintervall von 30 min wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie die Abnahme der MB-Konzentration quantifiziert. Da die verwendeten Photokatalysatoren am Punkt der maximalen Extinktion von MB bei 664 nm selbst eine nicht zu vernachlässigende Absorbanz besitzen, ist es nötig, die Spektren des Farbstoffs MB um diesen Wert zu korrigieren. Hierfür wurde vom gemessenen Extinktionswert am Punkt des Maximums der MB-Bande in der Reaktionslösung der Extinktionswert des Katalysators in einer äquivalenten Menge Wasser abgezogen. Eine detaillierte Beschreibung der photokatalytischen Experimente findet sich in Abschnitt 5.4. Um ein möglichst vollständiges Bild der photokatalytischen Leistung des Systems zu erhalten, wurden nicht nur Rutheniumfarbstoff-beladene und unbeladene Nanoblackberries verglichen, sondern

auch die photokatalytischen Eigenschaften der $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$ -Partikel untersucht.¹⁵ Die Abnahme der Konzentration von MB für alle untersuchten Katalysatoren ist in Abbildung 3.26 dargestellt. Da es sich bei der betrachteten Reaktion um eine katalytische Reaktion unter Verbrauch des Reaktanden handelt, kann eine chemische Kinetik erster Ordnung angenommen werden. Die berechneten Ratenkonstanten erster Ordnung¹⁶ sowie die Restkonzentrationen an MB ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: *Katalytischer Umsatz der untersuchten Photokatalysatoren: (a) Restkonzentration an MB nach der Photoreaktion in Prozent, (b) Ratenkonstanten erster Ordnung in $10^3 / \text{min}$.*

(a)	N719	N749	Z907	Ohne Farbstoff
Au-BB	7	14	11	18
Au/Pt-BB	9	7	8	12
$\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$	17	17	15	28
(b)	N719	N749	Z907	Ohne Farbstoff
Au-BB	16,72	12,44	14,09	10,99
Au/Pt-BB	16,35	17,92	16,97	14,05
$\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$	11,95	11,91	13,15	8,59

Es zeigt sich, dass die Restkonzentration an MB für alle untersuchten Proben geringer ist, wenn ein Rutheniumkomplex-funktionalisierter Photokatalysator verwendet wird (Zeilen in Tabelle 1). Die Absolutkonzentration an MB nach Photoreaktion ist im Falle der Rutheniumfarbstoff-beladenen Nanopartikel bis zu 13 % geringer im Vergleich zu den Blindproben, wie im Fall von Z907 auf $\text{SiO}_2\text{@TiO}_2$ -Kern-Schale Partikeln beobachtet (siehe Tabelle 1). Ebenso sind die Ratenkonstanten erster Ordnung bis zu 34 % höher, beim Vergleich von Au-BB konjugiert mit Rutheniumfarbstoffen zur Blindprobe von Au-BB ohne Konjugation (siehe Tabelle 1). Die Funktionalisierung der untersuchten Katalysatoren mit Rutheniumfarbstoffen wirkt sich also positiv auf den photokatalytischen Umsatz aus. Vergleicht man den katalytischen Umsatz der Katalysatoren, die mit metallischen Nanopartikeln beladen sind mit den Blindpro-

¹⁵Wegen der langsameren Anbindung der Rutheniumfarbstoffe an die Titandioxidoberfläche wurde in diesem Fall die Konjugationszeit auf 20 h erhöht.[33, 150, 151]

¹⁶Trägt man den natürlichen Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses $\ln([A]/[A]_0)$ über die Reaktionszeit t auf, ergibt sich eine Gerade. Die Ratenkonstante erster Ordnung k_1 kann durch lineare Regression direkt aus der Steigung der Geraden bestimmt werden.

ben, den $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Kern-Schale-Partikeln (Spalten in Tabelle 1), ist auch hier eine Steigerung des Umsatzes von bis zu 10 % zu erkennen. Die Restkonzentrationen an MB sind im Fall der Metallpartikel-beladenen Katalysatoren durchgängig geringer und die Ratenkonstanten für die MB-Zersetzung bis zu 40 % höher, verglichen mit den Blindproben ohne Metallpartikel-Beladung. Ein Vergleich der beiden verwendeten Nanopartikelarten, Au-BB und Au/Pt-BB, zeigt, dass die katalytische Leistung der Au/Pt-cofunktionalisierten Blackberries höher ist als bei einer reinen Goldbeladung. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da nanostrukturiertes Platin katalytisch hoch aktiv ist.[85] Es sollte jedoch in diesem Fall beachtet werden, dass die Beladung mit Platinpartikeln Goldpartikel auf der Katalysatoroberfläche verdrängt. Dies geht mit einer Verminderung der Extinktion des Katalysators einher. Eine genaue Einstellung des Verhältnisses von Platin- zu Goldkolloid wäre daher nötig, um die Leistung des Katalysators zu optimieren.

Ein direkter Vergleich des Einflusses der unterschiedlichen, in dieser Studie verwendeten Rutheniumfarbstoffe erweist sich als schwierig. Die enorme Extinktion der metallischen Nanopartikel sowie die Rotverschiebung der LSPR-Bande machen es unmöglich, einen quantitativen Vergleich der UV/Vis-Spektren der Katalysatorpartikel vor und nach der Funktionalisierung mit den Rutheniumfarbstoffen anzustellen. Eine quantitative Korrelation der Extinktionsspektren der reinen Farbstoffe mit der photokatalytischen Wirksamkeit der Modellkatalysatoren ist ebenso nicht möglich. Zwar korreliert der relativ geringe katalytische Umsatz der, mit dem Rutheniumfarbstoff N749 funktionalisierten, Nanoblackberries mit der vergleichsweise geringen Extinktion dieses Farbstoffs im Vergleich zu den Rutheniumkomplexen N719 und Z907, jedoch ist die MLCT-Bande des Farbstoffs N749 auch deutlich breiter und rotverschoben im Vergleich zur MLCT-Bande der beiden anderen verwendeten Rutheniumfarbstoffe (siehe Abbildung 3.27).

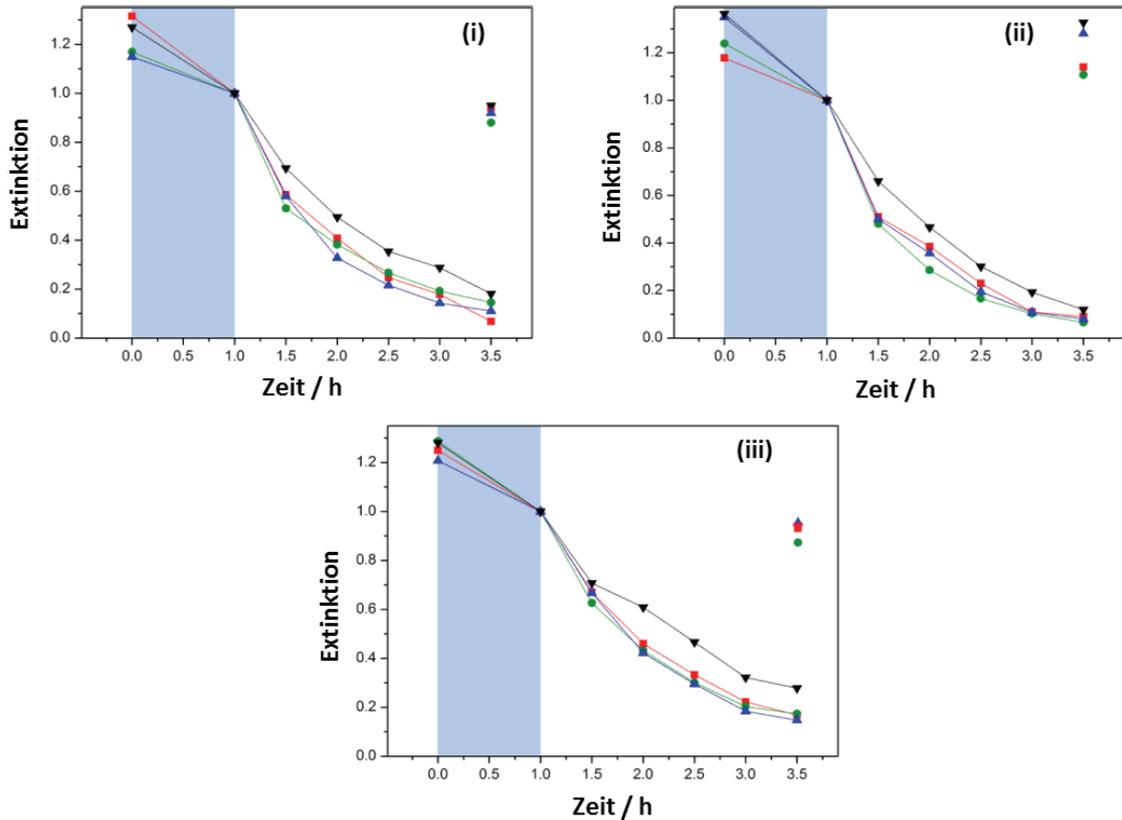


Abbildung 3.26: Abnahme der Konzentration von MB während der photokatalytischen Reaktion mit (i) Au-BB, (ii) Au/Pt-BB und (iii) $\text{SiO}_2@TiO_2$ Kern-Schale-Partikeln. Der blau markierte Bereich stellt die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts dar. Rote Quadrate entsprechen den mit N719, grüne Kreise den mit N749 und blaue Dreiecke den mit Z907 beladenen Proben. Die Blindproben ohne Farbstoffbeladung sind durch schwarze Dreiecke repräsentiert. Die Restkonzentration in den Dunkelproben (Reaktionslösung ohne Bestrahlung) ist bei der Zeitmarke 3,5 h zusätzlich aufgetragen.

Ein Vergleich anhand der reinen Extinktionsunterschiede erscheint des Weiteren für die untersuchten Katalysatoren nicht angebracht zu sein. Im Abschnitt 3.1.1 wurde die Konzentration der Rutheniumfarbstoffe in den Lösungen funktionalisierter Nanopartikel zu 10^{-7} M abgeschätzt. Das heißt, der Beitrag der Rutheniumkomplexe zur Gesamtextinktion einer solchen Lösung ist um durchschnittlich etwa zwei Größenordnungen geringer als der Beitrag der metallischen Nanopartikel. Die Steigerung des katalytischen Umsatzes durch die Funktionalisierung der Nanoblackberries mit Rutheniumfarbstoffen liegt jedoch in einem Bereich von 10 %. Allein die Extinktionszunahme durch Anbindung

der Rutheniumfarbstoffe an den Katalysator kann also nicht für die Steigerung des katalytischen Umsatzes in den untersuchten Systemen verantwortlich sein. Wie im Abschnitt 3.1.3 eingehend besprochen, weisen die Konjugate der untersuchten Rutheniumkomplexe mit Goldnanopartikeln elektronische Interaktionen d.h. neue molekulare Eigenschaften auf, die sich von denen der einzelnen Komponenten des Systems unterscheiden. Da sich die Steigerung des katalytischen Umsatzes nicht allein durch eine Extinktionssteigerung erklären lässt, liegt es auf der Hand, dass die diskutierten elektronische Effekte für diesen Leistungsgewinn mit verantwortlich sind. Über die genaue Natur dieser elektronischen Interaktion kann nur gemutmaßt werden. Eine sinnvolle experimentelle Betrachtung wäre beispielsweise mit zeitaufgelösten Methoden durchführbar. Die starke Lichtstreuung der metallischen Partikel überlagert jedoch die Extinktion der Rutheniumfarbstoffe. Es wäre daher eine mehr als anspruchsvolle Aufgabe, die Kinetik der LSPR des Partikels von der elektronischen Kinetik des Rutheniumkomplexes zu trennen. Es liegt die Vermutung nahe, dass nach Photoanregung eine Elektronenübertragung vom Rutheniumfarbstoff auf die metallischen Nanopartikel stattfindet und der Ladungszustand der Rutheniumzentren anschließend durch den Elektronendonator regeneriert wird.

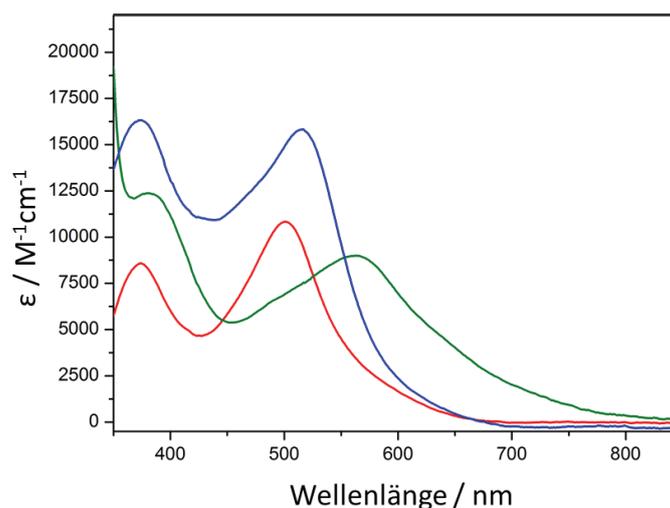


Abbildung 3.27: Vergleich der Extinktionsspektren der Rutheniumfarbstoffe N719 (rote Linie), N749 (grüne Linie) und Z907 (blaue Linie).

Zwar wird die photokatalytische Funktionsweise von Kompositkatalysatoren aus Goldnanopartikeln und TiO_2 noch in der Literatur diskutiert, jedoch gelten einige mechanistische Aspekte als gesichert: Bei Anregung mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich, daher im Bereich der LSPR-Bande, findet eine Übertragung von heißen Elektronen vom metallischen Nanopartikel in das Leitungsband des Titandioxid statt.[48, 115] Da in der

vorliegenden photokatalytischen Studie die Anregung mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich erfolgte, kann für das vorliegende System ein katalytischer Mechanismus ersonnen werden, bei dem den Rutheniumkomplexen eine regenerative Rolle zugetragen wird: Die photoinduzierte Injektion von heißen Elektronen in das Leitungsband des TiO_2 lässt Löcher in den Goldnanopartikeln zurück. Diese können nun in einem ebenfalls photoinduzierten Prozess durch Elektronenübertragung von den angebotenen Rutheniumfarbstoffen auf die Goldnanopartikel regeneriert werden. Letztendlich wird der Ladungszustand der Rutheniumkomplexe durch den artifiziellen Elektronendonator in der Reaktionslösung wiederhergestellt (siehe Abbildung 3.28). Natürlich ist auch eine direkte Regeneration der Metallpartikel durch den Elektronendonator denkbar. Da sich jedoch durch die Anbindung der Rutheniumkomplexe eine nicht unerhebliche Steigerung des katalytischen Umsatzes ergibt, scheint dieser Ladungstransfer eine nicht dominierende Rolle zu spielen.

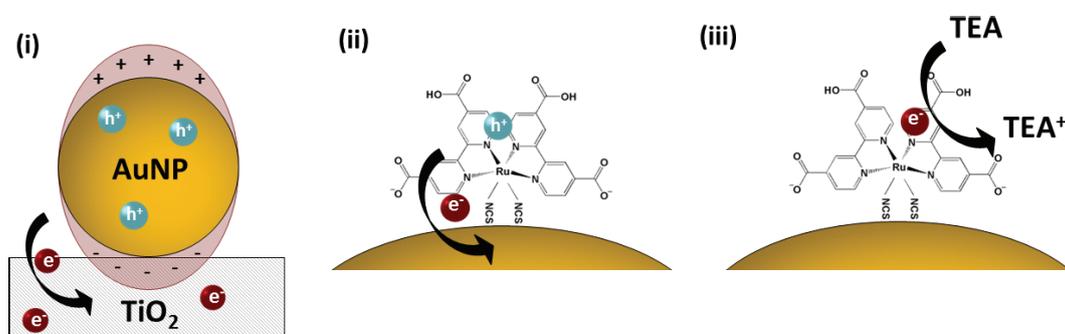


Abbildung 3.28: *Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Reaktion an Nanoblackberries: (i) Anregung der LSPR führt zur Injektion heißer Elektronen in das TiO_2 ; (ii) Photoinduzierte Übertragung von Elektronen von den angebotenen Rutheniumfarbstoffen auf die metallischen Nanopartikel und (iii) Regeneration der Rutheniumzentren durch einen artifiziellen Elektronendonator.*

Die in dieser Arbeit untersuchten artifiziellen Reaktionszentren bestehend aus Rutheniumkomplexen und metallischen Nanopartikeln konnten erfolgreich als Photosensibilisatoren in einen Modellkatalysator inkorporiert werden. Alle synthetischen Zwischenstufen des Modellkatalysators wurden dabei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung charakterisiert. Die hergestellten Katalysatoren wurden in einer photokatalytischen Modellstudie hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit untersucht. Es zeigt sich, dass nicht nur die Photosensibilisierung durch die verwendeten Rutheniumkomplexe oder metallische Nanopartikel allein zu einer Steigerung des photokatalytischen Umsatzes führt. Auch durch die

Kombination von Rutheniumfarbstoffen und metallischen Nanopartikeln lässt sich eine weitere Leistungssteigerung erreichen. Die Steigerung des Umsatzes liegt dabei in einer Größenordnung, die nicht allein durch die Steigerung der Extinktion der Nanostrukturen durch die zusätzliche Funktionalisierung mit Rutheniumfarbstoffen erklärt werden kann. Die, im Abschnitt 3.1.3 besprochene, elektronische Interaktion der untersuchten Metallpartikel mit den angebundenen Rutheniumfarbstoffen führt also tatsächlich zu einer Steigerung des photokatalytischen Umsatzes. Es ist ein katalytischer Mechanismus denkbar, bei dem zunächst ein photoinduzierter Elektronentransfer vom metallischen Nanopartikel in das Leitungsband des Titandioxid erfolgt. Der Ladungszustand des Goldpartikels kann anschließend durch einen Ladungstransfer vom Rutheniumkomplex auf den Metallpartikel regeneriert werden.

4. Diskussion und Zusammenfassung

In der präsentierten Arbeit sollten neuartige artifizielle Reaktionszentren aus verschiedenen metallischen Nanopartikeln und Rutheniumkomplexen hergestellt werden. Mittels der Anwendung verschiedener Methoden der Raman-Spektroskopie sollten diese Metallpartikelkonjugate charakterisiert werden. Insbesondere sollte eine Untersuchung der Grenzflächenprozesse zwischen den beiden Komponenten des Systems, der elektronischen Interaktion von Molekül und Metall, angestellt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte eine Untersuchung der Intensitätsdispersion des SERRS-Signals der hergestellten Metallpartikel-Molekül-Verbände unternommen werden. Schließlich wurde ein Modellkatalysator entworfen, hergestellt und charakterisiert, um zu zeigen, dass die synthetisierten artifiziellen Reaktionszentren für den Einsatz als Photosensibilisatoren eines TiO_2 -basierten Katalysators geeignet sind.

In der vorliegenden Arbeit konnte das bereits bekannte Konjugationsprotokoll zur Funktionalisierung sphärischer Goldnanopartikel[62] auf andere metallische Nanopartikel, Au-Nanopartikel und Au/Pt/Au-Nanopartikel, erweitert werden. Die Konjugation der Rutheniumkomplexe N719, N749 und Z907 kann generell an Nanopartikeln durchgeführt werden kann, die mit einer Monolage von Citrat- und DCA-Ionen umgeben sind. Der Nachweis der Funktionalisierung kann dabei bereits durch UV/Vis-Spektroskopie erfolgen, da die Lage der LSPR-Bande im Spektrum äußerst sensitiv gegenüber einer Änderung der Mikroumgebung der Partikel ist.[4, 104] So konnte für alle Konjugate eine Rotverschiebung der LSPR-Bande in einer Größenordnung von 10 nm verglichen mit den unfunktionalisierten Partikeln festgestellt werden (siehe Abschnitt 3.1.1). Eine genaue Quantifizierung dieser Verschiebung ist in Ensemblemessungen leider nicht in zufriedenstellendem Maße möglich, da trotz größter Sorgfalt synthesebedingte Schwankungen, vor allem bei der Herstellung komplexerer Nanopartikel, nicht auszuschließen sind. Durch die Anwendung von Methoden der Einzelpartikelspektroskopie in Kombination mit elektronenmikroskopischen Techniken sollte es jedoch in Zukunft möglich sein, diese Verschiebung genau zu quantifizieren.

Um den Anbindungsmodus der drei Rutheniumfarbstoffe an die metallischen Partikel zu definieren und Aufschluss über den Erhalt der Funktionalität der Metallkomplexe nach Anbindung an die Nanopartikel zu gewinnen, wurden verschiedene Methoden der Raman-Spektroskopie herangezogen. Die Natur der untersuchten Systeme, die einen molekularen Chromophor mit metallischen Nanopartikeln kombinieren, macht es möglich, Raman-Spektren in verschiedenen Verstärkungsmodi aufzunehmen.[96, 127] Diese Art der kombinatorischen Anwendung verschiedener Techniken der Raman-Spektroskopie

leistet einen Beitrag zur Untersuchung der Eigenschaften von Metallpartikel-Molekül-Verbindungen: Bisherige Untersuchungen solcher Strukturen fokussierten sich auf die Charakterisierung der angebotenen Metallkomplexe durch NMR-Spektroskopie,[55, 56] die Bestimmung der nichtlinearen Absorptionsquerschnitte,[51] die Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften[52–54] oder elektrochemische Studien.[51] Insbesondere die Untersuchung solcher Konjugate mit NMR-Spektroskopie und die Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften ist dabei nur für sehr kleine Partikel (≤ 5 nm) möglich. Für eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie ist eine vergleichsweise hohe Konzentration an Analyt, in diesem Fall der angebotenen Metallkomplexe, notwendig.[55, 56] So wird diese Art der Spektroskopie für größere Metallpartikel schwer durchführbar, da ein Großteil des Probenvolumens durch den Metallpartikel eingenommen wird. Gerade aber Metallnanopartikel mit größeren lateralen Dimensionen als den so zugänglichen weisen die ausgeprägten plasmonischen Eigenschaften auf, die sie für eine Vielzahl photonischer Anwendungen auszeichnen. Die Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften wird zum einen dadurch limitiert, dass im allgemeinen Fall die Lumineszenz eines, an den Partikel angebotenen Moleküls, gequenchet werden kann.[99]¹⁷ Zum anderen ist bei der Verwendung größerer Partikel die Lumineszenz der Analyten durch Reabsorptionsprozesse kaum detektierbar, da größere Metallpartikel sehr hohe Extinktionsquerschnitte aufweisen.[5] Die kombinatorische Anwendung von Methoden der Raman-Spektroskopie eignet sich für die untersuchten artifiziellen Reaktionszentren besonders: Bei der Anbindung eines Analyten an einen plasmonisch aktiven Nanopartikel wird das intrinsisch schwache Raman-Signal durch den SERS-Effekt um einen Faktor von bis zu 10^9 verstärkt.[134] Zusätzlich bieten die verwendeten Metallkomplexe die Möglichkeit einer elektronisch resonanten Anregung im sichtbaren Spektralbereich und können so mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht werden.[127] Damit kann ein Vergleich nicht-resonanter FT-Raman-Spektren der Komplexe, der Resonanz-Raman-Spektren und der SERRS-Spektren verstärkt durch verschiedene Nanostrukturen angestellt werden. Unter Bezug auf die physikalischen Grundlagen dieser Spektroskopiemethoden, lassen sich so bei eingehender Analyse der spektralen Informationen zahlreiche physikochemische Erkenntnisse, wie der Bindungsmodus, die Bindungsgeometrie oder Hinweise auf die elektronischen Interaktionen der untersuchten Systeme, gewinnen. Das präsentierte, breite Probenspektrum der Kombination von drei verschiedenen Rutheniumkomplexen mit drei verschiedenen Nanopartikeln sichert die gewonnenen Erkenntnisse ab und erlaubt

¹⁷Der besondere Fall der oberflächenverstärkten Lumineszenz wird dabei in der Regel nicht beobachtet, wenn das chromophore System des Moleküls mit dem Metallpartikel verknüpft ist, kann aber zum Tragen kommen, wenn das chromophore System des Moleküls nicht elektronisch mit dem Partikel interagiert.

die Generalisierung auf Systeme ähnlicher chemischer Zusammensetzung.[63]

Bereits der qualitative Vergleich der Raman-Spektren der verschiedenen Metallpartikel-Rutheniumkomplex-Konjugate lässt Schlussfolgerungen bezüglich der Interaktion der Rutheniumfarbstoffe mit den Metallnanopartikeln zu. So kann die Anbindung der Rutheniumkomplexe über die Schwefelatome der Isothiocyanat-Liganden aus diesem Vergleich gefolgert werden. Die Raman-Bande der Isothiocyanat-Schwingung kann nicht im Resonanz-Raman-Spektrum der Konjugate detektiert werden, ist aber im SERRS-Spektrum deutlich sichtbar. Diese Bande unterliegt also einer besonders großen Verstärkung durch den SERS-Mechanismus, was auf eine räumliche Nähe und die direkte Anbindung dieser Funktionalität an den Metallpartikel schließen lässt. Die Verschiebung dieser Bande um etwa 50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum FT-Raman-Spektrum lässt sich durch die Anbindung an die schweren Goldatome der Metallpartikel erklären und bestätigt diese Annahme. Auch auf die Konservierung der prinzipiellen elektronischen Struktur der Rutheniumkomplexe und damit der Erhalt ihrer Funktionalität lässt sich schließen: Die Struktur der Resonanz-Raman-Spektren ist den SERRS-Spektren sehr ähnlich, wobei sich die Spektren, aufgenommen in diesen beiden Verstärkungsmodi, deutlich vom FT-Raman-Spektrum unterscheiden (siehe Abschnitt 3.1.1).[62, 63]

Die Bindungsgeometrie der Rutheniumkomplexe auf der Metalloberfläche kann durch eine eingehende Betrachtung der Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren bestimmt werden. Kleine Intensitätsunterschiede einzelner Banden in den Spektren entstehen durch die Oberflächenauswahlregeln des SERS-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.5).[137, 138] Werden die Raman-Banden mittels DFT-Berechnungen den einzelnen Molekülschwingungen zugeordnet, lässt sich so die Orientierung des Moleküls relativ zur Metalloberfläche bestimmen. Eine solche Untersuchung der Bindungsgeometrie von Übergangsmetallkomplexen auf metallischen Nanopartikeln ist bisher in der Literatur nicht bekannt. Betrachtungen hinsichtlich der Orientierung von Analyten auf einem SERS-Substrat wurden bisher lediglich für relativ kleine, organische Moleküle wie Tinuvin P,[153] Kristallviolett,[154] Amoxicillin[155] oder L-Valin-Dipeptide[156] angestellt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Bindungsgeometrien der Rutheniumkomplexe N719, N749 und Z907 auf metallischen Nanopartikeln diskutiert (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Änderungen in den relativen Intensitätsverhältnissen der Raman-Banden der Rutheniumkomplexe und damit deren Bindungsgeometrie ist unabhängig von der verwendeten Nanostruktur.[63]

Bereits die Ähnlichkeit der Resonanz-Raman- und SERRS-Spektren der untersuchten Metallkomplexe lässt einen resonanten SERS-Verstärkungsmechanismus und eine elektronische Interaktion zwischen Metallpartikeln und Rutheniumkomplexen vermu-

ten. Der Nachweis dieser elektronischen Interaktion kann durch die Betrachtung der SERRS-Signaldispersion im sichtbaren Spektralbereich gelingen. Um die hohen Anforderungen an Reproduzierbarkeit zu erreichen, die sich bei solchen Experimenten stellen, wurde ein am Leibniz-Institut für photonische Technologien entwickeltes, mikrofluidisches SERS-System verwendet.[145, 146] Die Reproduzierbarkeit dieses Systems wurde in einer Modellstudie mit Kristallviolett bereits validiert[145] und erste analytische Untersuchungen durchgeführt.[146] Um die Anwendbarkeit für die angestrebte mechanistische Studie zu untersuchen, wurde ein Vergleich der Spektren, die in einem konventionellen 90°-Aufbau erhalten werden, mit denen gemessen in der mikrofluidischen Flusskammer angestellt. Es hat sich gezeigt, dass dieselben spektralen Informationen in vergleichbarer Qualität erhalten werden (siehe Abschnitt 3.1.3). Ebenso wurde durch den Vergleich der Spektren einzelner Mikrotröpfchen sichergestellt, dass die notwendige Probenhomogenität in der Flusskammer gewährleistet ist. Die Anwendung des mikrofluidischen Systems hat es dabei ermöglicht, dass Probenvolumen für die gesammte mechanistische Studie um eine Größenordnung zu verringern, unter gleichzeitiger Konservierung der Qualität der erhaltenen spektroskopischen Informationen. Die große Menge an erhaltenen Daten hat es nötig gemacht, eine automatisierte Nachbearbeitung der spektroskopischen Informationen zu etablieren. So wurde der, in die Programmiersprache R implementierte, Wavelet-Transformations-Algorithmus von Zhang et al.[148] angewandt. Dieser ermöglicht die automatisierte Zuordnung der Bandenpositionen und die Untergrundkorrektur der SERRS-Spektren. Die Banden können anschließend mittels der standardmäßig in R enthaltenen statistischen Routinen durch Lorentz-Funktionen gefittet und die so erhaltenen Daten ausgegeben werden.

Die, bei verschiedenen Anregungswellenlängen erhaltenen, Spektren weisen bereits in einer rein qualitativen Betrachtung auf eine Dispersion des SERRS-Signales hin, die sich vom Falle eines nicht-resonanten SERS-Mechanismus unterscheidet. So konnte die Dispersion einzelner und sogar benachbarter Banden in den SERRS-Spektren festgestellt werden. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der Dispersion eines SERS-Signals auf Grund des sekundären elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus. Dabei ist der Dispersion der Signalintensitäten der Verlauf der LSPR-Bande der plasmomisch aktiven Struktur aufgeprägt.[96, 99] Eine solche Art der Signaldispersion betrifft jedoch das gesamte Spektrum und kann das beobachtete Dispersionsverhalten einzelner Raman-Banden bei Wechsel der Anregungswellenlänge nicht erklären. So kann durch diese qualitative Betrachtung allein schon auf eine elektronische Interaktion von Metallpartikeln und angebundene Rutheniumkomplexen, daher einen resonanten SERS-Verstärkungsmechanismus, geschlossen werden. Diese Schlussfolgerung wird durch eine

Betrachtung des SERRS-Verstärkungsprofils bestätigt. Zu diesem Zweck wurde, unter Verwendung des Mikrofluidikträgeröls Tetradekan als externer Raman-Standard, der relative Verstärkungsfaktor einzelner Raman-Banden der Rutheniumkomplexe bestimmt und deren Dispersionsverhalten analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Verlauf der Verstärkungsprofile stark abweicht von dem, was für einen nicht-resonanten SERS-Verstärkungsmechanismus zu erwarten wäre. Die Beobachtungen, die anhand der Dispersion der SERRS-Spektren der Rutheniumkomplexe auf den verschiedenen Nanostrukturen angestellt wurden, lassen also die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei den betrachteten Systemen tatsächlich um einen SERRS-Verstärkungsmechanismus handelt. Damit kann auf eine elektronische Interaktion zwischen den metallischen Nanopartikeln und den angebondenen Rutheniumkomplexen geschlossen werden (siehe Abschnitt 3.1.3).[63]

Aus den angestellten Untersuchungen können jedoch keine Rückschlüsse auf die Natur der elektronischen Interaktion in den betrachteten Systemen gezogen werden. Aufschluss über diese Art der Wechselwirkung ließe sich beispielsweise über Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie oder eine umfangreiche theoretische Betrachtung des Rutheniumkomplex-Partikel-Systems mit Methoden der Quantenchemie gewinnen. Die Untersuchung der hergestellten artifiziellen Reaktionszentren mit transienter Absorptionsspektroskopie stellt sich als ein äußerst anspruchsvolles Problem dar. Die Extinktion der angebondenen Rutheniumkomplexe ist etwa zwei Größenordnungen geringer als die Extinktion der Metallpartikel. Es wäre daher eine mehr als anspruchsvolle Aufgabe, die Kinetik der LSPR des Partikels von der elektronischen Kinetik des Rutheniumkomplexes zu trennen. Es wurden bereits Studien zur Untersuchung von metallischen Nanostrukturen mit zeitaufgelösten Methoden angestellt[157, 158] und auch zahlreiche Untersuchungen verschiedener Rutheniumkomplexe.[159–161] Eine Charakterisierung der Konjugate scheint jedoch mit diesen Methoden momentan noch nicht zugänglich zu sein. Die Anwendung von zeitaufgelöster Raman-Spektroskopie jedoch ist eine vielversprechende Technik, um Erkenntnisse über die Grenzflächenprozesse in solchen Systemen zu erlangen, da das Raman-Signal dieser artifiziellen Reaktionszentren durch den SERS-Effekt verstärkt ist. Die Berechnung der elektronischen Übergänge eines solchen Systems mit Methoden der Quantenchemie liegt, auf Grund der Komplexität des betrachteten Systems, auch außerhalb des technisch Machbaren. Quantenchemische Ab-initio-Untersuchungen der Interaktion von Molekülen mit metallischen Strukturen beschränken sich auf kleine Moleküle wie Pyridin oder para-Nitrophenol.[162–164] Die komplizierte elektronische Struktur der Schweratome des Metallpartikels machen eine hinreichend genaue Ab-initio-Berechnung äußerst langwierig und kostenintensiv. Der Rutheniumkomplex allein stellt bereits ein

System solcher Komplexität dar, dass sich die genaue Ab-initio-Berechnung der elektronischen Eigenschaften dieser Metallkomplexe an der Grenze des technisch machbaren bewegt.[165, 166]

Um jedoch zumindest zu validieren, dass die festgestellte elektronische Interaktion von Rutheniumkomplexen und metallischen Nanopartikeln in den untersuchten artifiziellen Reaktionszentren diese für eine photokatalytische oder photovoltaische Anwendung auszeichnet, können die untersuchten Systeme in einen Modellkatalysator inkorporiert werden. So kann gezeigt werden, dass sie sich für die Anwendung als Photosensibilisatoren für Titandioxid eignen. Zu diesem Zweck wurde in der vorliegenden Arbeit ein Modellkatalysator präsentiert: Eine Silicamikrosphäre mit einem Durchmesser von etwa 700 nm wurde dabei als Templat benutzt und mit Titandioxid beschichtet. Durch die Einführung von Ankergruppen auf diesen Kern-Schale-Partikeln ist es möglich, metallische Nanopartikel auf dieser Katalysatorvorstufe zu immobilisieren. Die Konjugation mit Rutheniumfarbstoffen kann anschließend mit den etablierten Protokollen erfolgen. Alle Synthesestufen des so hergestellten Katalysators wurden mit verschiedenen Methoden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung charakterisiert. Der katalytische Umsatz der verschiedenen hergestellten Katalysatoren wurde im Standardexperiment der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau untersucht. Ein Vergleich der Leistung des hier präsentierten Katalysators mit anderen publizierten Versuchen ist an dieser Stelle nicht sinnvoll, da in den publizierten Studien die experimentellen Bedingungen, wie zum Beispiel der Aufbau des Photoreaktors oder die verwendete Lichtquelle unsystematisch variieren.[167–169] Es kann jedoch aus der präsentierten photokatalytischen Studie geschlossen werden, dass nicht nur die Beladung eines solchen Photokatalysators mit Metallpartikeln oder Rutheniumkomplexen im einzelnen einen positiven Einfluss auf den photokatalytischen Umsatz hat. Vielmehr führt die Kombination dieser beiden Komponenten zu einer Lichtsammelinheit zu einer Verbesserung der Leistung des Katalysators. Dieser Leistungsgewinn lässt sich nicht durch die bloße Steigerung der Extinktion des Katalysators durch Anbindung der Rutheniumfarbstoffe erklären und ist auf synergistische Effekte zwischen den Metallkomplexen und den Edelmetallpartikeln zurückzuführen. Es ist dabei ein photokatalytischer Mechanismus denkbar, der mit einem photoinduzierten Ladungstransfer vom Rutheniumfarbstoff auf den Metallpartikel einhergeht. Anschließend kann ein Elektronentransfer vom Goldnanopartikel in das Leitungsband des Titandioxids erfolgen.[48, 115] Der Ladungszustand des Metallkomplexes wird letztlich durch den artifiziellen Elektronendonator Triethylamin wiederhergestellt (siehe Abschnitt 3.2).

In Retrospektive etabliert die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Untersuchung von Metallpartikel-Molekül-Verbänden durch Methoden der Raman-Spektroskopie. Die An-

wendung verschiedener Raman-spektroskopischer Methoden erlaubt hierbei die umfassende physikochemische Charakterisierung solcher Systeme. So konnten nicht nur Einblicke über den Bindungsmodus der verwendeten Rutheniumfarbstoffe auf den metallischen Nanopartikeln gewonnen werden, sondern auch die Bindungsgeometrie charakterisiert werden. Des Weiteren wurde mittels der Untersuchung der Dispersion des SERRS-Signales der resonante Charakter des Verstärkungsmechanismus nachgewiesen. Diese Studie weist auf eine elektronische Interaktion zwischen Metallpartikeln und angebotenen Rutheniumkomplexen hin. Durch Inkorporation der hergestellten artifiziellen Reaktionszentren in einen Modellkatalysator konnte gezeigt werden, dass diese elektronische Interaktion zu einer Steigerung des photokatalytischen Umsatzes eines solchen Katalysators führt. Damit ist die Eignung solcher artifizieller Reaktionszentren als Photosensibilisatoren für Titandioxid-basierte Katalysatoren nachgewiesen.

5. Methoden

5.1. Chemikalien

Wenn nicht anders angegeben wurde in allen Experimenten MilliQ-Wasser (18,2 M Ω , Millipore) benutzt. Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat ($\geq 99,9\%$), Silbernitrat ($\geq 99,9999\%$), Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat ($\geq 37,5\%$ Platin), 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) (97%), Tetraethylorthosilicat (TEOS) ($\geq 99,0\%$) und Titan-tetraisopropoxid (TTIP) ($\geq 99,99\%$) wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Trinatriumcitrat-Dihydrat ($\geq 99\%$), Natriumborhydrid ($\geq 97\%$), Zitronensäure ($\geq 99\%$), Methylenblau ($\geq 98,5\%$) und Ammoniaklösung 32% (reinst 30-33%) wurden von Carl Roth GmbH & Co. KG bezogen. Salzsäure 37% wurde von VWR International bezogen. Ethanol ($\geq 99,5\%$) wurde von Merck KGaA bezogen. Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Cetyltrimethylammoniumbromid - CTABr) ($\geq 98,0\%$) und Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Cetyltrimethylammoniumchlorid - CTACl) ($\geq 96,0\%$) wurden von Alfa Aesar bezogen. Methylorange ($\geq 99,0\%$) wurde von der Riedel-De Haën AG bezogen. Die Rutheniumkomplexe N719 (Bu₄N)₂[Ru(dcbpyH)₂(NCS)₂], N749 (Bu₄N)₃[(tcterpy)(NCS)₃] und Z907 [Ru(dnbpy)(dcbpyH₂)(NCS)₂] (Bu₄N = tetrabutylammonium, dcbpyH₂ = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato, NCS = isothiocyanato, tcterpy = 2,2':6',6''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylato, dnbpy = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dinonyl) wurden von Solaronix SA (Aubonne, Schweiz).

5.2. Nanopartikelsynthese

5.2.1. Turkevich-Frens-Partikel

Eine Lösung von 10 mg Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat (25,4 mmol) in 100 mL wird unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt. Je nach gewünschtem Durchmesser wird in die siedende Lösung ein bestimmtes Volumen einer 34 mM Natriumcitrat-Dihydrat-Lösung schnell injiziert (30 nm: 1,35 mL, 30 nm: 344 μ L). Nach 20 min unter Sieden wird die Reaktion durch Kühlen mit Eiswasser unterbrochen. Die kolloidale Lösung wird anschließend durch Filtration mit einem Nylonfilter (Porendurchmesser 0,22 μ m) gereinigt.[66]

5.2.2. Nanopeanuts

Eine Lösung von 10 mg Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat (25,4 mmol) in 100 mL wird unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt. Zur siedenden Lösung werden schnell 1 mL einer 34 mM Natriumcitrat-Dihydrat-Lösung gegeben. Nach 20 min unter Sieden werden die entstandenen Goldnanopartikel mit einer Silberschicht überzogen. Hierzu werden zu

der roten Lösung zunächst 200 μL einer 5,88 mM Silbernitrat-Lösung langsam zuge-
tropft. Nach einer weiteren Stunde unter Rückfluss liegt eine orange Lösung von Au@Ag
Kern-Schale-Partikeln vor. Für den galvanischen Austausch der Silberschicht werden
5 mg (19,4 μmol) Natriumcitrat-Dihydrat in 1 mL einer eisgekühlten, 25,4 mM Gold-
säurelösung gelöst und umgehend in die siedende Reaktionslösung injiziert. Nach 20 min
unter Rückfluss wird eine Farbvertiefung zu lila festgestellt. Die Reaktion wird durch
Kühlen mit Eiswasser unterbrochen und über Nacht im Kühlschrank (4 °C) aufbewahrt,
um entstandenes Silbernitrat auszufällen. Die kolloidale Lösung wird anschließend durch
Filtration mit einem Nylonfilter (Porendurchmesser 0,22 μm) gereinigt.[69]

5.2.3. Nanoraspberries

Zu 50 ml einer siedenden Lösung von 5 mg Goldsäure-Trihydrat (12,7 mmol) werden
schnell 1,25 mL einer 34 mM Natriumcitrat-Dihydrat-Lösung gegeben. Nach 20 min
unter Rückfluss werden zur Silberbeschichtung 3 mL einer 5,88 M Silbernitratlösung
zugegeben und anschließend 750 μL einer 34 mM Lösung Natriumcitrat-Dihydrat lang-
sam zugetropft. Nach einer weiteren Stunde werden zum galvanischen Austausch der
Silberschicht mit Platin 80 μL einer 195 mM Lösung Platinsäure hinzugegeben. Die Lö-
sung nahm über 20 min unter Rückfluss eine tieffila Färbung an. Nachdem die Reaktion
mittels Kühlen in Eiswasser unterbrochen wurden 15 mL des Au@Pt-Kolloids durch wie-
derholtes Zentrifugieren gereinigt und in 30 mL Wasser resuspendiert und zum Sieden
erhitzt. Um erneut eine Silberschicht aufzubringen wurden 800 μL einer 5,88 M Silber-
nitratlösung zugegeben und anschließend 200 μL einer 34 mM Natriumcitrat-Dihydrat
Lösung langsam zugetropft. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde zum galvanischen
Austausch eine Mischung aus 100 μL Goldsäure (294 μM) und 100 μL Natriumcitrat-
Dihydrat (34 μL) schnell in die siedende Lösung injiziert. Nach weiteren 20 min unter
Rückfluss wurde die Reaktion durch Kühlen mit Eiswasser unterbrochen und über Nacht
im Kühlschrank (4 °C) aufbewahrt, um entstandenes Silbernitrat auszufällen. Die kolloi-
dale Lösung wird anschließend durch Filtration mit einem Nylonfilter (Porendurchmesser
0,22 μm) gereinigt.[116]

5.2.4. Platinpartikel nach Bigall

In einem Rundkolben wurden 464 mL Wasser zum Sieden erhitzt und 36 mL einer
wässrigen Lösung Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat (3,86 mM) zugegeben. Nach einer
Minute werden 11 mL einer Lösung aus 110 mg (426 μmol) Natriumcitrat-Dihydrat und
5,5 mg (28,6 μmol) Zirtonensäure injiziert. Nach einer weiteren halben Minute werden

5,5 mL einer frisch hergestellten Lösung aus 4,4 mg (116,3 μmol) Natriumborhydrid, 5,5 mg Natriumcitrat-Dihydrat (213 μmol) und 2,75 mg (14,3 μmol) Zitronensäure injiziert. Nach weiteren 10 min unter Rückfluss wird die Tabakbraune Lösung mit Eiswasser gekühlt und anschließend durch Filtration mit einem Nylonfilter (Porendurchmesser 0,22 μm) gereinigt.[170]

5.2.5. Nanoblackberries

Als Trägermaterial wurden Silicakugeln mit einem Durchmesser von 600 nm nach einem modifizierten Stöber-Protokoll hergestellt.[149] Da Partikel mit einem relativ großen Durchmesser hergestellt werden sollten, wurde ein Aufwachsverfahren gewählt, um eine schmalere Größenverteilung zu erhalten: Bei Raumtemperatur wurden in eine Mischung aus 180 mL Ethanol, 30 mL gesättigter Ammoniaklösung und 9 mL Wasser unter ständigem Rühren tropfenweise 2,725 mL TEOS gegeben. Zu Zugabe der Silicastufe wurde vier mal nach je 12 h wiederholt. Nach weiteren 6 h unter Rühren wurden 200 μL (1,1 mmol) APTMS zugegeben und die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt. Nach 4 h unter Rückfluss wurde die Lösung gekühlt, die Partikel durch wiederholtes Zentrifugieren und Waschen mit Ethanol gereinigt und unter Vakuum getrocknet.[64]

Um die Silicapartikel mit Titandioxid zu beschichten wurden 100 mg der SiO_2 -Partikel für eine halbe Stunde im Ultraschallbad in 100 mL Ethanol redispergiert. Die Nanopartikelösung wurde unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt und über einen Tropftrichter 200 μL (732 μmol) TTIP in 20 mL Ethanol zugetropft. Nach 2,5 h unter Rückfluss wurde die Reaktionslösung abgekühlt, die Partikel aus der Mutterlauge zentrifugiert und zunächst mit Wasser und anschließend dreimal mit Ethanol gewaschen. Trocknen der Partikel erfolgte im Vakuum.

Um metallischer Nanopartikel auf der Oberfläche der $\text{SiO}_2@TiO_2$ Kern-Schale-Partikel zu verankern wurden die Partikel erneut mit APTMS beschichtet. Hierzu wurden 100 mg der $\text{SiO}_2@TiO_2$ Kern-Schale-Partikel für eine halbe Stunde im Ultraschallbad in 100 mL Ethanol redispergiert. Die Nanopartikelösung wurde unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt und 100 μL (550 μmol) APTMS zugegeben. Nach 4 h unter Rückfluss wurde die Lösung gekühlt, die Partikel durch wiederholtes Zentrifugieren und Waschen mit Ethanol gereinigt und anschließend unter Vakuum getrocknet.

Zur Beladung der $\text{SiO}_2@TiO_2\text{-NH}_2$ Partikel mit metallischen Nanopartikeln wurde 1 mL einer Lösung dieser Partikel (1 mg/mL) zu 50 mL einer Lösung Turkevich-Frens-Partikel (Durchmesser 30 nm) oder einer Mischung aus aus 40 mL Turkevich-Frens-Partikel (Durchmesser 30 nm) und 10 mL Bigall Platinpartikel (Durchmesser 5 nm) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel

wurden durch Zentrifugation gereinigt und dabei zweimal mit Wasser und zweimal mit Ethanol gewaschen. Anschließend erfolgte Trocknung im Vakuum.

Zur Funktionalisierung mit Ruthenium Farbstoffen wurden 1 mg der metallbeladenen Partikel für eine halbe Stunde im Ultraschallbad in 1 mL MilliQ redispergiert. Es wurden 150 μL (100 μM) einer Lösung Rutheniumfarbstoff in Wasser (Ethanol im Falle von Z907) zugeben und die Reaktionslösung für 30 min aufbewahrteiner Schüttelplatte gemischt. Anschließend erfolgte Reinigung durch wiederholte Zentrifugation.

5.2.6. Verlängerte Tetrahexaeder

Um Kristallisationskeime zu erhalten wurden in einem Glasgefäß 4,875 mL einer Lösung CTABr(0,1 M) in Wasser mit 125 μL einer 0,01 M Goldsäure-Lösung vermisst. Zu dieser Lösung wurden zügig bei Raumtemperatur unter Rühren 300 μL einer frisch in Eiswasser hergestellten Natriumborhydrid-Lösung (0,01 M) gegeben. Nach weitem zwei Minuten unter Rühren wurde die Lösung der Kristallisationskeime 2 h zum Reifen stehen gelassen. In einem Eppendorfgefäß wurden 1 mL CTABr-Lösung (0,1 M), 50 μL Goldsäure-Lösung (0,01 M), 10 μL Silbernitrat (0,01 M) und 20 μL Salzsäure (1 M) gründlich durchmischt. Um Au(III) zu Au(I) zu reduzieren, wurden 8 μL Ascorbinsäure (0,1 M) zugeben und erneut gründlich durchmischt. Mit der Injektion von 12,5 μL der verdünnten Kristallisationskeime (1/50 in 0,1M CTABr) und erneutem gründlichen Durchmischen wird die Reaktion gestartet. Die Nanokristalle werden 16 h zum Wachsen bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend mittels Warmzentrifugation (40 °C) gereinigt.

5.2.7. Tetrahexaeder

Die Kristallisationskeime werden nach der gleichen Prozedur wie in Abschnitt 5.2.6 hergestellt. In einem Eppendorfgefäß wurden 1 mL CTABr-Lösung (0,1 M), 50 μL Goldsäure-Lösung (0,01 M), 10 μL Silbernitrat (0,01 M) und 20 μL Salzsäure (1 M) gründlich durchmischt. Um Au(III) zu Au(I) zu reduzieren, wurden 10 μL Ascorbinsäure (0,1 M) zugeben und erneut gründlich durchmischt. Mit der Injektion von 10 μL der verdünnten Kristallisationskeime (1/1000 in 0,1M CTABr) und erneutem gründlichen Durchmischen wird die Reaktion gestartet. Die Nanokristalle werden 16 h zum Wachsen bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend mittels Warmzentrifugation (40 °C) gereinigt.

5.2.8. Konkave Würfel

Die Kristallisationskeime werden nach der gleichen Prozedur wie in Abschnitt 5.2.6 hergestellt. Es wird jedoch eine 0,1 M CTABr-Lösung verwendet. In einem Eppendorfggefäß wurden 1 mL CTABr-Lösung (0,1 M), 50 μ L Goldsäure-Lösung (0,01 M), 10 μ L Silbernitrat (0,01 M) und 20 μ L Salzsäure (1 M) gründlich durchmischt. Um Au(III) zu Au(I) zu reduzieren, wurden 10 μ L Ascorbinsäure (0,1 M) zugeben und erneut gründlich durchmischt. Mit der Injektion von 10 μ L der verdünnten Kristallisationskeime (1/1000 in 0,1M CTABr) und erneutem gründlichen Durchmischen wird die Reaktion gestartet. Die Nanokristalle werden 16 h zum Wachsen bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend mittels Warmzentrifugation (40 °C) gereinigt.

5.2.9. Trisoktaeder

Die Kristallisationskeime werden nach der gleichen Prozedur wie in Abschnitt 5.2.6 hergestellt. Es wird jedoch eine 0,1 M CTACl-Lösung verwendet. In einem Eppendorfggefäß wurden 1 mL CTACl-Lösung (0,1 M) und 50 μ L Goldsäure-Lösung (0,01 M) gründlich durchmischt. Um Au(III) zu Au(I) zu reduzieren, wurden 100 μ L Ascorbinsäure (0,1 M) zugeben und erneut gründlich durchmischt. Mit der Injektion von 1 μ L der verdünnten Kristallisationskeime (1/1000 in 0,1M CTACl) und erneutem gründlichen Durchmischen wird die Reaktion gestartet. Die Nanokristalle werden 2 h zum Wachsen bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend mittels Warmzentrifugation (40 °C) gereinigt.

5.2.10. Partikelfunktionalisierung

Zur Funktionalisierung metallischer Nanopartikel mit Rutheniumfarbstoffen wurden die Lösungen der Nanopartikel mit 10 Vol.-% einer 0,1 μ M Lösung Rutheniumkomplex in MilliQ-Wasser (Ethanol im Falle von Z907) versetzt und 30 Minuten geschüttelt. Nach erfolgter Reaktion wurden die funktionalisierten Kolloide mittels Zentrifugation dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen. Im Fall der Nanoblackberry-Katalysatorpartikel erfolgte im Anschluss die Trocknung im Vakuum.

5.3. Ramanspektroskopie

Nichtresonante Ramanspektren wurde an einem Bruker (Billerica, Vereinigte Staaten von Amerika) Multiram FT-Ramanspektrometer aufgenommen. Als Anregungslichtquelle wurde ein fasergekoppelter, diodengepumpter (Denicafc LC-3/40, Klastech-Karpushko Laser Technologies) Feststofflaser mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Das

Signal wurde mit einer stickstoffgekühlten Germanium-Diode (Bruker D418-T) aufgenommen. Für ein Spektrum wurde der Mittelwert aus 100 Messungen verwendet.

Resonanzramanspektren der Rutheniumfarbstoffe und SERRS-Spektren in Küvettenexperimenten 90°-Streuaufbau aufgenommen. Als Anregungslichtquelle wurde ein Argon-Ionenlaser (Coherent, USA) (514 und 458 nm) oder ein Frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser (532 nm) verwendet. Die Messungen erfolgten in einer Rotationsküvette für resonanz Raman Messungen bzw. in einer 1 cm Küvette für SERS Messungen. Das Raman-signal wurde mit einem Canon 1.4 50 mm-Objektiv im 90°-Winkel zum Anregungslicht gesammelt und auf den Spalt eines Acton 2758i Spektrometers fokussiert. Die Spaltweite des Spektrometers betrug dabei 100 μm , die fokale Länge 750 mm und es wurde ein Gitter mit einer Linienzahl von 600/mm verwendet. Das Ramansignal wurde mit einer CCD (Princeton Instruments) mit Flüssigstickstoffkühlung aufgenommen.

Die Messung von SERRS-Spektren in einem Mikrofluidikchip wurde an einem Labram Mikroramansetup (Horiba Jobin-Yvon) durchgeführt. Als Anregungslichtquelle wurde ein Krypton-Ionenlaser (Coherent, USA) (676, 647, 568 und 476 nm) oder ein Frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser (532 nm) verwendet. Der Laserstrahl wird mit einem Olympus 20x UPlan FLN Mikroskopobjektiv in den Mikrofluidikkanal fokussiert. Das Signal wird mit Hilfe eines Olympus IX 71 Mikroskopes gesammelt und an einem Gitter mit einer Linienzahl von 300/mm gestreut. Die Signaldetektion erfolgt mit einer CCD-Kamera.

Feststoffspektren der farbstofffunktionalisierten Nanoblackberries wurden mit einem Alpha 300 RS Ramanmikroskop (WITec, Germany) im Scanningmodus aufgenommen. Als Anregungslichtquelle wurde ein Argon-Ionenlaser verwendet (514 nm). Das Anregungslicht wurde mit einem Nikon 100 \times Objektiv (NA 0,90) auf die Probe fokussiert und die Ausgangsleistung auf der Probe auf 150 μW eingestellt. Das rückgestreute SERRS-Signal wurde mit einer auf 208 K gekühlten CCD detektiert. Die Akkumulationszeit für ein einzelnes Spektrum betrug je 500 μs und es wurden auf einem Probenareal von 20 \times 20 μm 50 \times 50 Spektren aufgenommen.

5.4. Photokatalyse

Zur Untersuchung der photokatalytischen Effizienz der Nanoblackberry-Modellkatalysatoren wurde der Vergleichstest der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau und Methylorange angewandt. In einem Probengefäß wurden 2,8 mL der Farbstofflösung (10 ppm) in MilliQ Wasser) mit 40 μL einer Triethylamin-Lösung (72,2 μM) als artifizieller Elektronendonator und 350 μL einer frisch dispergierten Katalysatorlösung (1 mg/mL) vermischt. Um das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Reagens und Katalysator herzustellen, wurden die Proben für eine Stunde unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend

wurden die Probengefäße in den Photoreaktor übertragen. Als Lichtquelle wurde eine Dolan-Jenner Fiber-Lite MI-150 Mikroskopbeleuchtung mit einer Halogenlampe verwendet. Die Ausgangsleistung betrug 150 W (Photonenfluss: $1,5 * 10^{18} \text{ s}^{-1}$). Um die direkte Generation von Excitonen in der TiO_2 -Schicht des Katalysators durch UV-Licht zu verhindern, wurde zwischen der Lichtquelle und den Reaktionsgefäßen ein 390 nm Hochpass-Filter installiert. Das Licht wurde mit einer Glasfaser zum Reaktor geführt, um eine Erwärmung der Reaktion durch die Lichtquelle zu vermeiden. Zusätzlich wurden die Reaktionsgefäße mit vier elektrischen Ventilatoren gekühlt, um eine stabile Reaktionstemperatur von 25°C zu gewährleisten. Alle 30 min über eine Zeitspanne von 150 min wurden Proben der Reaktionslösung entnommen und das Absorptionsmaximum (Methylen Blau: 664 nm; Methylorange: 463 nm) des Farbstoffes in einem UV/Vis-Spektrometer untersucht. Die erhaltenen Werte für die Farbstoffextinktion wurden hinsichtlich der Katalysatorextinktion korrigiert, indem der Extinktionswert der Katalysatorlösung in einer äquivalenten Menge Wasser abgezogen wurde. Als Blindproben wurden ebenfalls die photokatalytische Zersetzung der Farbstoffe ohne Katalysator, die Katalysatoren ohne Ru-Farbstoff-Beladung und die Katalysatoren ohne Metall-Nanopartikel-Beladung untersucht. Eine Untersuchung der Langzeitstabilität des Katalysators über fünf Zyklen wurde durchgeführt, indem der Katalysator durch Zentrifugation nach der Reaktion aus der Reaktionslösung zurückgewonnen wurde.

5.5. Elektronenmikroskopie

Verschiedene Geräte wurden zur elektronenmikroskopischen Strukturanalyse der hergestellten Nanopartikel verwendet. Transmissions Elektronenmikroskopie wurde an einem Zeiss DSM 960 Elektronenmikroskop (Jena, Deutschland) oder einem JEOL JEM-3010 Hochauflösungsgerät (Tokyo, Japan) mit einer nominalen Punktauflösung von 0,17 nm durchgeführt. Rasterelektronenmikroskopie wurde an einem JEOL JSM-6300F Feldemissions-Sekundärelektronenmikroskop durchgeführt. Die nominale laterale Auflösung für dieses Gerät beträgt 3 nm bei 15 keV. Das gleiche Gerät benutzt, um die elementare Zusammensetzung der Nanopartikel mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie zu bestimmen. Hierzu wurde ein 30 mm² Si(Li)-Detektor der Firma Oxford Instruments (Abington, Großbritannien) zusammen mit der INCA-Energy Analysesoftware benutzt. Die Energieauflösung des Detektors wurde zu 133 eV bei 5,9 keV (Mn-KL₃ (α_1) Strahlung) bestimmt.

5.6. DFT Berechnungen

Alle Berechnungen wurden mit der Gaussian 09[171] Quantenchemie-Software durchgeführt. Die Optimierung der Molekülgeometrie sowie die Berechnungen der Raman-Frequenzen wurden mit dem B3LYP Hybridfunktional[172–174] in Kombination mit dem 6-31G Pople Basissatz[175] erweitert um die Polarisationsfunktionen von Frisch[176] durchgeführt. Um die Rechenleistung zu optimieren, wurde das effektive Kernpotential mwb28 der Preuß Gruppe[177] zur Simulation der inneren Elektronenschalen Rutheniumatome verwendet und im Falle von Z907 die Nonyl-Gruppen durch Ethylgruppen ersetzt. Die Solvenzölle wurde mit Hilfe des Modelles des polarisierbaren Kontinuums in die Berechnungen einbezogen.[178] Die berechneten Ramanfrequenzen wurden um den Faktor 0,96 skaliert, um den Mangel an Anharmonizität in den Simulationen und Mängel bei der Berechnung der Elektronenkorrelation auszugleichen.[179]

5.7. Weitere Geräte

Extinktionsspektren wurden an einem Jasco (Gross-Umstadt, Deutschland) V670 UV-Vis-Spektrometer im Zweistrahlmodus gemessen. Je nach Experiment wurden verschieden Quarzglas-Küvetten der Firma Hellma (Mühlheim, Deutschland). Die Bestimmung **hydrodynamischer Durchmesser** der Partikel wurden in DTS 1061 Kapillarzellen und einem Malvern Nano-ZS Zetasizer (Worcestershire, Großbritannien) durchgeführt. Der für die SERRS-Dispersions Untersuchungen verwendete, speziell für SERS-Untersuchungen entwickelte Glas **Mikrofluidik-Chip** ist eingehend an anderer Stelle beschrieben.[145, 146] Zur Probeninjektion wurde ein cetoni (Korbussen, Deutschland) neMESYS hochpräzisions Spritzenpumpensystem verwendet. Die Flussparameter betragen konsistent 0,01 $\mu\text{L/s}$ für die Trägerflüssigkeit Tetradecan sowie für die kolloidalen Lösungen.

A. Raman-Spektren der Konjugate

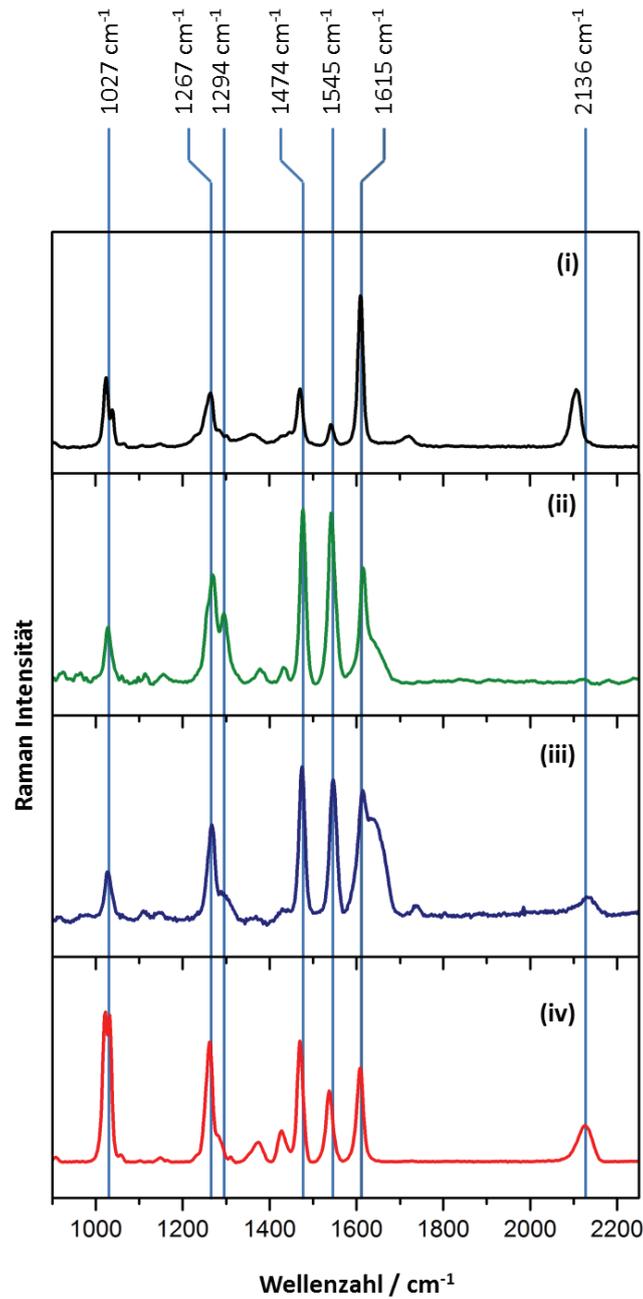


Abbildung A.1: (i) FT-Raman-Spektrum von N719 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von N719 ($\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von N719 auf sphärischen Nanopartikeln, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

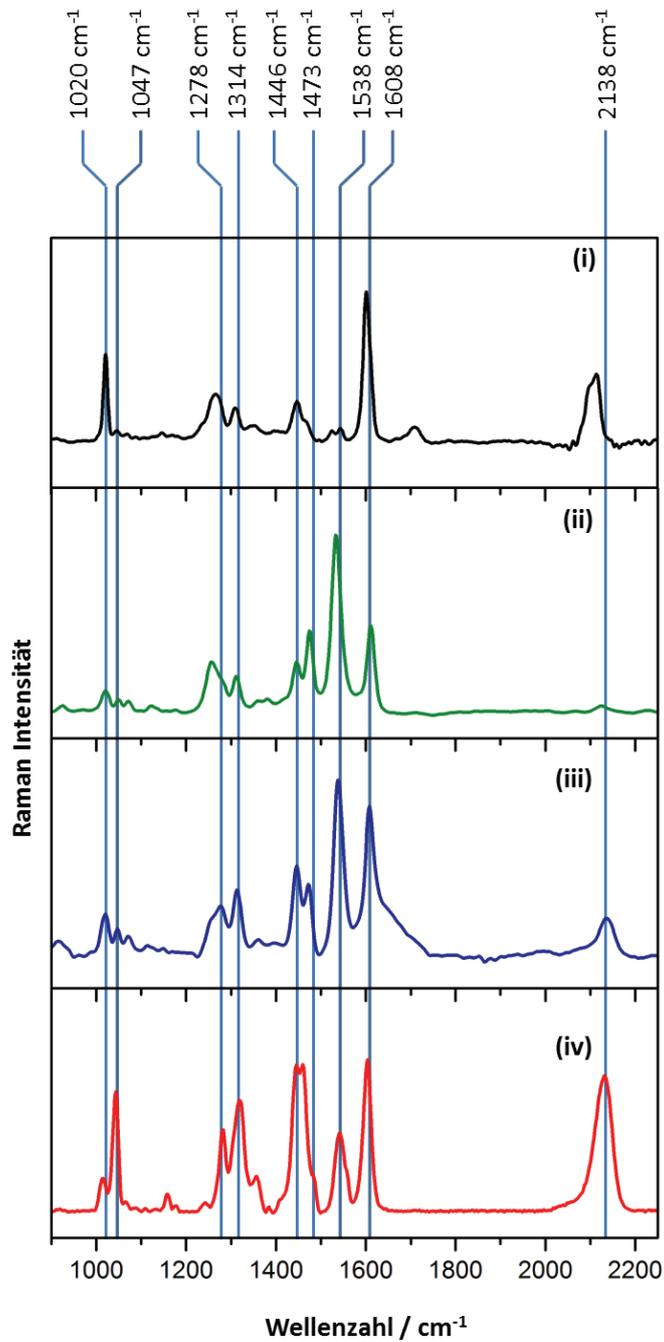


Abbildung A.2: (i) FT-Raman-Spektrum von N749 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von N749 ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von N749 auf sphärischen Nanopartikeln, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

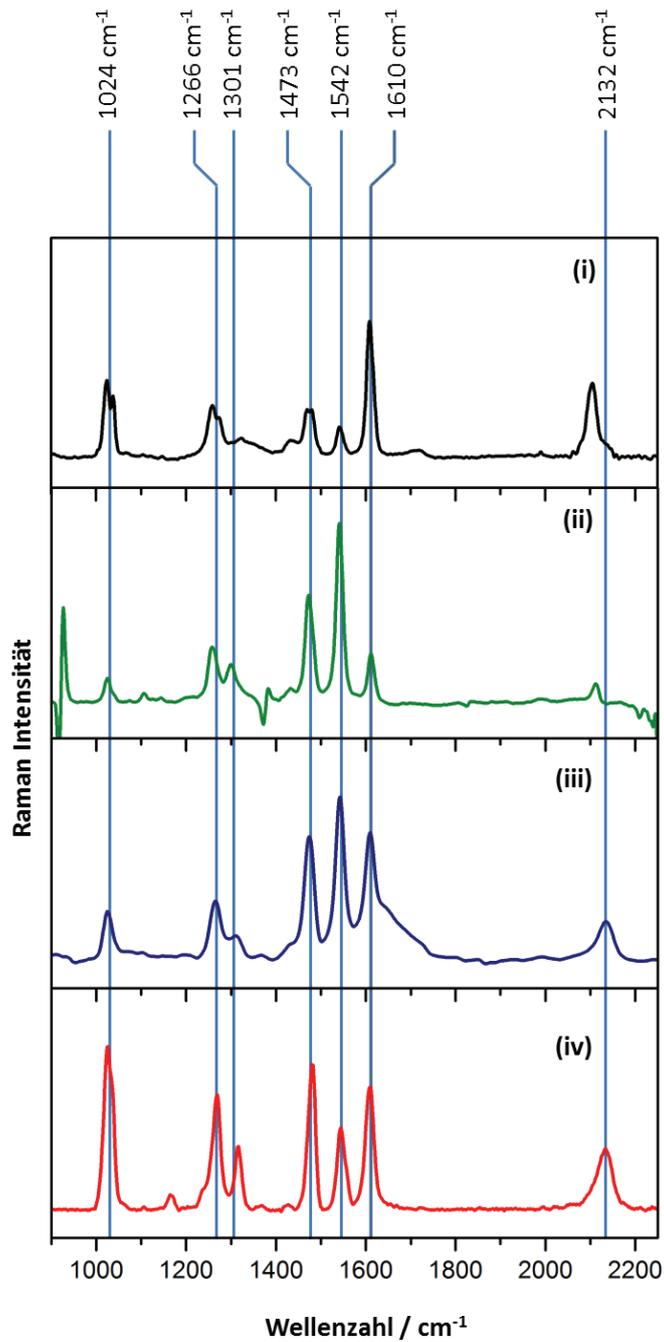


Abbildung A.3: (i) FT-Raman-Spektrum von Z907 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von Z907 ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von Z907 auf sphärischen Nanopartikeln, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

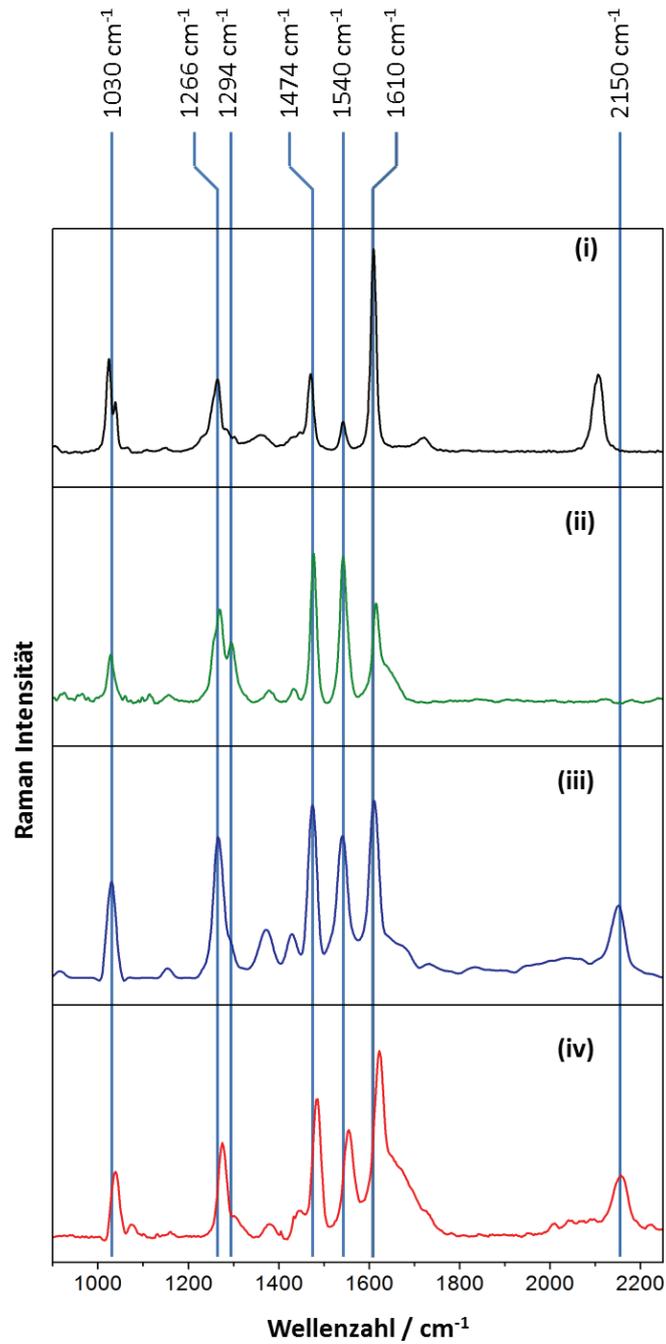


Abbildung A.4: (i) FT-Raman-Spektrum von N719 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von N719 ($\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von N719 auf Au-Nanopartikeln, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 568 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

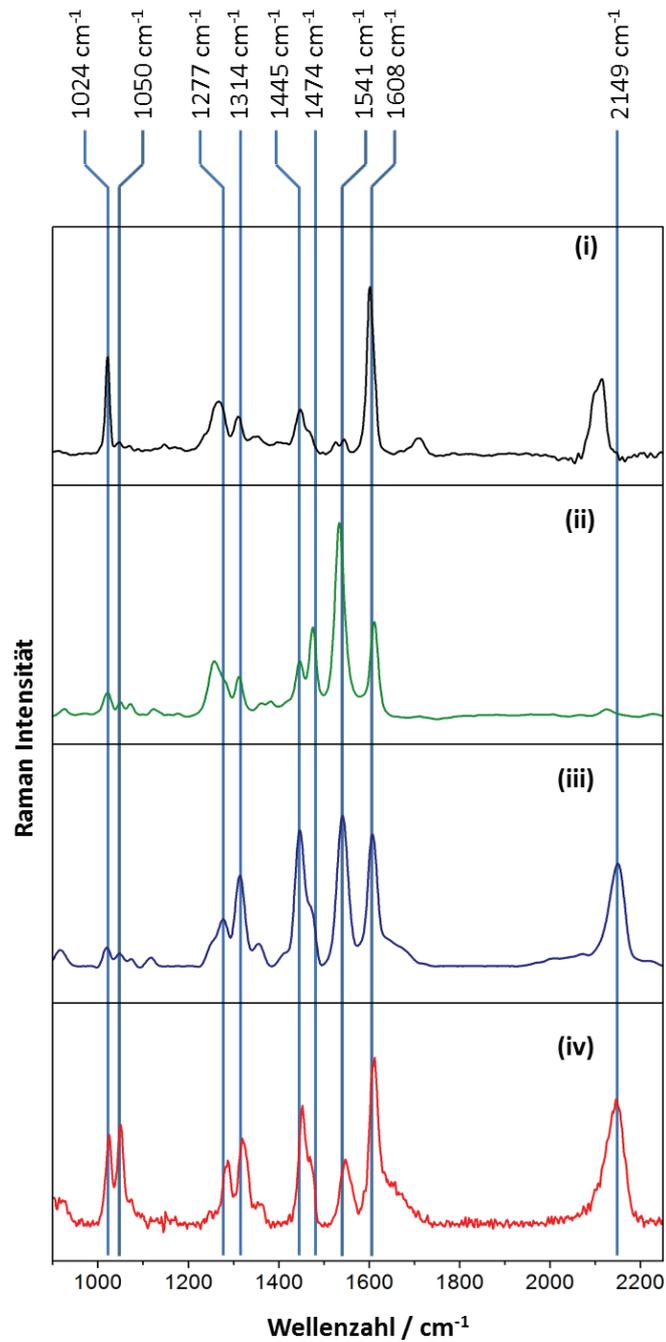


Abbildung A.5: (i) FT-Raman-Spektrum von N749 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von N749 ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von N749 auf Au-Nanopartikeln, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 568 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

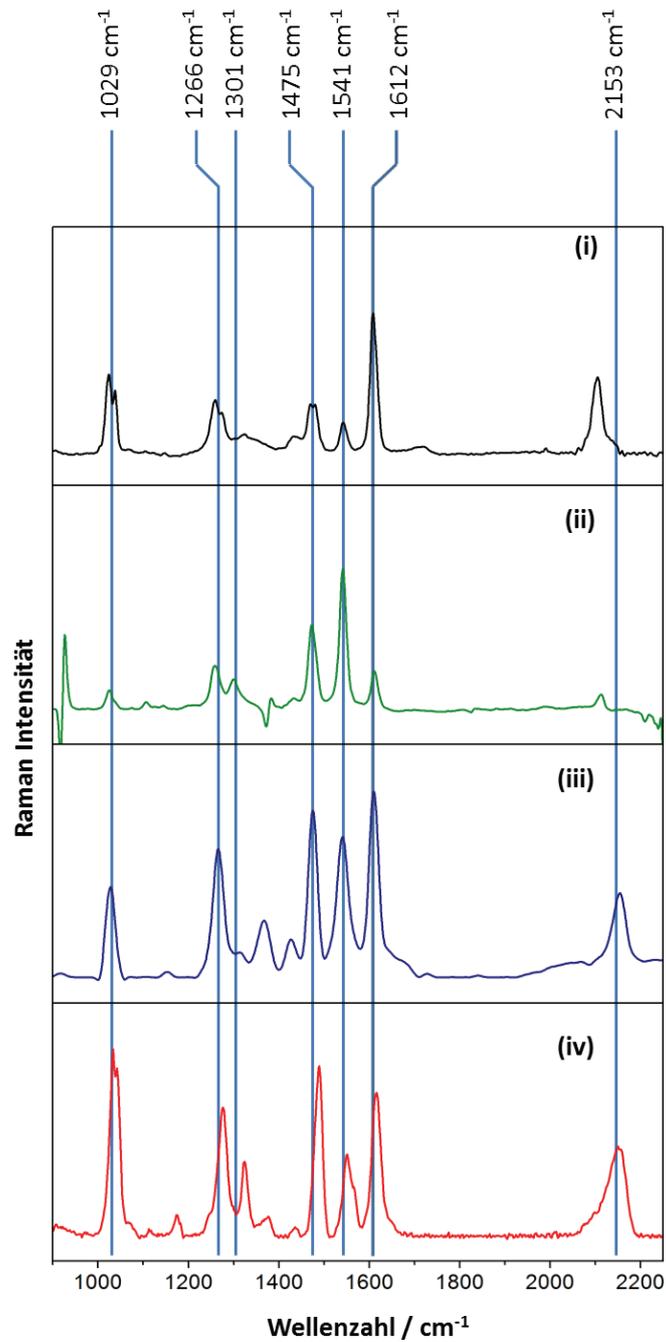


Abbildung A.6: (i) FT-Raman-Spektrum von Z907 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von Z907 ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von Z907 auf Au-Nanopartikeln, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 568 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

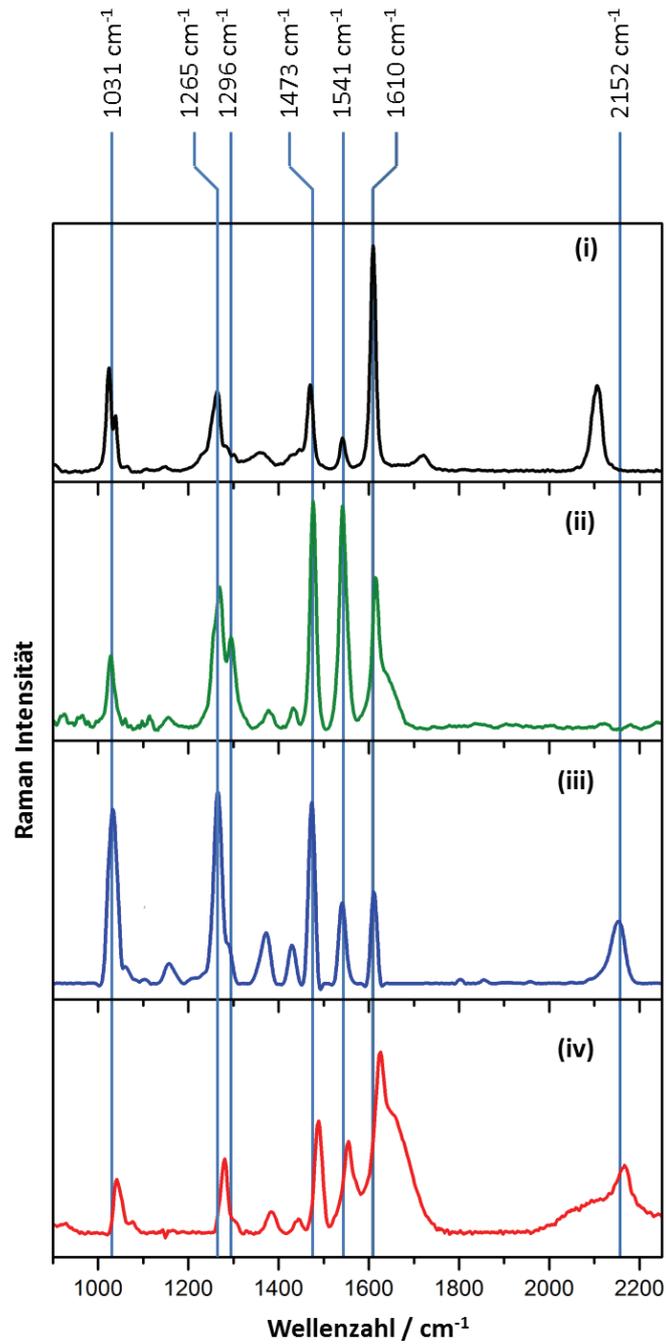


Abbildung A.7: (i) FT-Raman-Spektrum von N719 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von N719 ($\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von N719 auf Au/Pt/Au-Nanoraspberries, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

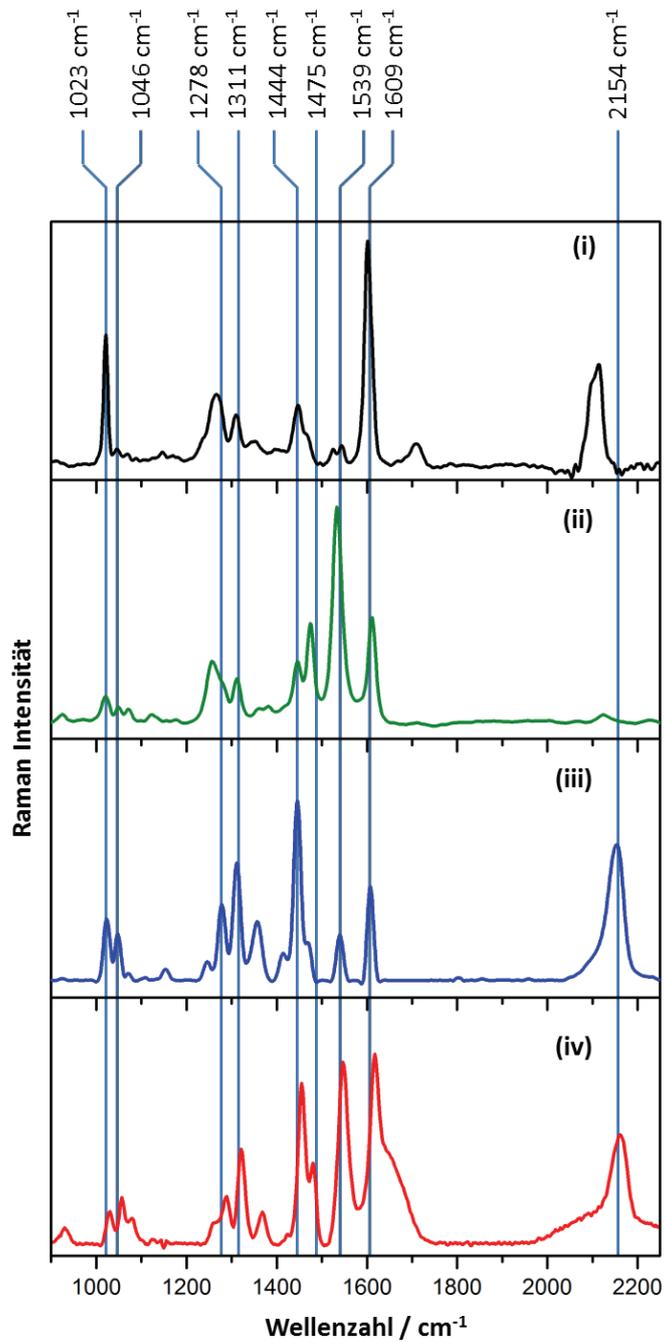


Abbildung A.8: (i) FT-Raman-Spektrum von N749 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von N749 ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von N749 auf Au/Pt/Au-Nanoraspberries, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

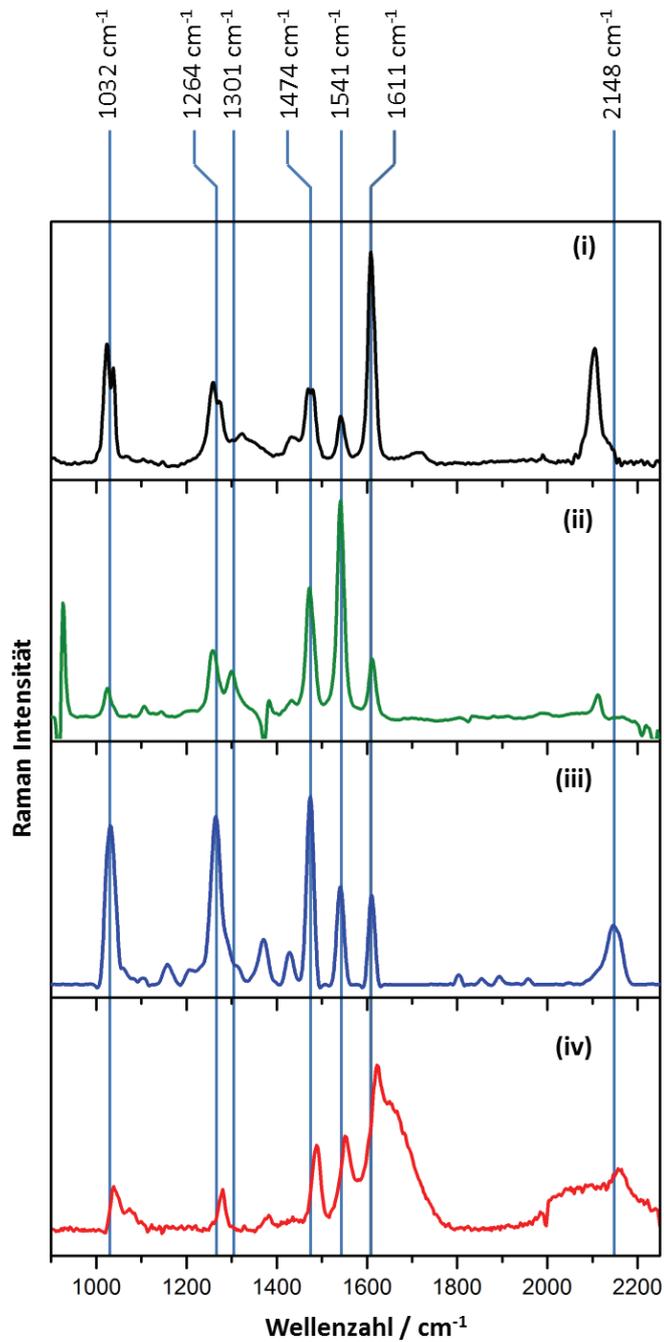


Abbildung A.9: (i) FT-Raman-Spektrum von Z907 ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$), (ii) Resonanz-Raman Spektrum von Z907 ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$), (iii) SERRS-Spektrum von Z907 auf Au/Pt/Au-Nanoraspberries, gemessen in einem 90° -Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$), und (iv) SERRS-Spektrum gemessen im MF-Setup ($\lambda_{exc} = 647 \text{ nm}$).

B. Skript für die Untergrundkorrektur

Die in der Programmiersprache R erstellte Funktion `bgr_stat` bearbeitet alle Dateien der Endung `.txt` im gewählten Arbeitsverzeichnis. Für jede einzelne Datei wird eine Matrix eingelesen, die aus den Werten für die Wellenzahl im gewählten Bereich und den zugehörigen Intensitätswerten besteht. Anschließend wird der von Zhang et al. entwickelte [148] Untergrundkorrekturalgorithmus ausgeführt. Hierbei werden über die Koeffizienten einer zweidimensionalen, kontinuierlichen Wavelet-Transformation die einzelnen Banden im Spektrum bestimmt. Die Ableitung der entsprechend gefundenen Wavelets der einzelnen Banden ermöglicht weiter die Bestimmung der Bandenbreite. Aus den Werten für Position und Grenzen der Banden wird es möglich, die Daten in Bandensegmente und Leersegmente aufzuteilen und den Untergrund des Raman-Spektrums zu bestimmen. Das Skript stellt anschließend die Originaldaten und die korrigierten Daten mit den markierten Banden dar, so dass die Güte der gewählten Parameter bestimmt werden kann.

Um eine statistische Auswertung der vorhandenen Daten durchzuführen, schneidet das Skript die einzelnen Banden aus und fittet sie mit Lorentz-Funktionen. Sind mehrere Datensätze im Arbeitsverzeichnis vorhanden, werden die Bandenflächen der einzelnen Datensätze gemittelt und die Standardabweichung bestimmt. Die Dateien mit den untergrundkorrigierten Spektren sowie eine Datei mit der statistischen Auswertung der Bandenflächen an den gefundenen Positionen werden schließlich ins Arbeitsverzeichnis ausgegeben.

B.1. Quellcode

```
bgr_stat <- function(pattern="txt",lambda, SNR, wn1, wn2)
{
library(baselineWavelet)

addToFn <- "_bgRm"

# get all files with respective pattern
files <- dir(pattern=pattern)

peakAreaList <- list()
peakArea <- c()
peakPos <- c()

# for each file do processing as follows
for(i in 1:length(files))
```

```
{
# read file
Spektrum <- read.table(files[i])

# get indices of defined wavenumber region
if(wn1 <= wn2)
  {
    index <- which((Spektrum[,1] >= wn1) & (Spektrum[,1] <= wn2))
  }else{
    index <- which((Spektrum[,1] >= wn2) & (Spektrum[,1] <= wn1))
  }
  limits <- range(index)

# get wavelengths (xa) and counts (x)
x=Spektrum[limits[2]:limits[1],2]
xa=Spektrum[limits[2]:limits[1],1]

# set parameters
scales <-seq(1, 30, 1)
wCoefs <- cwt(x, scales=scales, wavelet='mexh')

# plot
image(1:nrow(wCoefs), scales, wCoefs, col=terrain.colors(256), axes=FALSE,
xlab='index', ylab='CWT coefficient scale', main='CWT coefficients')
box()

# get maxima = peaks
localMax <- getLocalMaximumCWT(wCoefs)
ridgeList <- getRidge(localMax, gapTh=3, skip=2)
plotRidgeList(ridgeList)

# peak identification
majorPeakInfo = identifyMajorPeaks(x, ridgeList, wCoefs, SNR.Th=SNR,ridgeLength=5)

# get peak width (at the baseline)
peakWidth=widthEstimationCWT(x,majorPeakInfo)

# calculate background
backgr = baselineCorrectionCWT(x,peakWidth,lambda=lambda,differences=1)

# subtract background
corrected=x-backgr
```

```
# plot original spectrum
plot(xa,x,type='l',ylim=c(min(c(x,corrected)),max(c(x,corrected))),
main="The background-correction result of Raman Spectra",
xlab=expression("Wavenumber / cm"^-1), ylab="Raman Intensity/Arbitr. Units")

# mark peaks
points(xa[majorPeakInfo$peakIndex],x[majorPeakInfo$peakIndex])
# add background
lines(xa,backgr,lty=5)
# add corrected spectrum
lines(xa,corrected)

# put corrected spectrum in data.frame
result <- data.frame(xa=xa, corrected=corrected)

# compute output name by first splitting the input name at the dot
# and putting it together with a string added to the first part
partFn <- unlist(strsplit(files[i], ".",fixed=TRUE))
newFn <- paste(partFn[1],addToFn,".",partFn[2],sep="")

# write to file
write.table(result, file=newFn, sep="\t", row.names=FALSE)
print("file written")

# done only once: get column names, i.e. central wavelenghts of the major peaks
if(i == 1)
{
peakPos <- as.character(round(result[majorPeakInfo$peakIndex,1]))
}

spectrumPeakAreas <- c()
spectrumPeakPos <- c()

# cut out every single detected peak and fit with Lorentzian profile
for(j in 2:length(names(peakWidth)))
{
# read out the leftmost and rightmost index of the respective peak
peakRange <- range(peakWidth[[j]])

# create "new" x- and y-axis vector and list containing both
peakX <- result[peakRange[1]:peakRange[2],1]
peakY <- result[peakRange[1]:peakRange[2],2]
peakData <- list(x=peakX,y=peakY)
```

```

# FWHM estimated as one fourth of the difference at the baseline
paramS <- round((result[peakRange[2],1] - result[peakRange[1],1])/4)

# intensity at center wavelength multiplied with 1.5 times the FWHM
paramH <- round(abs(result[peakWidth[[1]][j-1],2])*paramS*3/4)

# center wavelength
paramM <- round(result[peakWidth[[1]][j-1],1])

print(paste(i, " ", j, "/", length(names(peakWidth)), sep=""))
print(paste("s=", paramS, " h=", paramH, " m=", paramM, sep=""))

# do the fit with nonlinear least squares
#central wavenumber has to be read from the original data
lorentz <- nls(y~h*s/(s^2+(x-m)^2), data=peakData,
start=list(s=paramS,h=paramH,m=paramM), trace=TRUE, control=nls.control(maxiter=500))
print(summary(lorentz))

# linearisation and refinement of the x-axis
  predX <- seq(round(result[peakRange[1],1],digits=1),
  round(result[peakRange[2],1],digits=1),by=0.1)
  lorentz.pred = predict(lorentz, data.frame(x=predX))
lorentz.int = sum(lorentz.pred)*0.1

# remember peak areas and respective peak positions
spectrumPeakAreas <- c(spectrumPeakAreas, lorentz.int)
spectrumPeakPos <- c(spectrumPeakPos,paramM)

# add to plot
lines(predX,lorentz.pred,col=3)
}

# add to peakArea, peakAreaList (and peakPos if necessary)
peakAreaList <- c(peakAreaList,list(list(pos=spectrumPeakPos,area=spectrumPeakAreas)))

}

# write peakAreaList in file
write("", file="peakAreaList.txt")
sink(file="peakAreaList.txt", append=TRUE)
print(peakAreaList)
sink()

# add statistics to peakArea, i.e. mean and std. deviation for each peak

```

```
means <- colMeans(peakArea)
stddev <- apply(peakArea,2,sd)
stat <- rbind(t(means),t(stddev))
peakArea <- rbind(peakArea,stat)
rownames(peakArea) <- c(as.character(1:length(files)),"mean","sd")
colnames(peakArea) <- peakPos

# write peakArea in file, add statistics
write.table(peakArea, file="peakArea.txt", sep="\t", row.names=TRUE, quote=FALSE)
}
```

C. Dispersion der SERRS-Spektren

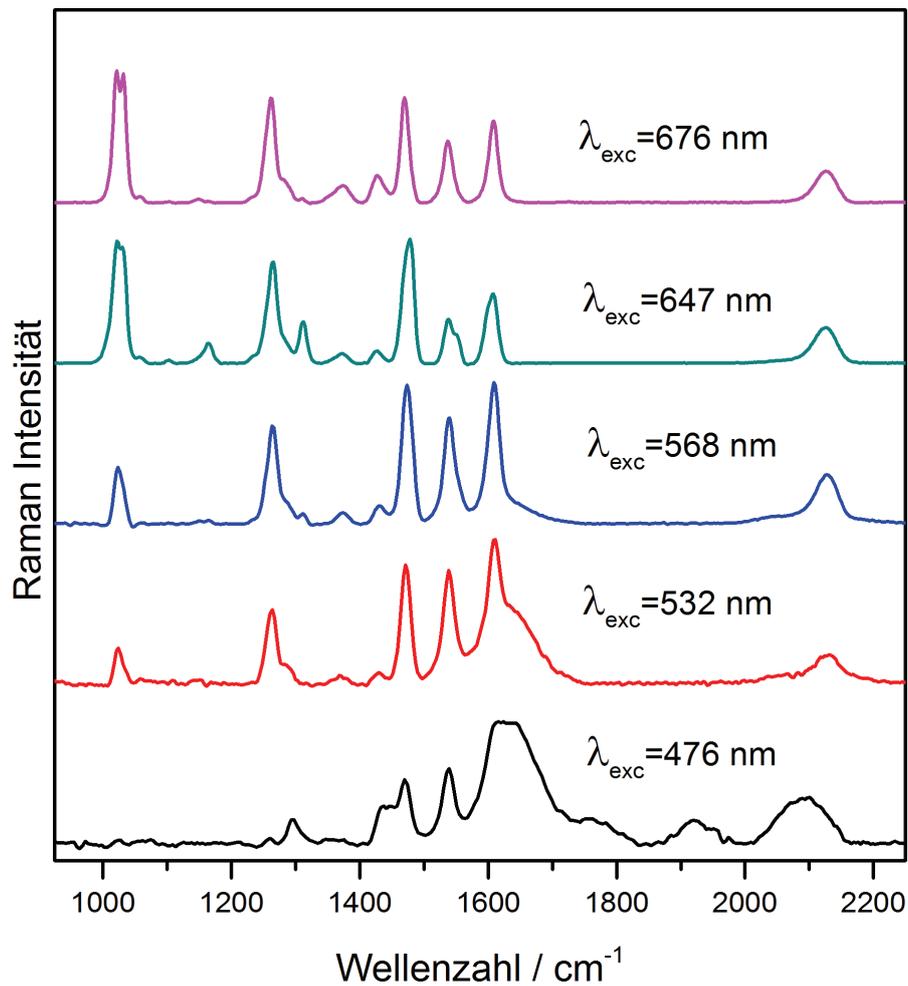


Abbildung C.1: SERRS-Spektren von N719 auf sphärischen Goldnanopartikeln aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.

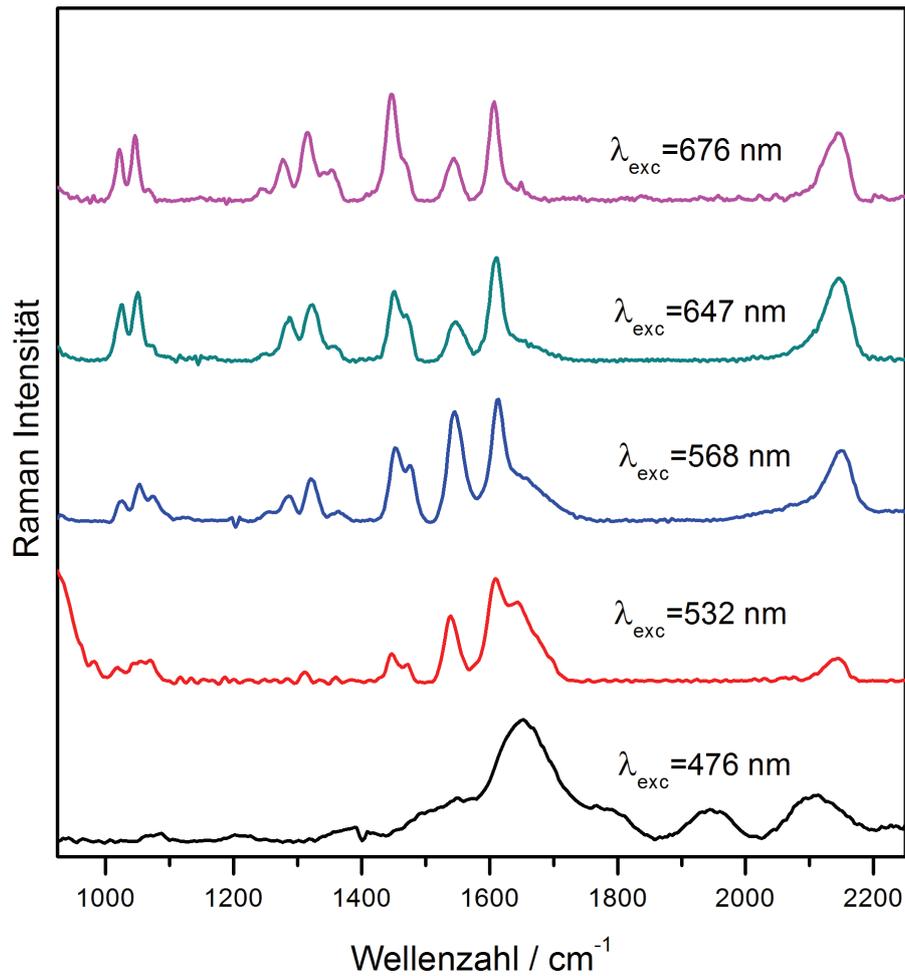


Abbildung C.2: SERRS-Spektren von N749 auf sphärischen Au-Nanopartikeln aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.

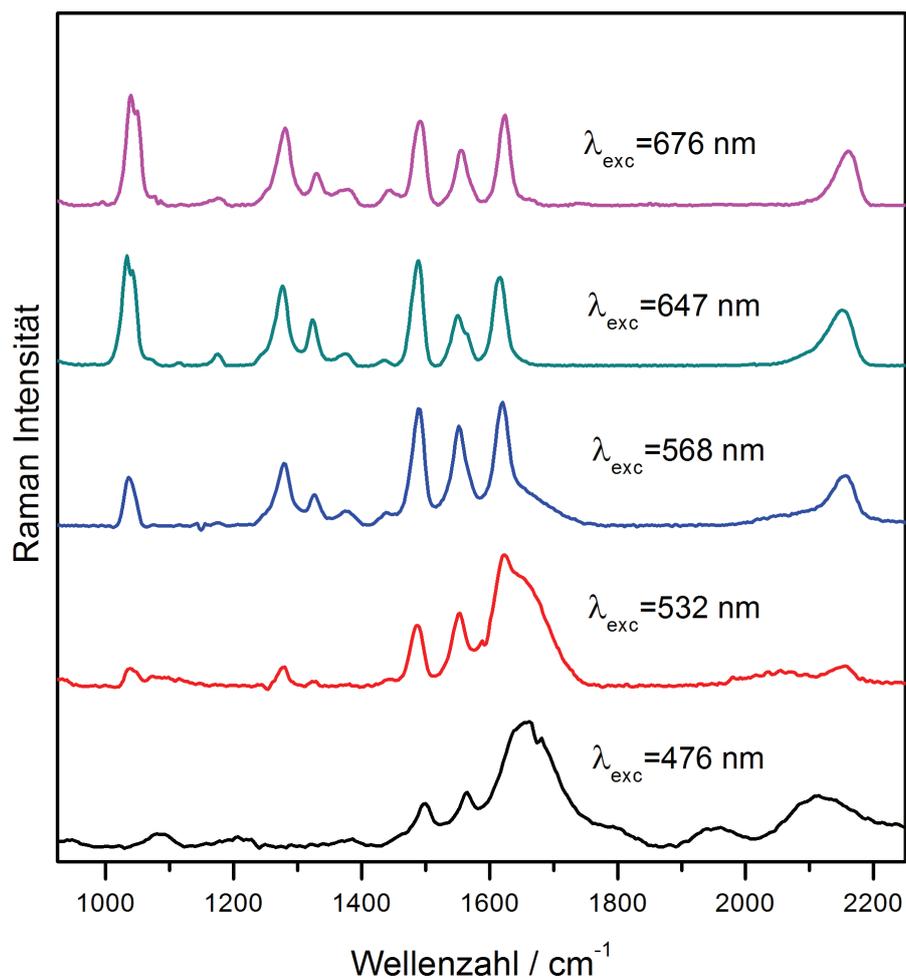


Abbildung C.3: *SERRS-Spektren von Z907 auf sphärischen Au-Nanopartikeln aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.*

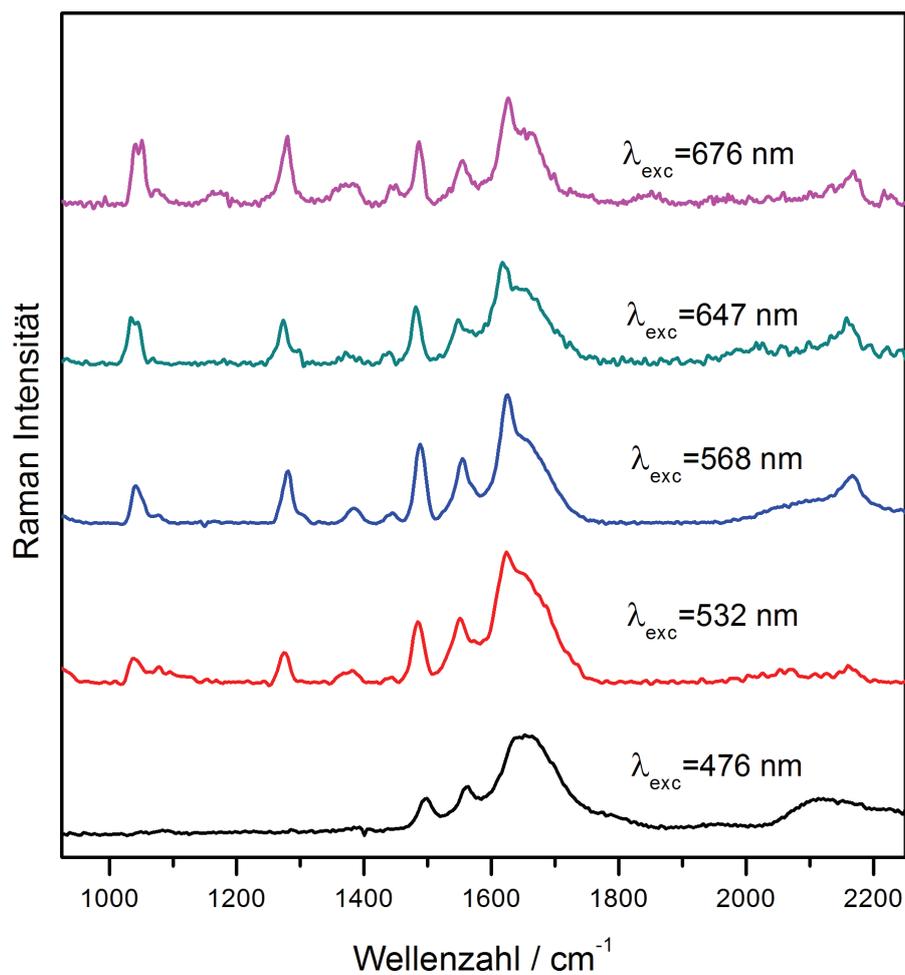


Abbildung C.4: SERRS-Spektren von N719 auf Au/Pt/Au-Nanoraspberries aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.

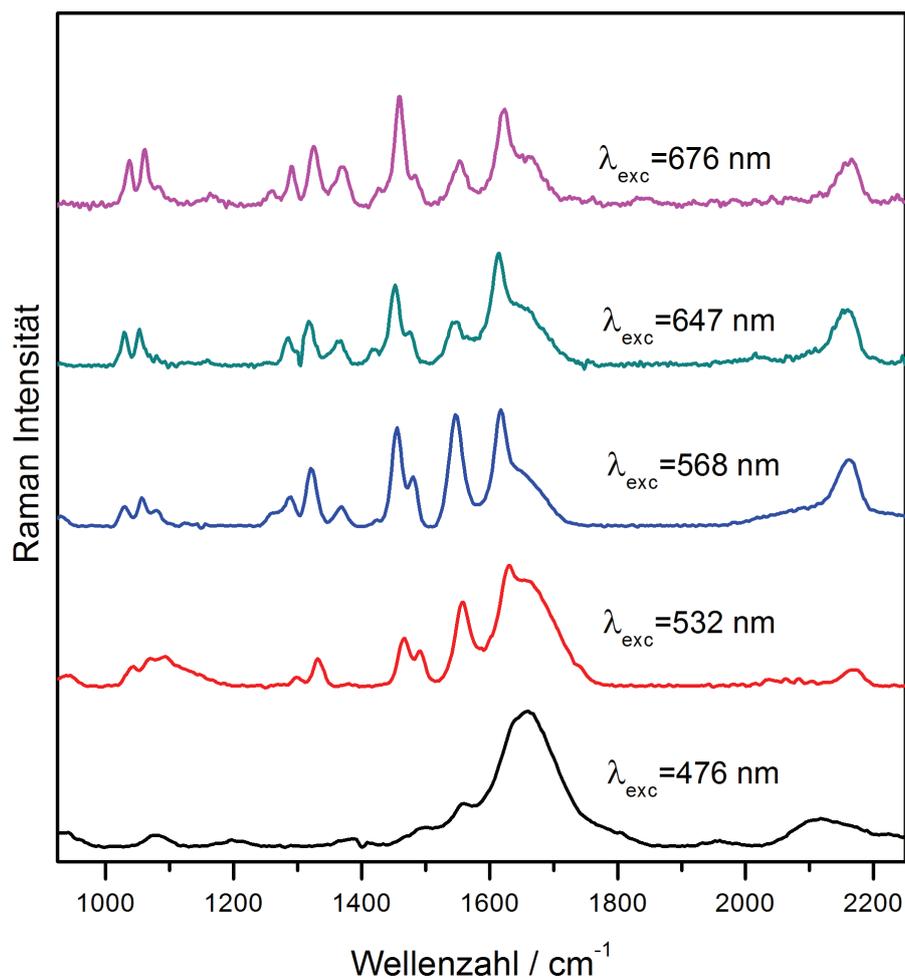


Abbildung C.5: SERRS-Spektren von N749 auf Au/Pt/Au-Nanoraspberries aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.

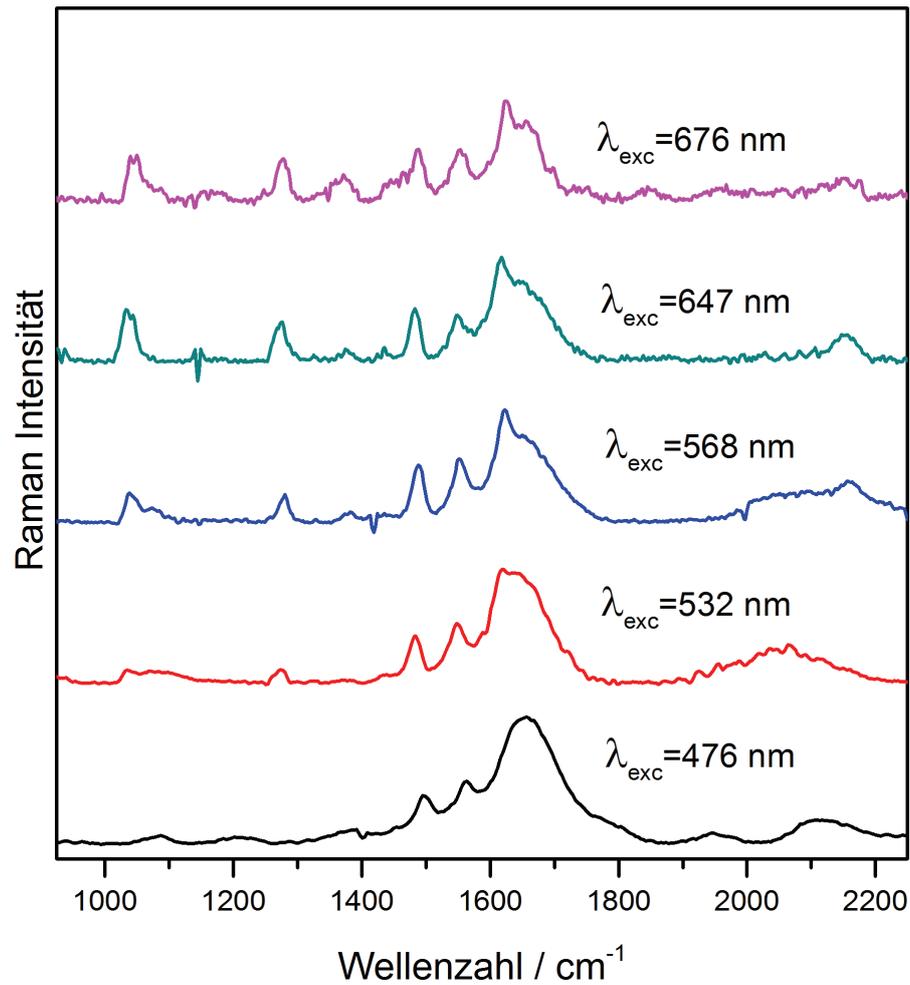


Abbildung C.6: SERRS-Spektren von Z907 auf Au/Pt/Au-Nanoraspberries aufgenommen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Spektren sind Mittelwerte aus je zehn aufgenommenen Spektren und auf das Integral des Spektrums normiert.

D. Modellkatalysator - Zusätzliche Daten

Zusätzlich zur photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau wurden zwei weitere Analyten untersucht, die sich durch eine höhere Photostabilität auszeichnen: Methylorange und para-Nitrophenol. Für para-Nitrophenol ließ sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine photokatalysierte Zersetzung feststellen. Die Restkonzentrationen und die Ratenkonstanten erster Ordnung für die photokatalytische Zersetzung von Methylorange sind in Tabelle 2 gegeben. Auch für dieses Analyten zeigt sich, dass die Kombination der Rutheniumkomplexe N719, N749 und Z907 zu einer Steigerung des Umsatzes und einer Erhöhung der Ratenkonstanten führt. Der Verlauf der Konzentration an Methylorange während der Reaktion ist in Abbildung D.1 dargestellt.

Tabelle 2: *Katalytischer Umsatz der Untersuchten Photokatalysator: (a) Restkonzentration an Methylorange gemessen im Absorptionsmaximum bei 463 nm nach Photoreaktion in Prozent, (b) Ratenkonstanten erster Ordnung in $10^3 / \text{min}$.*

(a)	N719	N749	Z907	Ohne Farbstoff
Au-BB	70	86	83	97
Au/Pt-BB	69	85	86	98
SiO ₂ @TiO ₂	99	100	100	100
(b)	N719	N749	Z907	Ohne Farbstoff
Au-BB	2.17	1.10	1.10	-
Au/Pt-BB	2.29	1.10	1.16	-
SiO ₂ @TiO ₂	-	-	-	-

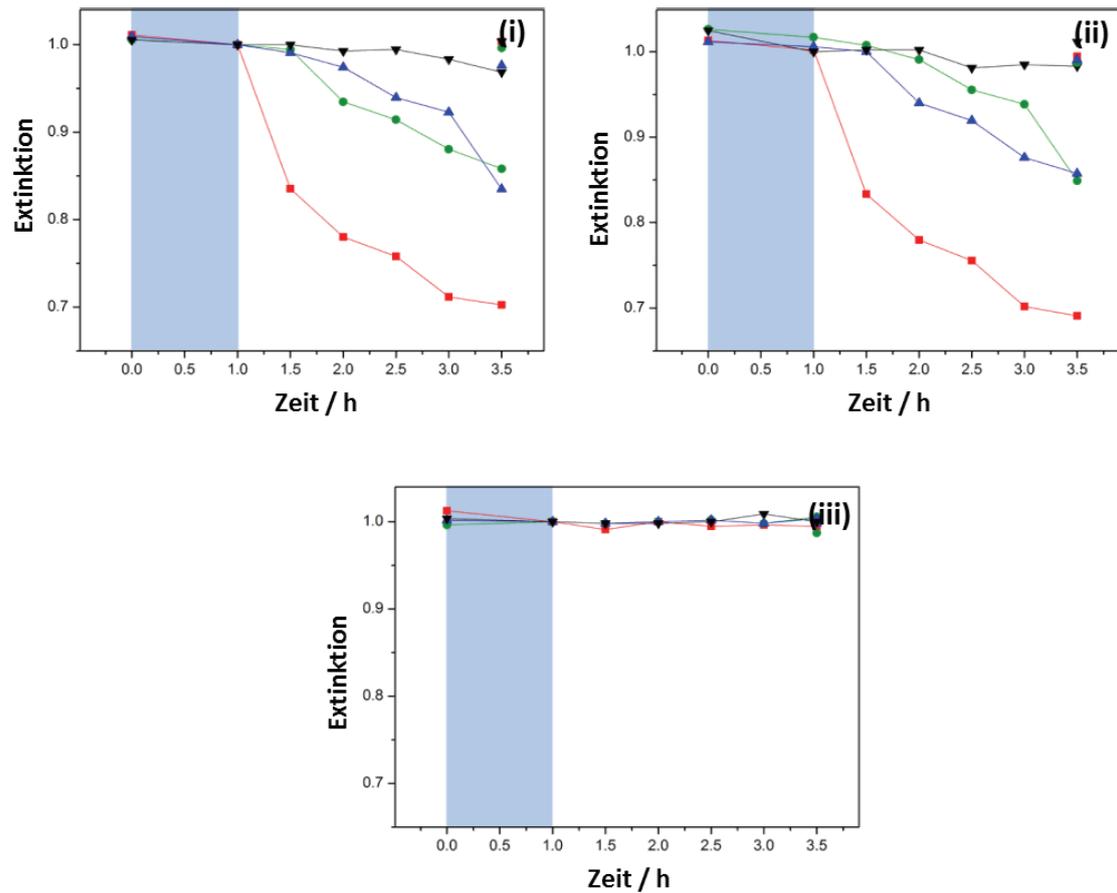


Abbildung D.1: Abnahme der Konzentration von Methylorange während der photokatalytischen Reaktion mit (i) Au-BB, (ii) Au/Pt-BB und (iii) SiO₂@TiO₂. Der blau markierte Bereich stellt die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts dar. Rote quadrate entsprechen den mit N719, grüne Kreise den mit N749 und blaue Dreiecke den mit Z907 beladenen Proben. Die Blindproben ohne Farbstoffbildung sind durch schwarze Dreiecke repräsentiert.

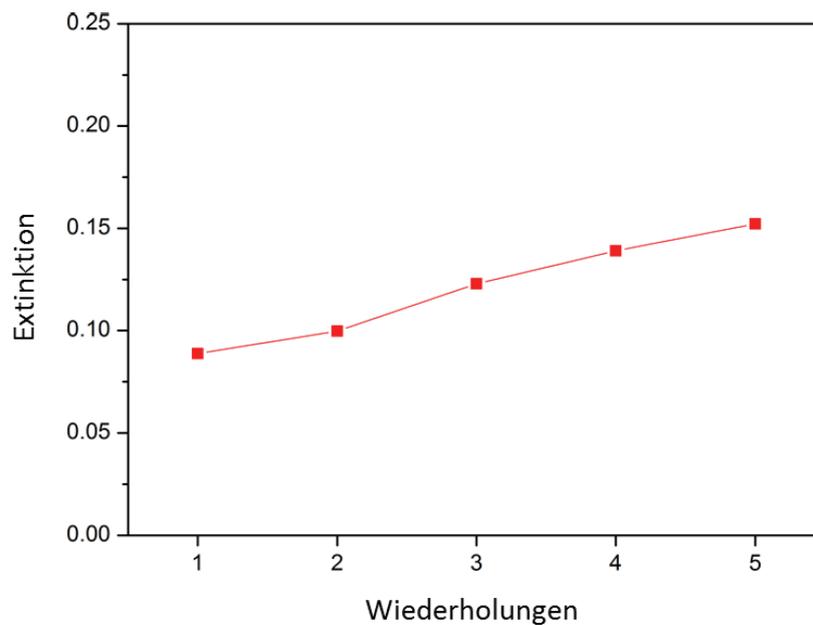


Abbildung D.2: *Konzentration von MB nach Photoreaktion bei wiederholtem Einsatz der gleichen Probe N719-Au-BB. Eine konstante Abnahme der Leistung des Katalysators ist zu beobachten.*

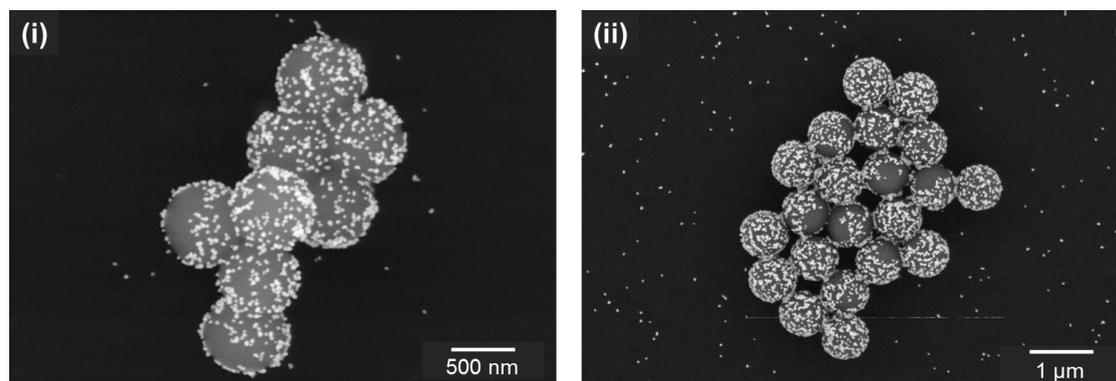


Abbildung D.3: *SEM Aufnahmen des Katalysators N719-Au-BB nach Einsatz in einem photokatalytischen Experiment. Ein Verlust der Beladung an metallischen Nanopartikeln, verursacht durch die Redispersion des Katalysators mit Ultraschall, ist zu beobachten.*

Literatur

- [1] G. Schmid, Nanoparticles: From Theory to Application. John Wiley & Sons, 2011.
- [2] A.-I. Henry, et al., The Journal of Physical Chemistry C **115**(19), 2011, 9291.
- [3] J.-J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, D. P. Tsai, The Journal of Physical Chemistry C **115**(1), 2011, 210.
- [4] K. A. Willets, R. P. Van Duyne, Annual Review of Physical Chemistry **58**(1), 2007, 267.
- [5] S. A. Maier, Plasmonics: fundamentals and applications, Springer, 2007.
- [6] S. Link, M. A. El-Sayed, The Journal of Physical Chemistry B **103**(40), 1999, 8410.
- [7] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **58**(1), 2007, 3.
- [8] J. Yguerabide, E. E. Yguerabide, Analytical Biochemistry **262**(2), 1998, 137.
- [9] S. Y. Kang, K. Kim, Langmuir **14**(1), 1998, 226.
- [10] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, Langmuir **12**(18), 1996, 4329.
- [11] P. Selvakannan, et al., Journal of Colloid and Interface Science **349**(1), 2010, 93.
- [12] R. B. P. Elmes, K. N. Orange, S. M. Cloonan, D. C. Williams, T. Gunnlaugsson, Journal of the American Chemical Society **133**(40), 2011, 15862.
- [13] L. Moriggi, et al., Journal of the American Chemical Society **131**(31), 2009, 10828.
- [14] M. M. Cardoso, I. N. Peca, A. C. A. Roque, Current Medicinal Chemistry **19**(19), 2012, 3103.
- [15] S. Gelperina, K. Kisich, M. D. Iseman, L. Heifets, American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **172**(12), 2005, 1487.
- [16] J. Xie, S. Lee, X. Chen, Advanced Drug Delivery Reviews **62**(11), 2010, 1064.
- [17] D. Jaque, et al., Nanoscale **6**(16), 2014, 9494.
- [18] N. R. Jana, Angewandte Chemie International Edition **43**(12), 2004, 1536.

- [19] Z. Nie, A. Petukhova, E. Kumacheva, Nature Nanotechnology **5**(1), 2010, 15.
- [20] Z. Wang, J. Zhang, J. M. Ekman, P. J. A. Kenis, Y. Lu, Nano Letters **10**(5), 2010, 1886.
- [21] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, S. Sun, Nature **420**(6914), 2002, 395.
- [22] M.-C. Daniel, D. Astruc, Chemical Reviews **104**(1), 2004, 293.
- [23] M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, Chemical Society Reviews **37**(9), 2008, 1783.
- [24] Y. Fan, D. Li, M. Deng, Y. Luo, Q. Meng, Frontiers of Chemistry in China **4**(4), 2009, 343.
- [25] M. Schwalbe, et al., Dalton Transactions (20), 2009, 4012.
- [26] H. Hennig, Coordination Chemistry Reviews **182**(1), 1999, 101.
- [27] P. Cieśla, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **224**(1), 2004, 17.
- [28] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, Chemical Reviews **113**(7), 2013, 5322.
- [29] M.-X. Li, et al., Inorg. Chem. **47**(7), 2008, 2312.
- [30] S. Tschierlei, et al., Chemistry - A European Journal **15**(31), 2009, 7678.
- [31] L. Tinker, et al., Chemistry - A European Journal **13**(31), 2007, 8726.
- [32] M. K. Nazeeruddin, et al., J. Am. Chem. Soc. **127**(48), 2005, 16835.
- [33] P. Wang, et al., Advanced Materials **16**(20), 2004, 1806.
- [34] G. Benkö, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, V. Sundström, Journal of the American Chemical Society **124**(3), 2002, 489.
- [35] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chemical Reviews **95**(1), 1995, 69.
- [36] M. Grätzel, Inorg. Chem. **44**(20), 2005, 6841.
- [37] E. Jakubikova, R. L. Martin, E. R. Batista, Inorganic Chemistry **49**(6), 2010, 2975.

- [38] A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. Murakami Iha, Coordination Chemistry Reviews **248**(13), 2004, 1343.
- [39] P. Xie, F. Guo, Current Organic Chemistry **15**(22), 2011, 3849.
- [40] Y. Lee, M. Kang, Materials Chemistry and Physics **122**(1), 2010, 284.
- [41] X. Chen, S. S. Mao, Chemical Reviews **107**(7), 2007, 2891.
- [42] W. Y. Teoh, J. A. Scott, R. Amal, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 629.
- [43] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, Journal of the American Ceramic Society **92**(2), 2009, 289.
- [44] B. M. Klahr, A. B. F. Martinson, T. W. Hamann, Langmuir **27**(1), 2011, 461.
- [45] T. Buonassisi, et al., Nature Materials **4**(9), 2005, 676.
- [46] B. Huang, Physical Chemistry Chemical Physics **14**(28), 2012, 9813.
- [47] A. Kudo, Y. Miseki, Chemical Society Reviews **38**(1), 2009, 253.
- [48] T. Sreethawong, S. Yoshikawa, Catalysis Communications **6**(10), 2005, 661.
- [49] M. Lahav, T. Gabriel, A. N. Shipway, I. Willner, Journal of the American Chemical Society **121**(1), 1999, 258.
- [50] Y. Kuwahara, T. Akiyama, S. Yamada, Langmuir **17**(19), 2001, 5714.
- [51] F. Dumur, et al., Inorganic Chemistry **48**(17), 2009, 8120.
- [52] K. G. Thomas, P. V. Kamat, Accounts of Chemical Research **36**(12), 2003 888.
- [53] B. I. Ipe, K. G. Thomas, S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, The Journal of Physical Chemistry B **106**(1), 2002, 18.
- [54] P. Pramod, P. K. Sudeep, K. G. Thomas, P. V. Kamat, The Journal of Physical Chemistry B **110**(42), 2006, 20737.
- [55] C. R. Mayer, et al., New Journal of Chemistry **30**(11), 2006, 1628.
- [56] C. R. Mayer, E. Dumas, F. Sécheresse, Chemical Communications (3), 2005, 345.
- [57] M. Ito, T. Tsukatani, H. Fujihara, Journal of Materials Chemistry **15**(9), 2005, 960.

- [58] C. R. Mayer, E. Dumas, A. Michel, F. Sécheresse, Chemical Communications (40), 2006, 4183.
- [59] C. R. Mayer, et al., European Journal of Inorganic Chemistry (23), 2008, 3614.
- [60] M. Wächtler, J. Guthmüller, L. González, B. Dietzek, Coordination Chemistry Reviews **256**(15), 2012, 1479.
- [61] J. R. Lombardi, R. L. Birke, J. Phys. Chem. C **112**(14), 2008, 5605.
- [62] L. Zedler, et al., RSC Advances **2**(10), 2012, 4463.
- [63] F. Theil, et al., The Journal of Physical Chemistry C **117**(2), 2013, 1121.
- [64] F. Theil, et al., Journal of Colloid and Interface Science **421**, 2014 114.
- [65] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. Skrabalak, Angewandte Chemie International Edition **48**(1), 2008, 60.
- [66] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, Discussions of the Faraday Society **11**(0), 1951, 55.
- [67] M. L. Personick, C. A. Mirkin, Journal of the American Chemical Society **135**(49), 2013, 18238.
- [68] I. Ojea-Jiménez, N. G. Bastús, V. Puentes, The Journal of Physical Chemistry C **115**(32), 2011, 15752.
- [69] W. Xie, et al., Chemical Communications (35), 2009 5263.
- [70] W. Xie, C. Herrmann, K. Kömpe, M. Haase, S. Schlücker, J. Am. Chem. Soc. **133**(48), 2011, 19302.
- [71] M. B. Cortie, A. M. McDonagh, Chemical Reviews **111**(6), 2011, 3713.
- [72] X. Lu, J. Chen, S. E. Skrabalak, Y. Xia, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems **221**(1), 2007, 1.
- [73] C. M. Copley, Y. Xia, Materials Science and Engineering: R: Reports **70**(3), 2010, 44.
- [74] M. Cao, et al., Journal of Materials Chemistry A **1**(31), 2013, 8942.

- [75] P. N. Njoki, P. Lutz, W. Wu, L. Solomon, M. M. Maye, Chemical Communications **48**(84), 2012, 10449.
- [76] M. R. Kim, D. K. Lee, D.-J. Jang, Applied Catalysis B: Environmental **103**(1), 2011, 253.
- [77] Y. Yu, Q. Zhang, X. Lu, J. Y. Lee, The Journal of Physical Chemistry C **114**(25), 2010, 11119.
- [78] H.-L. Wu, C.-H. Kuo, M. H. Huang, Langmuir **26**(14), 2010, 12307.
- [79] M. L. Personick, M. R. Langille, J. Wu, C. A. Mirkin, Journal of the American Chemical Society **135**(10), 2013, 3800.
- [80] J. Zhang, et al., Journal of the American Chemical Society **132**(40), 2010, 14012.
- [81] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Advanced Materials **13**(18), 2001 1389.
- [82] A. Gole, C. J. Murphy, Chemistry of Materials **16**(19), 3633. 2004
- [83] M. R. Langille, M. L. Personick, J. Zhang, C. A. Mirkin, Journal of the American Chemical Society **134**(35), 2012, 14542.
- [84] International Union of Pure and Applied Chemistry, Standard potentials in aqueous solution, Monographs in electroanalytical chemistry and electrochemistry. M. Dekker, 1. Ausgabe, 1985.
- [85] A. F. Holleman, W. N. Wiberg, Egon, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, 2007.
- [86] O. M. Magnussen, Chemical Reviews **102**(3), 2002, 679.
- [87] M. Eguchi, D. Mitsui, H.-L. Wu, R. Sato, T. Teranishi, Langmuir **28**(24), 2012, 9021.
- [88] M. L. Personick, et al., Journal of the American Chemical Society **133**(16), 2011, 6170.
- [89] T. Ming, et al., Journal of the American Chemical Society **131**(45), 2009 16350.
- [90] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, Chemical Reviews **105**(4), 2005, 1103.
- [91] S. Barlow, R. Raval, Surface Science Reports **50**(6), 2003, 201.

- [92] R. J. Hunter, Zeta potential in colloid science: principles and applications, Colloid science, Academic Press, 1981.
- [93] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (16), 1995, 1655.
- [94] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, J. Am. Chem. Soc. **109**(3), 1987, 733.
- [95] J. Ye, et al., Nano Lett. **12**(13), 2012, 1660.
- [96] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. Van Duyne **1**(1), 2008, 601.
- [97] E. Fort, S. Grésillon, Journal of Physics D: Applied Physics **41**(1), 2008, 013001.
- [98] M. Yoshida, et al., Journal of the American Chemical Society **131**(37), 2009, 13218.
- [99] D. Cialla, et al., Analytical and Bioanalytical Chemistry **403**(1), 2012, 27.
- [100] W. H. Qi, M. P. Wang, Q. H. Liu, Journal of Materials Science **40**(9), 2005, 2737.
- [101] P. Mulvaney, Langmuir **12**(3), 1996, 788.
- [102] C. Novo, A. M. Funston, P. Mulvaney, Nature Nanotechnology **3**(10), 2008 598.
- [103] P. K. Jain, M. A. El-Sayed, Chemical Physics Letters **487**(4), 2010, 153.
- [104] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, S. S. Yee, Langmuir **14**(19), 1998, 5636.
- [105] P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, C. Pecharromán, Plasmonics **1**(1), 2006, 61.
- [106] V. F. Stone, R. J. Davis **10**(5), 1998, 1468.
- [107] B. Ohtani, K. Iwai, S.-i. Nishimoto, S. Sato **101**(17), 1997, 3349.
- [108] G. Hüsken, M. Hunger, H. Brouwers **44**(12), 2009, 2463.
- [109] M. M. Hassan, H. Dylla, L. N. Mohammad, T. Rupnow **24**(8), 2010, 1456.
- [110] S. Földner, et al., Green Chemistry **12**(3), 2010, 400.
- [111] L. M. Peter, J. Phys. Chem. Lett. **2**(15), 2011, 1861.
- [112] T. Tatsuma, S. Saitoh, P. Ngaotrakanwivat, Y. Ohko, A. Fujishima, Langmuir **18**(21), 2002, 7777.

- [113] S. Ito, et al., Chemical Communications (34), 2005, 4351.
- [114] G. Benkő, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, V. Sundström, J. Am. Chem. Soc. **124**(3), 2001, 489.
- [115] K. Awazu, et al., Journal of the American Chemical Society **130**(5), 2008, 1676.
- [116] W. Xie, B. Walkenfort, S. Schlücker, Journal of the American Chemical Society **135**(5), 2013, 1657.
- [117] F. Garwe, et al., Nanotechnology **19**(5), 2008, 055207.
- [118] C. V. Raman, Nature **121**(3051), 1928, 619.
- [119] A. Smekal, Die Naturwissenschaften **11**(43), 1923, 873.
- [120] C. Frankenberg, A. Butz, G. C. Toon Geophysical Research Letters **38**(3), 2011.
- [121] S. M. Angel, N. R. Gomer, S. K. Sharma, C. McKay **66**(2), 2012, 137.
- [122] M. Froidevaux, et al. Advances in Water Resources **51**, 2013, 345.
- [123] G. J. Thomas Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure **28**(1), 1999, 1.
- [124] S. P. Mulvaney, C. D. Keating, Analytical Chemistry **72**(12), 2000, 145.
- [125] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, Chemical Reviews **99**(10), 1991, 2957.
- [126] A. Smekal, Die Naturwissenschaften **11**(43), 1923, 873.
- [127] M. Wächtler, et al. The Journal of Physical Chemistry C **115**(48), 2011, 24004.
- [128] L. Zedler, et al. Chemistry - A European Journal **20**(13), 2014, 3793.
- [129] A. B. Myers, Chemical Reviews **96**(3), 1996, 911.
- [130] D. A. Long, The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules, Wiley, 2002.
- [131] C. Zavaleta, et al., Nano Letters **8**(9), 2008, 2800.
- [132] M. Wächtler, J. Guthmüller, L. González, B. Dietzek, Coordination Chemistry Reviews **256**(15), 2012, 1479.

-
- [133] R. Martin, Physical Review B **4**(10), 1971, 3676.
- [134] Z. Q. Tian, Journal of Raman Spectroscopy **36**(6), 2005, 466.
- [135] K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, Journal of the American Chemical Society **135**(46), 2013, 17387.
- [136] S. M. Barnett, N. Harris, J. J. Baumberg, Physical Chemistry Chemical Physics **16**(14), 2014, 6544.
- [137] M. Moskovits, J. S. Suh, J. Phys. Chem. **88**(23), 1984, 5526.
- [138] M. Moskovits, D. P. DiLella, K. J. Maynard, Langmuir **4**(1), 1988, 67.
- [139] D. Cialla, et al., ChemPhysChem **11**(9), 2010, 1918–1924.
- [140] F. J. Adrian, The Journal of Chemical Physics **77**(11), 1982, 5302.
- [141] J. Zhao, J. A. Dieringer, X. Zhang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. C **112**(49), 2008, 19302.
- [142] I. C. Diógenes, et al., Journal of Electroanalytical Chemistry **605**(1), 2007, 1.
- [143] M. Kokošková, M. Procházka, I. Šloufová, B. Vlčková, The Journal of Physical Chemistry C **117**(2), 2013, 1044.
- [144] H. Häkkinen, Nature chemistry **4**(6), 2012, 443.
- [145] K. R. Strehle, et al., Anal. Chem. **79**(4), 2007, 1542.
- [146] A. März, et al., Journal of biophotonics **2**(4), 2009, 232.
- [147] W. Kiefer, H. J. Bernstein, Applied Spectroscopy **25**(4), 1971, 500.
- [148] Z.-M. Zhang, et al., Journal of Raman Spectroscopy **41**(6), 2010 659–669.
- [149] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Journal of Colloid and Interface Science **26**(1), 1968, 62.
- [150] C. Pérez León, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, The Journal of Physical Chemistry B **109**(12), 2005, 5783.
- [151] M. Akhtaruzzaman, A. Islam, M. R. Karim, A. K. Mahmud Hasan, L. Han, Journal of Chemistry **2013**, 2013, 1.
-

- [152] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, The Journal of Physical Chemistry B **104**(6), 2000, 1300.
- [153] M.-Y. Li, Q. Liao, M. Zhang, X.-C. Ai, F.-Y. Li, Journal of Molecular Structure **888**(1), 2008, 2.
- [154] M. V. Canamares, C. Chenal, R. L. Birke, J. R. Lombardi, The Journal of Physical Chemistry C **112**(51), 2008, 20295.
- [155] A. Bebu, L. Szabó, N. Leopold, C. Berindean, L. David, Journal of Molecular Structure **993**(1), 2011, 52.
- [156] E. Podstawka-Proniewicz, M. Andrzejak, P. Kafarski, Y. Kim, L. M. Proniewicz, Journal of Raman Spectroscopy **42**(5), 2011, 958.
- [157] R. Muszynski, B. Seger, P. V. Kamat, The Journal of Physical Chemistry C **112**(14), 2008, 5263.
- [158] S. Link, C. Burda, M. Mohamed, B. Nikoobakht, M. El-Sayed, Physical Review B **61**(9), 2000, 6086.
- [159] S. Ji, H. Guo, W. Wu, W. Wu, J. Zhao, Angewandte Chemie International Edition **50**(36), 2011, 8283.
- [160] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, Angewandte Chemie International Edition **50**(3), 2011, 728.
- [161] G. Ragazzon, et al., Chemical Communications **49**(80), 2013, 9110.
- [162] C. M. Aikens, G. C. Schatz, The Journal of Physical Chemistry A **110**(49), 2006, 13317.
- [163] W. H. Gourdin, Journal of Applied Physics **65**(2), 1989, 411.
- [164] M. Thomas, et al., Journal of Raman Spectroscopy **44**(11), 2013, 1497.
- [165] R. Kang, J. Yao, H. Chen, Journal of Chemical Theory and Computation **9**(4), 2013, 1872.
- [166] Y. Cai, M. Neurock, The Journal of Physical Chemistry C **118**(23), 2014 12097.
- [167] S. T. Kochuveedu, D.-P. Kim, D. H. Kim, The Journal of Physical Chemistry C **116**(3), 2012, 2500.

- [168] W. Yao, et al., Journal of Materials Chemistry **22**(9), 2012, 4050.
- [169] D. Zhao, G. Sheng, C. Chen, X. Wang, Applied Catalysis B: Environmental **111-112**, 2012, 303.
- [170] N. C. Bigall, et al., Nano Letters **8**(12), 2008, 4588.
- [171] ‘Gaussian 09, Revision a.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, D.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.
- [172] A. D. Becke, Physical Review A **38**(6), 1988, 3098.
- [173] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Physical Review B **37**(2), 1988, 785.
- [174] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chemical Physics Letters **157**(3), 1989, 200.
- [175] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, The Journal of Chemical Physics **54**(2), 1971, 724.
- [176] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, The Journal of Chemical Physics **80**(7), 1984, 3265.
- [177] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta) **77**(2), 1990, 123.
- [178] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chemical Reviews **105**(8), 2005, 2999.
- [179] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, The Journal of Physical Chemistry A **111**(45), 2007, 11683.

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Jürgen Popp und Prof. Dr. Benjamin Dietzek bedanken, die mir die Möglichkeit dieser Dissertation am Leibniz-Institut für photonische Technologien eröffnet und diese Arbeit betreut haben. Ich danke des Weiteren Prof. Dr. Sebastian Schlücker und Dr. Wei Xie, die Proben der Nanoraspberries zur Verfügung gestellt haben. Jan und Andrea Dellith sowie Andreas Undisz gebührt Dank für die EDX-Messungen und die zahlreichen angefertigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die während dieser Arbeit entstanden sind. Ich bedanke mich bei Dr. Anne März für ihre Einführung in die mikrofluidische Messtechnik und bei Dr. Nadine Vogler für ihre Unterstützung bei der Erstellung des R-Skripts für die Untergrümkorrektur der Raman-Spektren. Für die fruchtbaren fachlichen Diskussionen möchte ich mich bei Prof. Dr. Benjamin Dietzek, Dr. Maria Wächtler, Dr. Dana Cialla und Dr. Andrea Csàki bedanken. Für die fruchtbaren nicht-fachlichen Diskussionen gebührt Prof. Dr. Benjamin Dietzek, Joachim Kübel, Sandro Heuke, David Zopf, Jaqueline Jatschka, Matthias Hartlieb, Roman Goy, Martin Elstner, Daniel Heine, Julia Greiser, Anne Stöckmann, Sebastian Gröber, Stefan Ehrhardt und vielen anderen Dank.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den

Frank Theil

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Frank Theil
Adresse	Stauffenbergstr. 35 - 07747 Jena
Geburtsdatum	24.09.1983

Ausbildung

04/2011-11/2014	Promotion - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Physikalische Chemie, AG Prof. Dr. Benjamin Dietzek</i> "Synthese und spektroskopische Charakterisierung artifizierlicher Reaktionszentren"
08/2010-03/2011	Diplomarbeit - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Physikalische Chemie, AG Prof. Dr. Benjamin Dietzek</i> "Synthese und spektroskopische Charakterisierung Rutheniumfarbstoff beladener Goldnanopartikel"
09/2006-03/2011	Studium der Chemie - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>
09/2004-08/2006	Studium der Physik - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>
2002-2004	Wehrdienst
2002	Abitur <i>Carl-Zeiss-Gymnasium Jena</i>

Berufliche Tätigkeit

04/2011-11/2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>
06/2010-07/2010	Tutor - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>
01/2010-05/2010	Wissenschaftliche Hilfskraft - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>
09/2009-12/2009	Wissenschaftliche Hilfskraft - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>
06/2009-08/2009	Wissenschaftliche Hilfskraft - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>
07/2008-09/2008	Wissenschaftliche Hilfskraft - <i>Friedrich-Schiller-Universität Jena</i>

Referierte Publikationen

„Ru dye functionalized Au-SiO₂@TiO₂ and Au/Pt-SiO₂@TiO₂ nanoassemblies for surface-plasmon-induced visible light photocatalysis“, Theil, F.; Dellith, A.; Dellith, J.; Undisz, A.; Csáki, A.; Fritzsche, W.; Rettenmayr, M.; Popp, J.; Dietzek, B.; *Journal of Colloid and Interface Science*, 421, **2014**, 114-121.

„Insights into the mechanism of self-healing in a polymer coating by Raman spectroscopy“, Vasiliu, S.; Kampe B.; Theil, F.; Dietzek, B.; Popp, J.; Döhler, D.; Michael, P.; Binder W. H.; *Applied Spectroscopy*, 68, **2014**, 541-548.

„Evidence for SERRS enhancement in the spectra of ruthenium dye-metal nanoparticle conjugates“, Theil, F.; Zedler, L.; März, A.; Wei, X.; Csáki, A.; Fritzsche, W.; Cialla, D.; Schmitt, M.; Popp, J.; Dietzek, B.; *Journal of Physical Chemistry C*, 117, **2013**, 1121-1129.

„Ruthenium dye functionalized gold nanoparticles and their spectral responses“, Zedler, L.; Theil, F.; Csáki, A.; Fritzsche, W.; Rau, S.; Schmitt, M.; Popp, J.; Dietzek, B.; *RSC Advances*, 2(10), **2012**, 4463-4471.

„Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) - progress and trends“, Cialla, D.; März, A.; Böhme, R.; Theil, F.; Weber, K.; Schmitt, M.; Popp, J.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(1), **2012**, 27-54.

Konferenz- beiträge

- | | |
|---------|--|
| 03/2014 | “Molecularly functionalized metal nanoparticles for catalytic applications” <i>Symposium & Young-Researcher-Meeting: Current Challenges in Supramolecular Artificial Photosynthesis</i> , Jena; Vortrag. |
| 03/2014 | “Molecularly functionalized metal nanoparticles for catalytic applications” <i>Symposium & Young-Researcher-Meeting: Current Challenges in Supramolecular Artificial Photosynthesis</i> , Jena; Poster. |
| 03/2014 | “Molecularly functionalized metal nanoparticles for catalytic applications” <i>47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker</i> Weimar; Poster. |
| 05/2013 | “Evidence for SERRS enhancement in the spectra of Ru-dye metal nanoparticle conjugates“ <i>Bunsentagung</i> , Karlsruhe; Vortrag. |

- 05/2013 “Evidence for SERRS enhancement in the spectra of Ru-dye metal nanoparticle conjugates“ *Molecular Plasmonics*, Jena; Poster.
- 11/2012 “Evidence for SERRS enhancement in the spectra of Ru-dye metal nanoparticle conjugates“ *Manfred-Eigen-Gespräche*, Jena; Poster.
- 07/2012 “Metal Nanoparticle – Ru-dye conjugates and their characterization in ultra small sample volumes” *International Conference on Metamaterials and Dissemination Workshop*, Jena; Poster.
- 05/2012 “Metal Nanoparticle – Ru-dye conjugates and their characterization in ultra small sample volumes” *Bunsentagung*, Leipzig; Poster.
- 05/2011 “Synthesis and spectroscopic characterization of photoactive Ru-complexes immobilized on catalytic active gold nanoparticles”, *Molecular Plasmonics*, Jena; Poster.

Jena, den

Frank Theil