

Kapitel 10

Untersuchungen an Gold-Nanopartikeln in Mikrotropfen

Die Untersuchungen an Goldkolloiden wurden durchgeführt, um die Plasmaschwingung mit Hilfe der Wirkungsspektroskopie zu untersuchen. Das Plasmon ist eine kollektive Anregung der Leitungselektronen des Nanopartikels, infolge derer sich die Ladungswolke bezüglich der positiven Atomrümpfe verschiebt. Die Anregung der Plasmons von Gold-Nanopartikeln erfolgt im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Untersuchung eines Goldhydrosols mit der in Kapitel 8 vorgestellten Methode bietet sich an, da die Gold-Nanopartikel aufgrund der Anregung des Plasmons im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrum (um 550 nm) stark absorbieren, bei der Wellenlänge des Diodenlasers (etwa 680 nm) ist die kolloidale Lösung jedoch transparent.

10.1 Experimenteller Teil

Die wässrige, kolloidale Lösung wurde ausgehend von Tetra-chloro-gold-(III)-trihydrat $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$ ¹ hergestellt. Es wird eine 1 Gew.% Goldchloridlösung angesetzt. 0.102 g = $2.6 \cdot 10^{-4}$ mol $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$ werden in 10.3 g H_2O (dest.) gelöst. Als Reduktionsmittel und zur Stabilisierung der Kolloide wird 1 % Natriumcitratlösung verwendet (0.515 g $Na_3(COO - CH_2 - COH(COO) - CH_2 - COO)$ werden in 50.1 g destilliertem Wasser aufgelöst). Die Herstellung erfolgt so, dass in 1 l kochendes destilliertes Wasser zuerst 10ml der (gelben) Goldchloridlösung gegeben werden, wodurch sich die Lösung gelb färbt. Anschliessend werden 40 ml der Natriumcitratlösung (entsprechend einer Stoffmenge von $1.6 \cdot 10^{-3}$ mol Natriumcitrat) hinzugefügt, was zu einer sofortigen Entfärbung der Lösung

¹Merck; 99.5%; Molmasse 393.83 g/mol; Dichte (20°C) 3.99 g/cm³; die Substanz ist stark sauer und hygroskopisch.

führt ². Die Lösung wird für eine halbe Stunde auf 100°C erhitzt, während dieser Zeit verfärbt sich die Lösung erst schwach violett und nimmt dann eine tiefrote Farbe an, welche charakteristisch für den kolloidalen Zustand des Goldes ist. Die Änderung der Farbe im Verlauf der Reaktion ist eine Folge des Wachstum der Gold-Nanopartikel. Diese Lösung kann weiter aufkonzentriert werden, indem Wasser verdampft wird. Das Volumen kann um 1/6 reduziert werden. Wird weiter Wasser entfernt, ist die kolloidale Lösung nicht mehr stabil, die Lösung entfärbt sich und es bildet sich ein dunkler Niederschlag. Kolloidale Lösungen sind nur in einem begrenzten Bereich von Partikelkonzentrationen stabil, d.h. sie können nicht beliebig verdünnt oder aufkonzentriert werden.

Es ist möglich, die kolloidale Lösung mit PEG 400 zu mischen, einer sauerstoffreichen, organischen Verbindung. Die Zugabe von Elektrolytlösung bzw. festem Salz führt jedoch sofort zur Zerstörung des kolloidalen Zustandes.

In Tabelle 10.1 sind einige Daten zusammengefasst, die die Zusammensetzung der kolloidalen Lösung charakterisieren bzw. die Stoffmengenverhältnisse im Mikrotropfen beschreiben. Die Werte gelten unter der Annahme, dass die Umsetzung des $HAuCl_4$ vollständig ist und die Gold-Nanopartikel einen Radius von 15 nm und der Mikrotropfen einen Radius von 30 μm besitzen.

In Abbildung 10.1 ist das mit einem UV/Vis-Spektrometer aufgenommene Absorptionsspektrum der kolloidalen Lösung dargestellt, welche sich für diese Messung in einer Küvette mit 1 cm Schichtdicke befand. Es wird ein Spektrum von der wässrigen Goldkolloidlösung, ein Spektrum von einer Lösung bestehend aus 19 ml der Ausgangslösung und 6 ml PEG 400 (76 % wässrige, kolloidale Lösung, 24 % PEG 400) und ein Spektrum dieser Lösung nach dem Filtern gezeigt. (Der Filter hatte ein Porenweite von 0.2 μm). Die Absorption der Goldkolloide ändert sich nur unwesentlich, wenn die Lösung mit PEG 400 gemischt wird. Durch das Filtern sinkt die maximale Extinktion auf die Hälfte des vorherigen Wertes.

Die gefilterte Lösung und die im Tropfen untersuchte Lösung haben die gleiche Zusammensetzung.

Link et al. [67] haben Extinktionspektren von Gold-Hydrosolen, die ebenfalls über die Reduktion von $HAuCl_4$ mit Natriumcitrat hergestellt wurden, in Abhängigkeit vom mittleren Durchmesser der Größenverteilung angegeben. Sie stellen über TEM (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) Messungen fest, dass die Größenverteilung bei dieser Präparationsvorschrift sehr schmal ist und eine mittlere Standardabweichung von 10 % aufweist. Die maximale Extinktion findet sich für Gold-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 9 nm, 22 nm, 48 nm und 99 nm bei einer Wellenlänge der anregenden Strahlung von 517 nm, 521 nm, 533 nm und 575 nm in der entsprechenden

²Die Citronensäure reagiert unter Abspaltung von 3 CO_2 -Molekülen zum 2-Propanol. Bei dieser Reaktion werden 3 e^- für die Reduktion des Goldes frei.

Dichte von Gold	19.31 g/cm ³
Molmasse von Gold	197 g/mol
Radius der entstehenden Goldpartikel	10 nm < a_{Au} < 20 nm
Volumen eines Au-Nanopartikel	4.2 · 10 ⁻¹⁸ cm ³ - 3.4 · 10 ⁻¹⁷ cm ³
Masse eines Au-Nanopartikel	8.1 · 10 ⁻¹⁷ g - 6.5 · 10 ⁻¹⁶ g
Anzahl Au-Atome pro Nanopartikel	2 · 10 ⁵ - 2 · 10 ⁶
Ausgangslösung:	
Anzahl der Goldatome pro Tropfen	2.8 · 10 ⁻¹⁴ mol
Anzahl Au-Nanopartikel pro Tropfen	2 · 10 ⁴
konzentrierte Lösung:	
Stoffmenge der Goldatome pro Tropfen	1.7 · 10 ⁻¹³ mol
Anzahl Au-Nanopartikel pro Tropfen	1.2 · 10 ⁵
konzentrierte Lösung, gefiltert:	
Stoffmenge Au-Nanopartikel pro Tropfen	ca. 6 · 10 ⁴
Gesamtvolumen aller Au-Nanopartikel	8.5 · 10 ⁻¹⁶ l
Tropfenvolumen	1.1 · 10 ⁻¹⁰ l

Tabelle 10.1: Die oben berechneten Werte ergeben sich unter der Annahme, dass die Umsetzung der Goldchloridlösung zu Gold-Nanopartikeln vollständig ist. Der Tropfen hat einen Radius von 30 μm .

Reihenfolge. Die Halbwertsbreite Γ der Plasmonresonanz ist umso geringer, je schmaler die Größenverteilung ist. Sie beträgt relativ unabhängig vom Durchmesser der Partikel in den Messungen von Link et al. $\Gamma = 35 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Die Halbwertsbreite in den in Abbildung 10.1 gezeigten Extinktionsspektren des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gold-Hydrosols beträgt 54 nm. Dementsprechend ist die Größenverteilung breiter als bei Link et al. und die mittlere Standardabweichung der Durchmesser der Gold-Nanopartikel liegt bei 15 %. Die Halbwertsbreite wurde durch Anpassung einer Lorentzfunktion an das gemessene Spektrum im Bereich der Plasmaresonanz auf halber Höhe bezüglich der maximalen Intensität bestimmt.

Die Versuchsdurchführung erfolgt in Analogie zum Vorgehen, wie es für die Untersuchungen an den Tropfen aus Kristallviolett/Wasser/PEG 400 beschrieben wurde (Kapitel 8). Die Wellenlänge des durchstimmbaren Diodenlasers, dessen Wellenlänge nicht von den Gold-Nanopartikeln absorbiert wird, wird so eingestellt, dass eine Mie-Resonanz des gestreuten Lichtes beobachtet wird. Die Tropfengröße in den Experimenten betrug $(32 \pm 2) \mu\text{m}$ bzw. $(26 \pm 2) \mu\text{m}$. Gleichzeitig wird der Laserstrahl des OPO auf den Tropfen fokussiert. Die Wellenlänge wird verändert, ebenso die Leistung über die Verzögerung des Q-Switch-Delay. Im Gegensatz zu den Messungen an Kristallviolett zeigen die Tropfen bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge, die entsprechend dem in Abbildung 10.1 gezeigten Spektrum absorbiert wird, keine Größenänderung durch Erwärmung. Stattdessen wird ein anderer Ef-

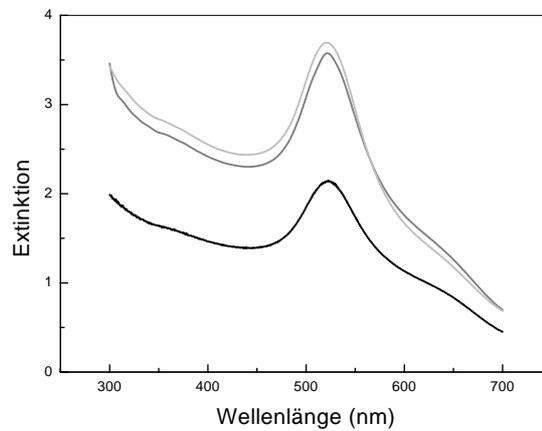


Abbildung 10.1: Absorptionsspektren von Goldkolloidlösungen.
hellgrau: wässrige Goldkolloidlösung, entsprechend der Ausgangslösung.
grau: 76 % wässrige Goldkolloidlösung, 24 % PEG 400.
schwarz: 76 % wässrige Goldkolloidlösung, 24 % PEG 400, gefiltert.

fekt beobachtet. Die Gleichspannung zur Kompensation der Gravitation, welche automatisch geregelt wird, ändert sich deutlich, sobald der Laserstrahl des OPO auf den Tropfen trifft. Dies ist in Abbildung 10.2 dargestellt. Die Gleichspannung wird mit Gleichung 5.9 in die Ladung des Mikrotropfens umgerechnet.

Gleichzeitig bleibt der Radius des Mikropartikels extrem konstant. Die Radiusänderung wird durch die Beobachtung einer Mie-Resonanz des Streulichtes des Diodenlasers gemessen und ist kleiner als 1 \AA . Dies bedeutet, dass der Mikropartikel durch die Bestrahlung mit dem gepulsten Laserlicht des OPO an Ladung verliert, während der Radius - und damit die Masse - nahezu konstant bleibt. Die Ladung nimmt dabei am Anfang linear mit der Zeit ab. Der Ladungsverlust beträgt etwa 10^{-3} pC/s . Um den Mechanismus dieses überraschenden Effektes näher zu untersuchen, wurde der Ladungsverlust als Funktion der Wellenlänge und der Pulsleistung des anregenden Lasers untersucht.

In Abbildung 10.3 ist die Ladung als Funktion der Zeit aufgetragen. Während dieser Messung wird ein Tropfen bestehend aus 76 % Gold-Hydrosol und 24 % PEG 400 mit einem Radius von $(32 \pm 2) \mu\text{m}$ mit der jeweils angegebenen Wellenlänge bestrahlt. Der Ladungsverlust zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der eingestrahelten Wellenlänge. Je höher die Absorption der Gold-Nanopartikel ist, desto schneller geht die Ladung verloren. In Abbildung 10.4 sind die für die einzelnen Wellenlängen ermittelten Werte des Ladungsverlustes dQ/dt dargestellt. Zum Vergleich ist der Ausschnitt aus dem Spektrum der kolloidalen Lösungen gezeigt. Die Werte des Ladungsverlustes folgen dem Verlauf des Extinktionsspektrums grob.

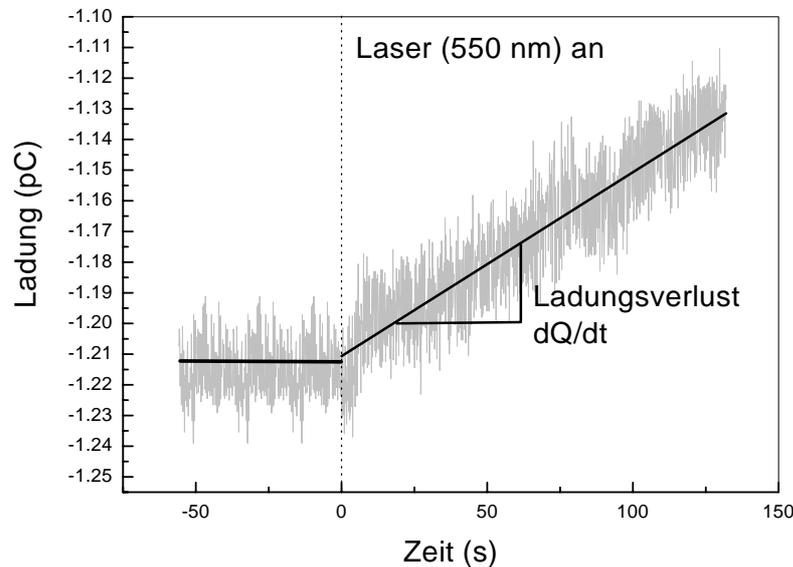


Abbildung 10.2: Die Ladung als Funktion der Zeit. Während des Zeitraumes $t < 0$ wird ein Mikrotropfen bestehend aus 76 % Gold-Hydrosol und 24 % PEG 400 mit einem Radius von $(32 \pm 2) \mu\text{m}$ lediglich mit dem Diodenlaser beleuchtet. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird zusätzlich das Licht eines gepulsten Lasers mit einer Wellenlänge von 550 nm auf den Partikel eingestrahlt.

Es konnte ebenfalls eine Abhängigkeit von der Laserleistung des OPO beobachtet werden. In Abbildung 10.5 ist die Ladung als Funktion der Zeit dargestellt, während der der Mikropartikel mit Laserlicht der Wellenlänge 550 nm beleuchtet wurde. Die Leistungen sind für die Messkurven in Abbildung 10.5 angegeben. Die Leistung beträgt während eines Pulses maximal $5 \cdot 10^6 \text{ W}$, jedoch unterscheidet sie sich zwischen zwei Pulsen um bis zu 20 %. Jedoch ist eindeutig erkennbar, dass der Ladungsverlust umso stärker ist, je höher die eingestrahelte Leistung ist.

In Abbildung 10.6 ist die Abhängigkeit des Ladungsverlustes von der Laserleistung dargestellt. Aufgrund der starken Leistungsunterschiede zwischen den Pulsen und der geringen Anzahl an Messpunkten ist ein Zusammenhang nur unter Vorbehalt zu formulieren, jedoch deuten die Daten darauf hin, dass der Ladungsverlust dem Quadrat der Laserleistung proportional ist. Dies würde bedeuten, dass die Gold-Nanopartikel 2-Photonen-Prozess angeregt werden. Selbst wenn dies der Fall ist, liegt die aufgenommene Energie der Photonen mit etwa 4.5 eV unterhalb der Austrittsarbeit von Gold, für welche Werte oberhalb von 5.1 eV angegeben werden [99]. Daher ist nicht davon auszugehen, dass Elektronen emittiert werden.

In dem gezeigten Beispiel sind die Tropfen negativ geladen. Für positiv ge-

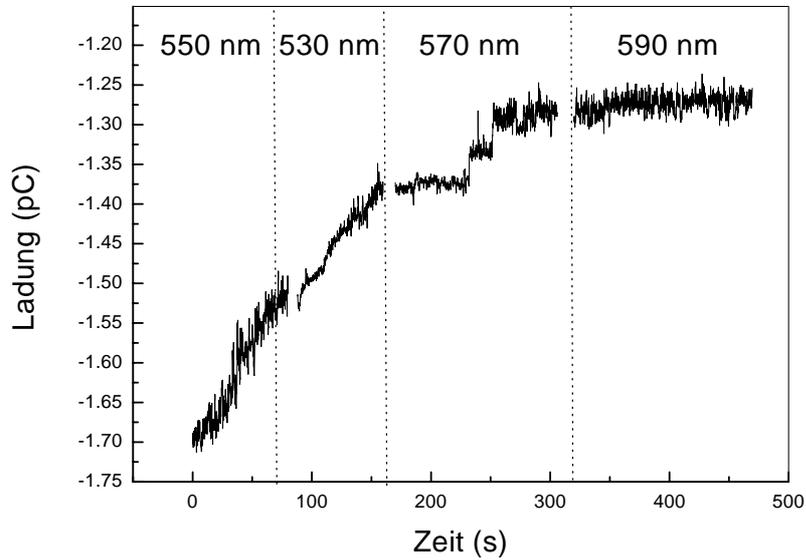


Abbildung 10.3: Die spezifische Ladung Q/m als Funktion der Zeit, während der der Mikropartikel mit gepulster Laserstrahlung der oben angegebenen Wellenlängen und einer Puls-Leistung von $5 \cdot 10^6$ beleuchtet wurde. Die Pulsdauer beträgt 4 ns und die Repetitionsrate 10 Hz.

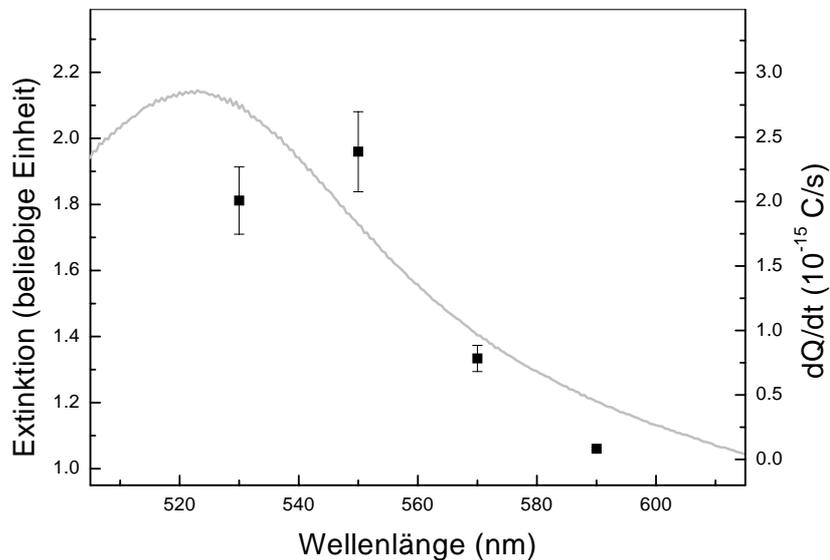


Abbildung 10.4: Der Ladungsverlust dQ/dt in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Zum Vergleich wird ein Ausschnitt aus dem Extinktionsspektrum der Lösung in der Küvette gezeigt.

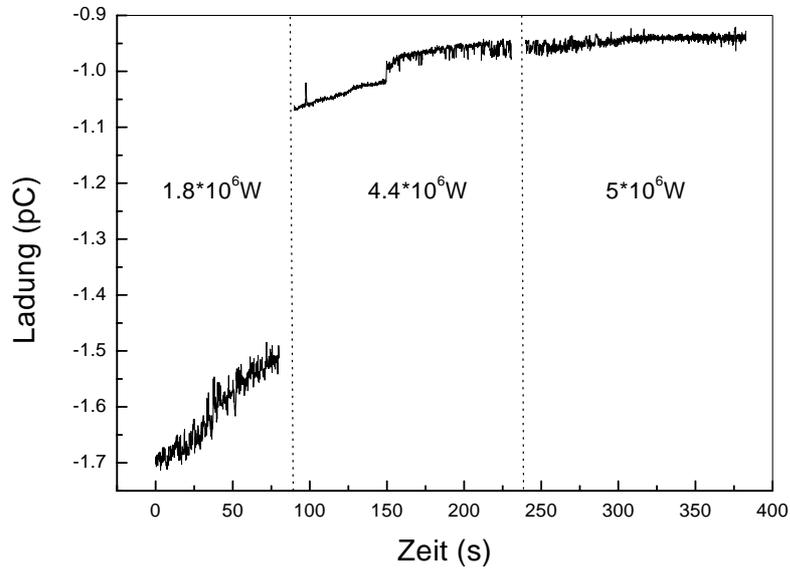


Abbildung 10.5: Die spezifische Ladung als Funktion der Zeit, während der der Mikropartikel mit gepulster Laserstrahlung der oben angegebenen Leistung und einer Wellenlänge von 550 nm beleuchtet wurde. Die Pulsdauer beträgt 4 ns und die Repetitionsrate 10 Hz.

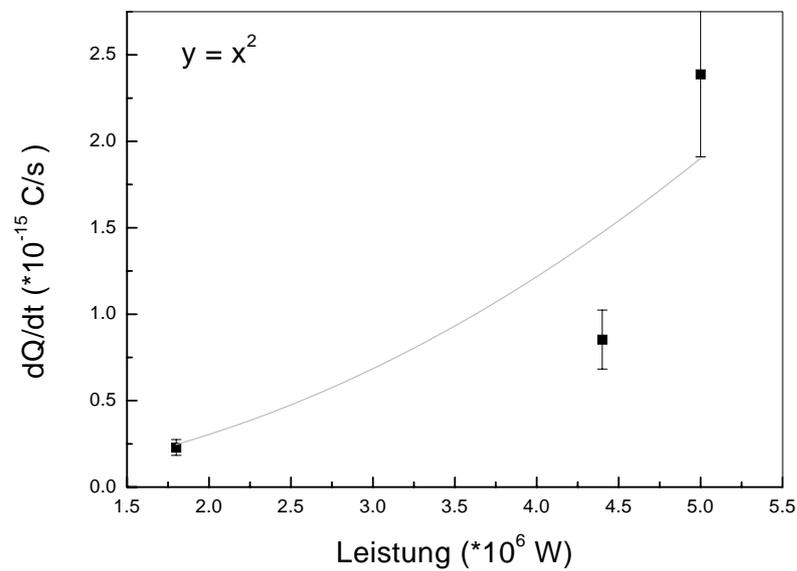


Abbildung 10.6: Der Ladungsverlust dQ/dt als Funktion der Laserleistung. An die Messwerte wurde eine Funktion angepasst, aus der sich ein quadratischer Zusammenhang ergibt.

ladene Tropfen wird unter Einwirkung einer durch die Gold-Nanopartikel absorbierten Strahlung des OPO ebenfalls ein Ladungsverlust beobachtet. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Laserleistung ist analog zu den Beobachtungen bei negativ geladenen Tropfen. Die Messungen lassen sich aber nicht direkt vergleichen, weil die Einstellung der Linse, mit welcher der Laserstrahl des OPO auf den Tropfen fokussiert wurde, verändert wurde und damit die Leistungsdichte am Ort des Tropfens. Qualitativ weisen die Messungen aber in die gleiche Richtung.

Der Ladungsverlust dQ/dt liegt in der Größenordnung von 10^{-15} C/s, die absolute Ladung liegt in der Größenordnung von 10^{-12} C. Das bedeutet, dass innerhalb einer Sekunde etwa 0.1 % der Ladung verlorengeht. Der OPO ist mit einer Frequenz von 10 Hz gepulst. Pro Puls, d.h. innerhalb von 100 ms, gehen somit ca. 0.01 % der Ladung verloren. Dies entspricht einem Verlust von 5000 Elementarladungen während eines Laserpulses.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Modell entwickelt, mittels dessen erklärt werden kann, auf welche Weise die Ladung verloren geht, ohne dass daraus eine Größenänderung des Mikrotropfens resultiert. Dies ist umso erstaunlicher, da die Überschussladung des Tropfens an Ionen gebunden ist. (Siehe Abschnitt 5.8.3, in welchem der Aufladungsprozess durch Influenz während des Einschusses der Tropfen dargestellt ist.) Die Ladung ist demnach an unterschiedliche Teilchen gebunden, je nachdem ob der Tropfen negativ oder positiv geladen ist. Der Ladungsverlust muss in jedem Fall mit der Anwesenheit der Gold-Nanopartikel zusammenhängen, denn erstens läßt sich eine Abhängigkeit von der Absorption durch die Nanopartikel feststellen und zweitens wurde ein vergleichbarer Vorgang bei den Experimenten mit Mikrotropfen aus einer Kristallviolettlösung nicht beobachtet. Im nächsten Abschnitt wird erläutert, welche geladenen Spezies im Fall der untersuchten Mischung aus kolloidaler Lösung und PEG 400 vorliegen können.

10.2 Erklärungsmodell

10.2.1 Gold-Hydrosol

Der kolloidale Zustand ist metastabil. Die Bildung makroskopischen Goldes wird im dargestellten Hydrosol dadurch verhindert, dass die Gold-Nanopartikel negativ geladen sind [33] und sich gegenseitig abstoßen. Die Ladung resultiert aus einer Adsorption von Citrat auf der Goldoberfläche. Da Citronensäure drei Carboxylgruppen (und eine OH-Gruppe) enthält, kann ein Molekül über maximal drei Sauerstoffatome an die Goldoberfläche gebunden sein. In einem Hydrosol befinden sich ca. 30 bis 40 Elementarladungen auf der Oberfläche eines Nanopartikels [33].

Um den Partikel bildet sich eine Solvathülle, da die negativ geladenen Säuregruppen des Citrats einerseits Wasserstoff-Brücken-Bindungen mit den umgebenden Wassermolekülen bilden, andererseits ziehen sie positiv geladene Ionen an. In dem dargestellten Hydrosol sind dies im wesentlichen Na-

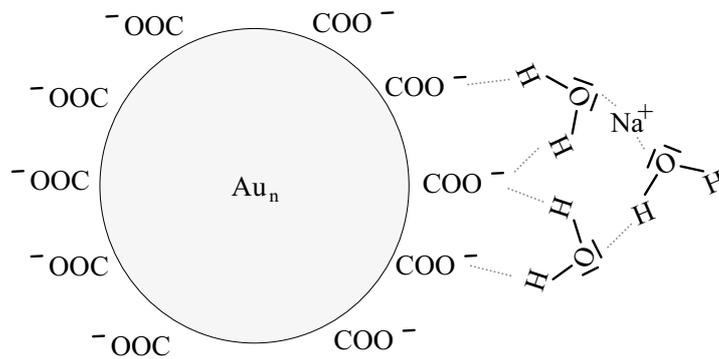


Abbildung 10.7: Gold-Nanopartikel mit adsorbierten Citratmolekülen, die zur Vereinfachung als Carboxylgruppe dargestellt sind. Die Carboxylgruppen bilden mit Wasser Wasserstoff-Brücken-Bindungen. Entgegengesetzt geladene Ionen (z.B. Na^+) werden angezogen. Es bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht (*Helmholtz-Schicht*). Zur Vereinfachung ist die Solvat- und Ionenumgebung nur angedeutet, sie erstreckt sich in alle Raumrichtungen und ist wesentlich ausgedehnter.

triumionen. Um den Gold-Nanopartikel bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht (*Gouy-Chapman-Schicht*) aus [48, 95, 37], welche durch thermische Bewegung diffus ist³. In Abbildung 10.7 ist die elektrochemische Doppelschicht schematisch dargestellt. In der Realität ist diese wesentlich ausgedehnter und annähernd isotrop, wobei sich die Moleküle durch thermische Bewegung immer neu zu einander orientieren und Wasserstoff-Brücken-Bindungen gelöst und neu geschlossen werden. Diese Doppelschicht kann man sich in Analogie zu der Ionen-Atmosphäre der *Debye-Hückel-Theorie* [9] vorstellen, wobei der geladene Partikel im Zentrum im Falle des Kolloids sehr viel größer ist. Das Potential des Kolloidpartikels wird durch die entgegengesetzt geladene Solvathülle exponentiell abgeschwächt. Das Potential nimmt jeweils um den Faktor $1/e$ ab, wenn der Abstand von der Oberfläche des Kolloidpartikels um die *Debye-Länge* D zunimmt. Die Reichweite der elektrochemischen Doppelschicht ist abhängig von der Ionenkonzentration und der Temperatur:

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{2 n_0 q^2}} \quad (10.1)$$

mit ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum, k = Boltzmannkonstante, T = Temperatur, n_0 = Dichte der Ionen (positiv oder negativ), q = Ladung der Ionen.

Je höher die Ionenkonzentration ist, desto weniger „dick“ ist die elektrochemische Doppelschicht. Für einen einwertigen Elektrolyten liegt die Reichweite der Doppelschicht bei 25°C und einer Konzentration von 10^{-3} mol/l bei $D = 10$ nm (10^{-4} mol/l: $D \approx 30$ nm / 10^{-2} mol/l: $D \approx 3$ nm). Eine zu hohe Elektrolyt-Konzentration führt zur Koagulation der Nanopartikel,

³Dies wird über das *Gouy-Chapman-Modell* [48] berücksichtigt, welches die elektrostatischen Kräfte und die thermische Energie der Ionen berücksichtigt.

wobei mehrwertige Kationen (z.B. Mg^{2+}) stärker koagulierend wirken [95]. Durch die Darstellung befinden sich als ionische Bestandteile in der kolloidalen Lösung im wesentlichen Na^{+-} , Cl^{-} - und in geringerem Maße Citrat- und H_3O^{+} -Ionen. In einem elektrischen Feld verhält sich ein geladener Kolloidpartikel wie ein Elektrolyt mit großem Ionenvolumen und hoher Ladung. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kolloiden in einem elektrischen Feld ist im Allgemeinen von vergleichbarer Größenordnung wie die Diffusionsgeschwindigkeit der sehr viel kleineren Ionen. Diese Eigenschaft kolloidaler Partikel findet Anwendung in der Elektrophorese [33].

10.2.2 Verteilung der Ionen und Gold-Nanopartikel im Tropfen

Die Verteilung der Ionen und Goldpartikel im Tropfen hängt von der Ladung des Tropfen ab. In Abschnitt 5.8.3 ist der Vorgang beschrieben, über den die Tropfen beim Einschuss in die Falle aufgeladen werden. Die Überschussladung ist in der Regel an Ionen gebunden, die sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung an der Tropfenoberfläche befinden.

Würde die Aufladung des Mikrotropfens durch die Aufnahme oder Abgabe zusätzlicher Elektronen erfolgen, so würde diese Überschussladung über Zustände im metallischen Gold aufgenommen, da diese Zustände energetisch günstiger sind als elektronische Zustände der Lösungsmittelmoleküle [59]. Aber auch in dem Fall der Überschussladung durch Ionen ist zu erwarten, dass diese Ladung über eine Wechselwirkung mit dem Gold-Nanopartikel stabilisiert wird. Die elektrochemische Doppelschicht kann man sich als Kugelkondensator vorstellen. Die innere Kugel besteht aus dem Gold-Nanopartikel und den adsorbierten Molekülen und ist dementsprechend negativ geladen. Die äußere Kugel besteht aus der Solvathülle mit einer positiven Ladung. In der insgesamt ungeladenen Lösung kompensieren sich die Ladungen des Gold-Nanopartikels und der Solvathülle vollständig und wirken in einer Entfernung, die größer ist als die Doppelschicht, elektrisch neutral. In dem Fall, dass das Gesamtsystem elektrisch geladen ist, wird sich die Doppelschicht so verändern, dass das Gesamtsystem, der Kugelkondensator, nicht mehr elektrisch neutral ist, sondern die Überschussladung sich innerhalb der Doppelschicht befindet. Man kann es sich so vorstellen, dass die innere, negative Kugel eine konstante Ladung besitzt, während die äußere, positive Kugel in dem einen Fall weniger Ladungen, im anderen mehr Ladungen als die innere Kugel besitzt. Dies ist in Abbildung 10.8 schematisch dargestellt.

Für das untersuchte System reguliert sich die Ladung über die positiven Ionen. Im Wesentlichen sind dies Na^{+} -Ionen. Wenn der Tropfen eine negative Ladung trägt, so werden die Na^{+} -Ionen die Ladung der Cl^{-} -Ionen in der Lösung ausgleichen. Um jedes Cl^{-} -Ion befindet sich eine Solvathülle aus Wasser und entgegengesetzt geladenen Ionen, wobei der entstehende geordnete Bereich wesentlich kleiner ist, als im Falle des Nanopartikels. Die

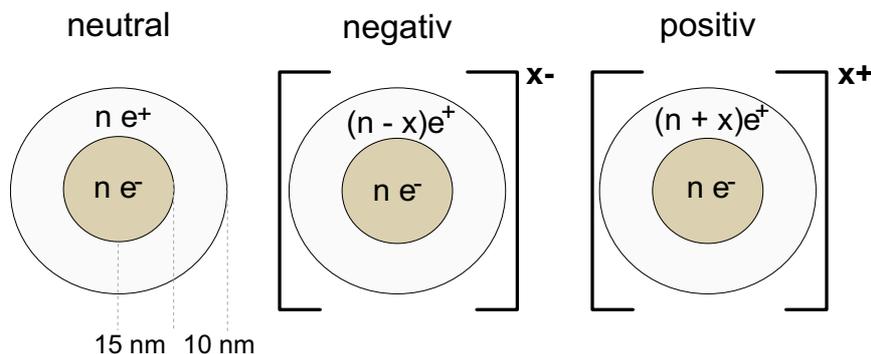


Abbildung 10.8: Schematische Darstellung der Systems aus einem Gold-Nanopartikel, Adsorbat und der entgegengesetzt geladenen Solvathülle als Kugelkondensator. e^- entspricht einer negativen Elementarladung, e^+ entspricht einer positiven Elementarladung, n bezeichnet die Anzahl der Ladungen im neutralen Ausgangszustand, x gibt die Differenz der positiven Ladungen für einen geladenen Tropfen an, wobei n und x natürliche Zahlen sind und n größer ist als x . Im neutralen Lösungsmittel gleichen sich die negativen Ladungen auf der Goldoberfläche und die Ladungen durch die positiven Ionen in der elektrochemischen Doppelschicht aus (linkes Bild). Im negativ geladenen Tropfen befinden sich weniger positive Ionen in der Doppelschicht, so dass das Gesamtsystem eine negative Überschussladung trägt (mittleres Bild). Im positiv geladenen Tropfen befinden sich mehr positive Ionen in der Doppelschicht als in einer neutralen Lösung, so dass das Gesamtsystem eine positive Ladung trägt (rechtes Bild).

verbleibenden positiv geladenen Ionen können dann die negative Ladung der Gold-Nanopartikel nicht mehr vollständig kompensieren. Die negative Überschussladung wird gewissermaßen von dem System aus Gold-Nanopartikel und dessen Solvathülle getragen.

Wenn der Tropfen eine positive Ladung trägt, ist der energetisch günstigste Ort für die zusätzlichen positiv geladenen Ionen der Bereich innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht, in großer Nähe zum Goldpartikel.

In beiden Fällen ergibt sich also ein Bild, bei dem eine nicht elektrisch neutrale Doppelschicht sich in einer elektrisch neutralen Lösung befindet. Da die Überschussladungen dementsprechend an das System aus Gold-Nanopartikel, Adsorbat und Solvathülle gebunden sind, diffundiert dieser gesamte Komplex an die Tropfenoberfläche, um die Coulombabstoßung zu minimieren. Es ist nicht zu vermuten, dass an der Tropfenoberfläche die Solvathülle räumlich isotrop bleibt, da an der Oberfläche die Grenze zur Gasphase auf die Solvathülle des Gold-Nanopartikels trifft, während zur anderen Seite die Lösung eine Art Kontinuum darstellt.

Die Gold-Nanopartikel befinden sich folglich in einer „Kugelschale“ unterhalb der Tropfenoberfläche. Diese Kugelschale hat eine Dicke, die der Summe aus dem Durchmesser der Gold-Nanopartikel und der doppelten Dicke der elektrochemischen Doppelschicht entspricht. Für einen Gold-Nanopartikel mit einem Radius von 15 nm und einer Dicke der elektrochemischen Doppelschicht von 10 nm besitzt diese Kugelschale eine Dicke von 50 nm. Für

einen Tropfen mit einem Durchmesser von $30 \mu\text{m}$ ergibt sich demnach ein Volumen der Kugelschale von 56 pl . Das Volumen aller Gold-Nanopartikel zusammen beträgt $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ pl}$. Dies bedeutet, dass nur 0.25% des Volumens dieser äußeren Kugelschale von den Gold-Nanopartikeln eingenommen wird. Die Tropfenoberfläche beträgt $1.1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$. Bei einer Teilchenanzahl von $6 \cdot 10^4$ bedeutet dies, dass pro Gold-Nanopartikel eine Fläche von $1.9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ zur Verfügung steht, bzw. dass der mittlere Abstand zwischen je zwei Gold-Nanopartikeln 436 nm beträgt.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass der mittlere Abstand zwischen je zwei Gold-Nanopartikeln wesentlich größer ist als der Durchmesser der Teilchen.

10.2.3 Anregung des Plasmons

Durch Licht mit Wellenlängen im Bereich um 550 nm kann das Plasmon effektiv angeregt werden. Dies bedeutet, dass die Elektronen des Leitungsbandes zu einer kollektiven Schwingung bezüglich der positiven Atomrümpfe angeregt werden. Die Absorption führt zu einer Erwärmung der Goldpartikel. Die Relaxationsprozesse finden auf einer Zeitskala im Pikosekundenbereich und darunter statt. Die Dephasierungszeit der kohärenten Plasmaschwingung ist kürzer als 20 fs [77], die Thermalisierung der Elektronen mit dem Gitter liegt in der Größenordnung um 2 ps [66]. Bei Anregung des Plasmons mit Pulsen, die 4 ns dauern, kann man demnach davon ausgehen, dass Elektronen und Gitter im thermischen Gleichgewicht sind. Die Anregung des Plasmons erfolgt also innerhalb einer Zeit, während der es zu einer Erwärmung der Goldpartikel kommt.

Durch einfache Überlegungen läßt sich abschätzen, dass die aufgenommene Energie zu einer starken Erhitzung führt. Die Leistung des OPO kann folgendermassen abgeschätzt bzw. berechnet werden. Die Pulsdauer beträgt 4 ns , die Energie im Bereich des Signalstrahls beträgt 20 mJ^4 . Damit errechnet sich eine Leistung pro Puls von $5 \cdot 10^6 \text{ W}$. Der Laserstrahl wird mit einer Linse der Brennweite 60 mm auf den Tropfen fokussiert. Damit errechnet sich ein Strahldurchmesser im Fokus von maximal $300 \mu\text{m}$. Der Strahlungsfluss am Ort des Tropfens erhöht sich durch die Fokussierung auf etwa $2 \cdot 10^{13} \text{ W/m}^2$ für $300 \mu\text{m}$ Strahldurchmesser. Dann wird ein Gold-Nanopartikel mit 15 nm Radius maximal mit einer Energie von

$$\begin{aligned} E_{Au} &= I a_{Au}^2 \pi t_p \\ &= 2 \cdot 10^{13} \text{ W/m}^2 \cdot (1.5 \cdot 10^{-8} \text{ m})^2 \pi \cdot 4 \cdot 10^{-9} \text{ s} \\ &= 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ J} \end{aligned}$$

bestrahlt.

⁴Angabe von Dr. P. Rairoux.

Wenn diese Energie vollständig absorbiert wird, errechnet sich mit der Wärmekapazität von Gold, die bei 25°C 25.42 J/(mol K) beträgt, und einer Stoffmenge von $1.4 \cdot 10^{-18}$ mol Gold-Atomen in einem Gold-Nanopartikel mit 15 nm Radius eine Erhöhung der Temperatur um $5 \cdot 10^5$ K.

Eine solche Temperaturerhöhung wird natürlich nicht stattfinden, denn der Schmelzpunkt von Gold liegt bei 1064.4°C, der Siedepunkt liegt bei 2660°C [46]. Diese Abschätzung soll jedoch zeigen, dass durch eine gepulste Strahlung mit einer Energie von 20 mJ/Puls eine rapide Temperaturerhöhung stattfindet. Kurita et al. [61] haben in einer Küvette Messungen an Gold-Nanopartikeln mit Durchmessern zwischen 5 nm und 60 nm durchgeführt, welche mit einem gepulsten Laser bestrahlt wurden. Die Pulsdauer betrug 7 ns, die Frequenz 10 Hz und die Energie pro Puls betrug 60 mJ. Sie schätzen die Temperaturerhöhung mit einer Energieaufnahme von 3900 J/g(Au) auf ungefähr $3 \cdot 10^4$ K. Sie schätzen weiterhin die Raten ab, mit denen Energie durch Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung an die Umgebung abgegeben werden kann. Die Raten dieser Prozesse, mit denen Wärme abgeführt werden kann, sind jedoch nach Kurita et al. um einen Faktor 10^5 kleiner als die Rate, mit der die Temperatur infolge des Laserpulses ansteigt. In den Experimenten stellen Kurita et al. fest, dass der mittlere Durchmesser der Partikel nach Bestrahlung durch einen gepulsten Nd:Yag Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm sinkt, wenn die Partikel größer als 20 nm sind, und dass die Form der Partikel sphärisch wird. Sie nehmen an, dass die Temperatur des Goldes nahezu instantan auf die Schmelztemperatur ansteigt, und die Goldpartikel entweder fragmentieren oder durch Verdampfen kleiner werden. Durch Schmelzen und anschließendes Abkühlen wird die Form sphärischer. Sie haben Experimente mit niedrigeren Puls-Energien durchgeführt und geben an, dass auch für eine Energie von 6.3 mJ pro Puls eine Erwärmung bis zur Schmelztemperatur eintritt. Nach dem Laserpuls sinkt die Temperatur innerhalb des Nanopartikels durch die oben genannten Prozesse langsam ab. Die Zeit zwischen zwei Pulsen ist jedoch genügend lang, um die Temperatur der Nanopartikel zumindest annähernd wieder auf die Temperatur des Lösungsmittels abzusenken. Kurita et al. stellen eine leichte Erwärmung des Lösungsmittels fest.

Die Versuche von Kurita et al. wurden in einer Küvette durchgeführt. Die Situation in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist in mancher Hinsicht ähnlich, und deshalb sind einige der genannten Schlussfolgerungen ebenso für die Situation im Tropfen gültig. In beiden Experimenten handelt es sich um wässrige Suspensionen von Gold-Nanopartikeln mit einer Adsorbatschicht aus Citratmolekülen. In beiden Experimenten wird eine mit 10 Hz gepulste Strahlung mit einer Energie von einigen mJ pro Puls auf Gold-Nanopartikel eingestrahlt, wobei das Plasmon durch die Wellenlänge des Laserlichtes angeregt wird. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch in der Probenform und in der Ladung des Mikrotropfens. Dies führt in unserem Fall dazu, dass sich die Kolloidpartikel an der Oberfläche befinden, während sie sich bei Kurita et al. statistisch im Volumen verteilen. Für die

Interpretation der Ergebnisse ist es jedoch wichtig und gültig, dass durch die Anregung des Plasmons die Goldnanopartikel sehr warm werden und dass die Wärmeleitung in das Lösungsmittel sehr viel langsamer stattfindet, als die Aufnahme der Energie aus der Laserstrahlung. Trotz der starken Erwärmung muss die Adsorbatschicht erhalten bleiben oder sich schnell zurückbilden, da die Stabilität der Gold-Nanopartikel auf der elektrochemischen Doppelschicht bzw. der Coulomb-Abstoßung beruht.

Im Gegensatz zu Kurita et al. nehmen wir an, dass die heißen und geladenen Gold-Nanopartikel nicht schmelzen oder verdampfen, sondern den Mikrotropfen durch eine lokale Verdampfung der direkten Umgebung verlassen. Dies wird durch die Coulombabstoßung zwischen dem Gold-Nanopartikel und dem verbleibenden, gleichsinnig geladenen Mikrotropfen erleichtert. Dieser Mechanismus erklärt die Ergebnisse für positiv geladene Mikrotropfen (d.h. der Gold-Nanopartikel hat eine der Überschussladung des Tropfens entgegengesetzte Ladung) nur dann, wenn der Kolloidpartikel seine Solvathülle zumindest teilweise mitreißt.

10.2.4 Feldverteilung im Inneren des Tropfen

Pro Puls verliert der Tropfen 0.01 % der Ladung. Die Überschussladung des Tropfens liegt in der Größenordnung von 10^7 Elementarladungen, d.h. pro Puls verringert sich die Ladung des Mikrotropfens um 10^5 Elementarladungen. Die Ladung des Tropfens verteilt sich auf etwa $6 \cdot 10^4$ Gold-Nanopartikel, dementsprechend befinden sich in der Solvathülle etwa 165 überzählige Elementarladungen (in Form von Ionen). Wenn die gesamte Überschussladung an die Gold-Nanopartikel und deren Solvathülle gebunden ist, so bedeutet dies, dass nur ein entsprechender Bruchteil der insgesamt vorhandenen Nanoteilchen den Tropfen verlässt.

Zur Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus wurde die Feldverteilung im Inneren des Mikropartikels für eine einfallende Strahlung mit einer Wellenlänge von 550 nm berechnet. Diese Berechnung wurde für einen nicht-resonanten Fall durchgeführt, sie wird in Abbildung 10.9 dargestellt. Bei einem Größenparameter $x = 340$ ist die Fokussierung durch den Tropfen noch ausgeprägter als bei kleineren Werten von x . In weiten Bereichen des Streuwinkels θ befindet sich direkt unter der Oberfläche des Mikrotropfens nahezu keine Intensität.

Über die Berechnung des internen Feldes lässt sich die Fläche hoher Feld-Intensität auf der Tropfenoberfläche bestimmen. Die Fläche nimmt 10 % der Gesamtoberfläche des Mikrotropfens ein. Die geladenen Gold-Nanopartikel werden sich statistisch auf der Oberfläche des Tropfens verteilen, so dass sich nur 10 % der Kolloidpartikel in einem Bereich hoher Intensität befinden. Würden diese Kolloidpartikel gleichzeitig den Tropfen verlassen, errechnet sich jedoch ein Ladungsverlust der um einen Faktor 10 zu hoch ist. Deshalb ist der Bereich hoher Intensität in Abbildung 10.10 vergrößert dargestellt. Es sind zwei Bereiche besonders hoher Intensität zu erkennen, die zusammen etwa 1 % der Gesamtoberfläche einnehmen. Demnach ist nur an den

Orten der Oberfläche, an denen die Intensität des internen Feldes maximal ist, ausreichend, um zu dem beobachteten Effekt zu führen.

10.2.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente an einem Mikrotropfen aus einem Gold-Hydrosol durchgeführt. Das Ziel war die vorher beschriebene Wirkungsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich anzuwenden. Die Wellenlänge eines gepulsten OPO-Lasers könnte dazu zwischen 530 nm und 590 nm variiert werden. Das Extinktionsspektrum des Gold-Hydrosols weist eine breite Bande mit einem Maximum bei 521 nm auf, die auf die Anregung des Plasmons zurückzuführen ist.

In den Experimenten wurde *keine* Erwärmung der Lösung nach der Absorption von Licht festgestellt. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass die Ladung des Tropfens sich verringerte. Diese Entladung trat bei positiv wie negativ geladenen Mikrotropfen auf und war bei gleicher Leistung umso effektiver, je mehr die eingestrahlte Wellenlänge dem Maximum der Plasmonanregung entsprach.

Wir erklären diesen Effekt durch eine laserinduzierte Emission der geladenen Gold-Nanopartikel aus dem Mikrotropfen. Die Gold-Nanopartikel, die sich im Bereich hoher Intensitäten der Anregungsstrahlung unter der Tropfenoberfläche befinden, erwärmen sich stark. Dies führt zu einer lokalen Erhitzung der Umgebung, so dass der Kontakt des Gold-Nanopartikels mit seiner stark elektrostatisch gebundenen Solvathülle zum umgebenden Medium verlorenght. Das Gesamtsystem aus Nanopartikel und Solvathülle, das man sich als Kugelkondensator mit einer Nettoladung vorstellen kann, wird ohne den Kontakt zum Tropfen nicht durch die Fallenparameter in der Falle stabilisiert und durch die Coulombabstoßung aus dem Tropfen herausgeschleudert. Die Berechnung des internen Feldes für die Bedingungen des Experimentes zeigt, dass sich nur ein Bruchteil der Gold-Nanopartikel in einem Bereich hoher Intensität befindet. Der Ladungsverlust lässt sich quantitativ erklären, wenn man annimmt, dass nur an den Orten besonders hoher interner Intensität eine Emission der Gold-Nanopartikel auftritt.

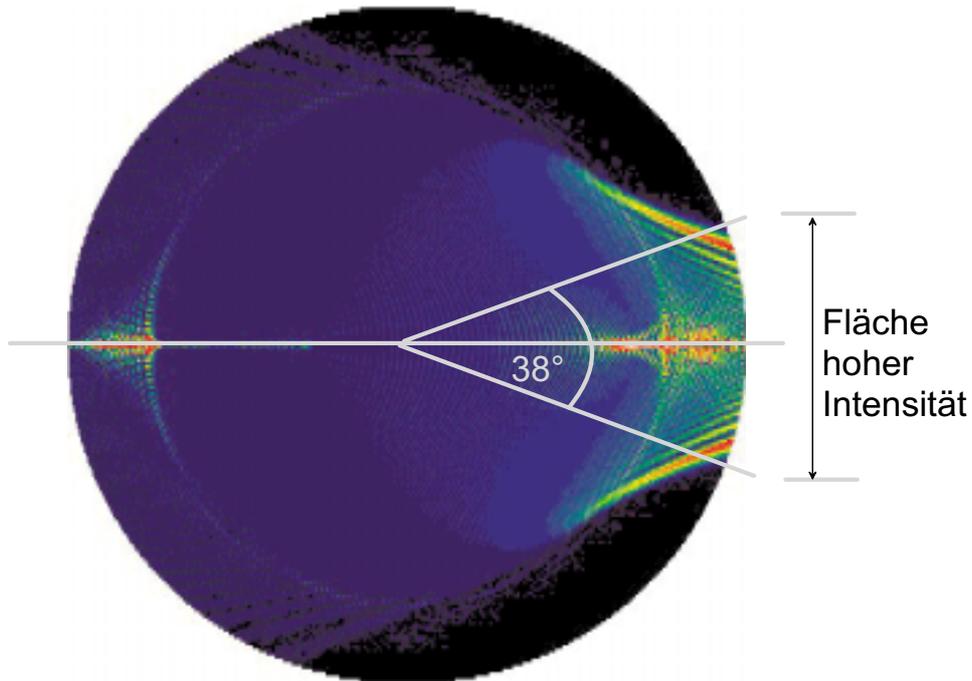


Abbildung 10.9: Berechnung des internen Feldes für einen Mikrotropfen, Größenparameter $x = 340$. Eingetragen ist der Öffnungswinkel von 38° , welcher dem Bereich hoher Intensität auf der „unbeleuchteten“ Seite des Partikels entspricht. Durch Rotation um die eingezeichnete Mittelachse ergibt sich eine Fläche hoher Intensität.

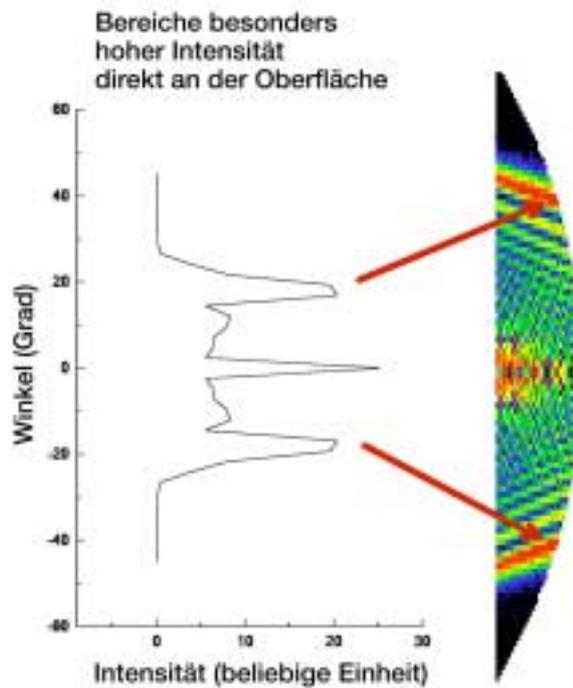


Abbildung 10.10: Berechnung der Intensitätswerte an der Tropfenoberfläche in Abhängigkeit vom Winkel. Zum Vergleich ist ein Ausschnitt aus Abbildung 10.9 gezeigt.