

Spektroskopische Charakterisierung der Wechselwirkungen in Halbleiter-Molekül-Hybriden

Dissertation

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



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

vorgelegt dem Rat

der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von M. Eng. Alexander Schleusener

geboren am

21. Juni 1988 in Weimar

Gutachter:

1. Prof. Dr. Benjamin Dietzek, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Wolfgang Weigand, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der Verteidigung: 07.07.2021

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungsverzeichnis	XV
Publikationen und Konferenzbeiträge	XVII
Danksagungen	XX
1 Einleitung	1
1.1 Stand der Forschung	3
1.2 Überblick über die Arbeit.....	11
2 Methoden	14
2.1 Synthese und Funktionalisierung von CdSe Quantenpunkten	14
2.1.1 <i>Hot-Injection</i> Synthese von CdSe Quantenpunkten.....	14
2.1.2 Austausch von TOPO-Liganden an der Quantenpunktoberfläche.....	17
2.1.3 Herstellung dünner Quantenpunktschichten	18
2.1.4 Funktionalisierung von Quantenpunkten mit FeFe-H ₂ asen Modellsystemen.....	19
2.2 Spektroskopie	23
2.2.1 UV/Vis Absorptionsspektroskopie	23
2.2.2 Emissionsspektroskopie	25
2.2.3 FTIR-Spektroskopie	30
2.2.4 Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie	31
2.2.5 Femtosekunden transiente Absorptionsspektroskopie	33
3 Wechselwirkung von FeFe-H₂asen Modellsystemen mit CdSe Quantenpunkten .	37
3.1 Optische Eigenschaften der eingesetzten CdSe Quantenpunkte	37
3.2 Einfluss der Oberflächenliganden auf die optischen Eigenschaften von CdSe Quantenpunkten	42
3.3 Wechselwirkung zwischen Quantenpunkten und FeFe-H ₂ asen-Modellsystemen.	47
3.4 Emissionslöschverhalten von CdSe Quantenpunkte in Anwesenheit eines einfachen FeFe-H ₂ asen-Modellsystems	50
3.4.1 Grundlegende Analyse des Löschverhaltens auf Basis der klassischen Stern- Volmer-Gleichung	50
3.4.2 Berücksichtigung statischer Wechselwirkung eines Quantenpunkt mit mehreren Modellsystemen.....	58
3.5 Femtosekunden transiente Absorptionsspektroskopie an einem Quantenpunkt- FeFe-H ₂ asen-Hybrid.....	69
3.6 Einfluss von FeFe-H ₂ asen Modellsystemen mit Kopplungsgruppen auf das Emissionslöschverhalten von CdSe Quantenpunkten.....	78
3.7 Desorption der FeFe-H ₂ asen Modellsysteme von der Quantenpunktoberfläche....	91
3.8 Weitere Bindungsstrategien für FeFe-H ₂ asen Modellsysteme - <i>in situ</i> Modifikation der Kopplungsgruppe	98

3.8.1	Kopplung mittels Dithiocarbamat (DTC) Gruppen.....	98
3.8.2	Photochemisch induzierte Kopplung.....	111
3.9	Dünne Quantenpunktschichten.....	117
3.9.1	Optische Eigenschaften.....	117
3.9.2	Funktionalisierung von dünnen Quantenpunktschichten mit FeFe-H ₂ asen Modellsystemen	120
4	Zusammenfassung	127
5	Literaturverzeichnis.....	132
	Anhänge.....	145
	Anhang 1.....	145
	Anhang 2.....	147
	Anhang 3.....	149
	Anhang 4.....	151
	Anhang 5.....	153
	Anhang 6.....	159
	Anhang 7.....	161
	Anhang 8.....	170
	Selbstständigkeitserklärung.....	173

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: (A) Schematische Darstellung der natürlichen Photosynthese indem unter Verwendung von Sonnenlicht, H_2O und CO_2 in Zucker und O_2 umgewandelt werden. Des Weiteren ist die Struktur des Chlorophyll b Moleküls dargestellt, welches die Absorption des Sonnenlichtes ermöglicht. (B) Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung auf Basis eines Halbleitermaterials mit der Bandlücke EG. Das Valenz- (VB) und Leitungsband (LB) liegen jeweils positiver und negativer als das Oxidationspotenzial $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ und Reduktionspotenzial H^+/H_2 . OER und HER stehen jeweils für die *oxygen evolution* und *hydrogen evolution reaction*. Dabei kann es sich um Reaktionsstellen an der Oberfläche des Halbleitermaterials handeln oder um sich an der Oberfläche befindliche Cokatalysatoren, zu denen die jeweiligen Ladungsträger transferiert werden. 1
- Abbildung 1.2: (A) Kristallstruktur des H_2 ase Protein (PDB Eintrag 3C8Y) aus dem organismus *Clostridium pasteurianum*. Angedeutet ist der Elektronentransport zu dem katalytischen Zentrum sowie der jeweilige An- und Abtransport von Protonen und H_2 ^[54]. Die markierte und vergrößerte Region zeigt das katalytisch aktive Zentrum (H-Cluster) mit der freien Koordinationsstelle für die Substratanbindung (markiert durch Pfeil). Das Modell des aktiven Zentrums zeigt das erstmalig von Winter *et al.* synthetisierte $\text{Fe}_2(\text{pdt})(\text{CO})_6$ ^[55]. Modifikationen an den Fe-Zentren verbrückenden Schwefelatomen führen zu dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Strukturschema der Modellsysteme. (B) Schematische Darstellung der in der vorliegenden Arbeit thematisierten lichtgetriebenen Protonenreduktion durch ein Quantenpunkt-Molekül-Hybridmaterial. Nach Absorption von Licht durch den Quantenpunkt erfolgt der Transfer von Elektronen zu dem Modellsystem sowie der Verbrauch von Löchern durch ein SED. Am Modellsystem stehen die Elektronen für die sich anschließende Reduktion der Protonen zur Verfügung. Durch die Entwicklung geeigneter Kopplungsstrategien soll der Elektronentransferprozess mit den intrinsischen Rekombinationsprozessen der Quantenpunkte konkurrieren können. Weiterhin gilt es, die gekoppelten Systeme mit nicht gekoppelten Systemen zu vergleichen. 7
- Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der in der vorliegenden Arbeit bearbeiteten Schwerpunkte. In den Abschnitten 3.3 bis 3.5 erfolgt die Evaluierung der Wechselwirkung zwischen CdSe Quantenpunkten und einem Modellsystem ohne Kopplungsgruppe als Ausgangspunkt für alle weiteren Untersuchungen an komplexeren Modellsystemen (I). Der zweite Schwerpunkt (II) beschäftigt sich mit dem Einfluss der Kopplungsgruppe der Modellsysteme auf die Wechselwirkung und Stabilität der gebildeten Halbleiter-Molekül-Hybridmaterialien (Abschnitt 3.6 und 3.7). Der dritte Schwerpunkt (III) dieser Arbeit in Abschnitt 3.8 untersucht die Möglichkeit, die Kopplungsgruppen der Modellsysteme in situ zu modifizieren. Der vierte und letzte Schwerpunkt (IV) beschäftigt sich mit der Anwendung der zuvor gewonnen Erkenntnisse auf die Funktionalisierung von dünnen Quantenpunktfilmen mit den Modellsystemen (Abschnitt 3.9). 12
- Abbildung 2.1: (A) Schematische Darstellung des Temperatur-Zeit Verlaufes während der Synthese von CdSe Quantenpunkten mit den im Text erläuterten Schritten I-VI. (B) Röntgendiffraktogramme von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 bis 6,0 nm mit den entsprechenden Standardreflexen für CdSe in der Wurtzit-Struktur. (C) TEM-Aufnahmen

	von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 und 6,0 nm.	15
Abbildung 2.2:	Übersicht über die Strukturen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten FeFe-H ₂ ase Modellsysteme 2 bis 9DTC . Farbig markiert ist jeweils die potenzielle Kopplungsgruppe des Modellsystems. Die genauen Bezeichnungen können dem Anhang 5 entnommen werden... 19	19
Abbildung 2.3:	(A) Schematische Darstellung des Streuprozesses an einem Quantenpunktschicht. (B) UV/Vis Absorptionsspektrum eines Quantenpunktfilms vor und nach der Korrektur der Streubeiträge auf Basis von Gl. 4.....	25
Abbildung 2.4:	(A) Auf das erste Absorptionsmaximum (586 nm) normalisierte Absorptionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit einer polydispersen Partikelgrößenverteilung. Eingezeichnet sind die Anregungswellenlängen λ_{ex} bei 400 und 500 nm. (B) Emissionsspektren der polydispersen Probe bei $\lambda_{ex}=400$ und 500 nm. Es zeigen sich deutlich zwei verschiedene Banden, die Quantenpunkten mit zwei sich voneinander unterscheidenden mittleren Durchmessern entsprechen ..	26
Abbildung 2.5:	(A) Emissions- ($\lambda_{ex}=400$ nm) und (B) Absorptionsspektrum von D=2,3 nm CdSe Quantenpunkten nach Zugabe verschiedener Volumina Toluol. Es wird deutlich, dass die Zugabe von entsprechenden Mengen Lösungsmitteln die Intensität der Emission nur geringfügig beeinflusst.	29
Abbildung 2.6:	(A) Schematische Darstellung des Messprinzips der ATR-FTIR-Spektroskopie mit der sich in die Probe ausbreitenden evaneszenten Welle. (B) Beispiel eines ATR-FTIR-Spektrums von CdSe Quantenpunkten mit TOPO-Liganden im Vergleich zu einem Spektrum von CaF ₂ als Trägermaterial und Glas als Substratmaterial der Quantenpunktfilme.	30
Abbildung 2.7:	(A) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Emissionslebensdauern mit einer Streakkamera. (B) Zeitlicher Verlauf der Emissionsintensität von CdSe Quantenpunkten nach Anregung bei $\lambda_{ex}=390$ nm in Abhängigkeit von der Wellenlänge.	32
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung des Aufbaus des verwendeten TA-Experiments.....	34
Abbildung 2.9:	TA-Spektrum von CdSe Quantenpunkten bei einer Verzögerungszeit zwischen Pump- (~390 nm) und Probe-Puls (Weißlichtkontinuum) von 10 ps. Markiert sind die im Text beschriebenen Merkmale I bis III.....	35
Abbildung 3.1:	(A) Normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=400$ nm) der in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommenden CdSe Quantenpunkte in Toluol. I und II markieren jeweils die Maxima der Bandkanten- und Fehlstellenemission. (B) Schematische Darstellung des Ursprungs der Bandkanten- und Fehlstellenemission. (C) Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Bandlücke und des Extinktionskoeffizienten der Quantenpunkte von dem Durchmesser.....	37
Abbildung 3.2:	(A) und (B) zeigen die Emissionsspektren von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Die Anpassung der Emissionsspektren erfolgte durch die Entfaltung der Spektren in eine Summe aus Gaußfunktionen. (C) und (D) Emissionskinetiken der Bandkantenemission ($\lambda_{ex}=390$ nm), jeweils gemittelt über den Wellenlängenbereich von 410 bis 555 nm und von 436 bis 582 nm für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Die Anpassung der Daten erfolgte auf Basis einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen nach Gl. 14.....	39

- Abbildung 3.3: (A) Absorptions- und (B) Emissionsspektren von CdSe ($D=2,5$ nm) Quantenpunkten vor und nach dem Austausch der TOPO-Liganden (in Toluol) zu MPA-, PEI- (in Methanol) und S^{2-} Liganden (in Formamid). Die Emissionsspektren wurden auf das spektrale Integral der mit TOPO-Liganden modifizierten Quantenpunkte normalisiert. Das Emissionsspektrum der MPA und S^{2-} modifizierten Quantenpunkte ist für eine bessere Vergleichbarkeit zehnfach vergrößert dargestellt. (C) Anpassung des Emissionsspektrums von mit MPA-Liganden modifizierten Quantenpunkten durch die Entfaltung in drei Gaußfunktionen. Die Ergebnisse für TOPO-, PEI- und S^{2-} -Liganden können dem Anhang 2 entnommen werden. (D) Relative Beiträge der angepassten Gaußfunktionen zur Gesamtemission. 43
- Abbildung 3.4: (A) Extinctionsspektrum des Modellsystems **2** in Toluol und auf das spektrale Integral normalisierte Emissionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Toluol. Die schattierte Fläche stellt den spektralen Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum der Quantenpunkte und dem Absorptionsspektrum des Modellsystems **2** dar. (B) RET Effizienz in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem Modellsystem **2** und einem Quantenpunkt ($D=2,5$ nm). Zur besseren Vergleichbarkeit ist zusätzlich der Förster-Radius R_0 im Vergleich zu den Dimensionen eines Quantenpunkt ($D=2,5$ nm) dargestellt. 48
- Abbildung 3.5: (A) Absorptionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm ($0,79 \mu\text{mol l}^{-1}$), des Modellsystems **2** ($12,0 \mu\text{mol l}^{-1}$) und der Mischung der beiden Komponenten (15:1) in Toluol. Das simulierte Spektrum ergibt sich aus der Summe der Absorptionsspektren der Quantenpunkte und des Modellsystems **2**. (B) Emissionsspektren der Quantenpunkte ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) nach Zugabe verschiedener Mengen des Modellsystems **2**. (C) Stern-Volmer Diagramm für die in (B) dargestellten Daten für Bandkanten und Fehlstellenemission mit der im Text beschriebenen linearen Stern-Volmer Anpassung für die ersten vier Datenpunkte. (D) Schematische Darstellung eines diffusionskontrollierten (I) und eines statischen (II) Löschprozesses. 51
- Abbildung 3.6: (A) Kinetik der Bandkantenemission von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm ($1,83 \mu\text{mol l}^{-1}$) bei der Anwesenheit von verschiedenen Mengen des Modellsystems **2** in Toluol ($\lambda_{\text{ex}}=390$ nm). Die Kinetiken sind dabei das Ergebnis aus der Mittelung über den Wellenlängenbereich von 410 bis 555 nm. (B) Darstellung der ermittelten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie der gewichtete Mittelwert τ_{avg} in Abhängigkeit von der Konzentration des Modellsystems **2**. Die schattierten Flächen stellen hierbei den durch die Anpassung ermittelten Fehlerbereich der jeweiligen Komponente dar. 55
- Abbildung 3.7: (A) und (B) Stern-Volmer Diagramm für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm ($1,83 \mu\text{mol l}^{-1}$) und für einen Durchmesser von 2,5 nm ($0,79 \mu\text{mol l}^{-1}$). Die Kurvenverläufe wurden jeweils mit einem, im Text beschriebenen Perrin-Modell (Gl. 30) und einer modifizierten Form der Stern-Volmer Gleichung (Gl. 33) angepasst. Die in (B) dargestellten Daten entsprechen den in Abbildung 3.5 C dargestellten Daten und wurden hier noch einmal zur besseren Übersicht erneut dargestellt. (C) zeigt die Abhängigkeit von PL_{OPL} von der mittleren Anzahl der Moleküle des Modellsystems **2** in dem aktiven Volumen λ für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Die schematische Darstellung in (D) repräsentiert das im Text beschriebene Prinzip des aktiven Volumens. Es haben nur diejenigen Modellsysteme

- Einfluss auf die Emission, welche sich innerhalb des durch den Radius R definierten aktiven Volumens (schattierte Fläche) befinden..... 58
- Abbildung 3.8: (A) Bedeckungsgrad θ in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration Q_{frei} des Modellsystems **2** für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 ($1,83 \mu\text{mol l}^{-1}$) und 2,5 nm ($0,79 \mu\text{mol l}^{-1}$). Die Anpassung der Daten für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm erfolgte auf Basis einer Langmuir Adsorptionsisotherme (Gl. 35) wobei θ_{max} auf 0,3 festgesetzt wurde. (B) zeigt die schematische Darstellung der Quantenpunkte mit einer unterschiedlichen Anzahl an Defekten in der Ligandenhülle, welche vermutlich zu den sich unterschiedlich verhaltenden Adsorptionsisothermen in A führen. 65
- Abbildung 3.9: (A) und (B) zeigen die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren nach Anregung bei ~ 390 nm ($P=0,6$ mW) der CdSe Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm ($52,2 \mu\text{mol l}^{-1}$) jeweils bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** in einem 1:1 Verhältnis. Die Bedingungen, unter denen beide Datensätze aufgenommen wurden, waren bezüglich der Leistung des Pump-Strahls und der Konzentration der Quantenpunkte identisch. Die schattierte Fläche stellt jeweils das skalierte Absorptionsspektrum bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** dar. (C) zeigt jeweils die Kinetik des GSB-Signals bei 450 nm bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2**. In (D) ist die Gewichtung der verschiedenen, den Zeitkonstanten zugeordneten Prozessen bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** dargestellt..... 70
- Abbildung 3.10: (A) zeigt jeweils die Kinetik bei An- und Abwesenheit des Modellsystems **2** die der Dynamik von in Fehlstellen gefangenen Löchern zugeordnet werden kann. Die jeweiligen Kinetiken wurden dabei durch die Mittelung des positiven Signals zwischen 650 und 700 nm erhalten (vgl. Abbildung 3.9 A und B). Die schattierte Fläche repräsentiert den durch die Mittelung der Signale erhaltenen Fehler. In (B) ist das auf den TA-Experimenten basierende vorläufige Modell für den Transfer eines Elektrons (HET und ET) auf das Modellsystem **2** sowie dessen Rücktransfer (RT) schematisch dargestellt. 74
- Abbildung 3.11: (A) Schematische Darstellung des katalytischen Zentrums und den verschiedenen in diesen Abschnitt untersuchten Kopplungsgruppen. Zusätzlich sind die Abstände zwischen der jeweiligen Kopplungsgruppe und dem katalytischen Zentrum eingezeichnet. (B) Extinktionsspektren der verschiedenen Modellsysteme mit und ohne Kopplungsgruppe im Vergleich zu dem Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}}=400$ nm) von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Toluol. Der Einschub zeigt den vergrößerten MMCT-Bereich der Modellsysteme.... 79
- Abbildung 3.12: (A) bis (D) zeigt jeweils das Stern-Volmer Diagramm für die verschiedenen Modellsysteme mit Kopplungsgruppen. Die Experimente wurden als Titrationsexperiment in Toluol mit einer Quantenpunktkonzentration von $\sim 0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$ durchgeführt. Dabei wurde die Bandkanten- (465 bis 565 nm) und Fehlstellenemission (565 bis 800 nm) jeweils separat ausgewertet und dargestellt. Die Anpassung der Kurvenverläufe erfolgte auf Basis der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen modifizierten Stern-Volmer Gleichung. 82
- Abbildung 3.13: (A) und (B) zeigt den Bedeckungsgrad θ der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration Q_{free} des jeweiligen Modellsystems. Die Y-Achse auf der rechten Seite repräsentieren jeweils die mittlere Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche ($\lambda =$

- θ_{Nmax}). Die Anpassung der Datenpunkte erfolgte auf Grundlage der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Langmuir-Adsorptionsisotherme (Gl. 35).
..... 85
- Abbildung 3.14: (A) und (B) zeigen die Adsorptionsisothermen für die Modellsysteme **2** bis **9** nach 12 h der Gleichgewichtseinstellung. Die Konzentration der Quantenpunkte beträgt $\sim 1,1 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die Anpassung der Kurvenverläufe erfolgte auf Grundlage einer Langmuir-Adsorptionsisotherme (Gl. 35). 87
- Abbildung 3.15: (A) vergleicht die UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **8** nach dem ersten Reinigungszyklus zu einem simulierten Absorptionsspektrum der Quantenpunkte und des Modellsystems **8** in einem Verhältnis von 2:1. Zusätzlich ist das Differenzspektrum zwischen den Quantenpunkten bei An- und Abwesenheit des Modellsystems **8** dargestellt. (B) und (C) zeigen die Differenzspektren zwischen den Quantenpunkten bei An- und Abwesenheit des jeweiligen Modellsystems nach den verschiedenen Reinigungszyklen. Weiterhin ist das skalierte Absorptionsspektrum des Modellsystems **8** in Toluol dargestellt. In (D) ist die relative Emissionsintensität der Quantenpunkte bei der Ab- und Anwesenheit der verschiedenen Modellsysteme nach dem ersten (1x) und zweiten (2x) Reinigungszyklus dargestellt. 92
- Abbildung 3.16: (A) Schematische Darstellung der Umsetzung der NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** mit CS_2 zu einer DTC-Gruppe und die anschließende Kopplung zu einem Quantenpunkt. (B) zeigt die zeitliche Entwicklung des UV/Vis Absorptionsspektrums des Modellsystems **9** nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 1:6:12 in MeOH. Der Aufbau der beiden Banden bei 253 und 292 nm kann der Umsetzung der NH_2 -Gruppe zu einer DTC-Gruppe zugeordnet werden. Der Einschub zeigt die Differenzspektren zwischen dem Modellsystem **9** vor und nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N zu verschiedenen Zeitpunkten. (C) Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **6** nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 1:5:10 in MeOH. Der Einschub zeigt die Differenzspektren zwischen dem Modellsystem **6** vor und nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N zu verschiedenen Zeitpunkten. (D) kann die zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 5:10 in MeOH entnommen werden. Die schattierte Fläche repräsentiert das skalierte Absorptionsspektrum von CS_2 mit $\lambda_{\text{max}}=307 \text{ nm}$ in MeOH. Der Einschub zeigt die zeitliche Entwicklung der Bande bei 303 nm für die in (C) und (D) dargestellten Absorptionsspektren. 99
- Abbildung 3.17: (A) Normalisierte UV/Vis Absorptionsspektren von PDTC, **6DTC**, Anilin und dem Modellsystem **6** in MeOH. (B) zeigt die zeitliche Entwicklung des UV/Vis Absorptionsspektrum von **6DTC** in MeOH über einen Zeitraum von insgesamt 115 min. 102
- Abbildung 3.18: (A) Normalisierte Differenzspektren nach verschiedenen Zeiten der *in situ* Umsetzung der NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** und OA mit CS_2 und Et_3N bei der Anwesenheit von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Toluol. (B) zeigt die relative Intensität der Bandkantenemission (465 bis 565 nm, $\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$) der Quantenpunkte nach der für verschiedenen Zeiten durchgeführten *in situ* Umsetzung des Modellsystems **9** und OA. (C) Normalisierte Differenzspektren nach der *in situ* Umsetzung der NH_2 -Gruppe (12 h) in Abhängigkeit von dem initial eingesetzten Verhältnis zwischen dem Modellsystem **9** und den Quantenpunkten (1:40 und 1:80). Weiterhin ist das Differenzspektrum bei der Abwesenheit des Modellsystems **9** und bei Abwesenheit von CS_2

- und Et₃N dargestellt. (D) kann die relative Intensität der Bandkantenemission (465 bis 565 nm, $\lambda_{ex}=400$ nm) der Quantenpunkte für die in (C) erläuterten Reaktionsbedingungen entnommen werden. Die zu den dargestellten Differenzspektren und relativen Emissionsintensitäten korrespondierenden UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren können dem Anhang 7 entnommen werden..... 103
- Abbildung 3.19: (A) UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte nach erfolgter Kopplung des Modellsystems **9** und des modifizierten Modellsystems **9DTC**. (B) Schematische Darstellung der durch die Kopplung von **9DTC** und den sich anschließenden Reinigungsprozess induzierten Desorption einer kritischen Anzahl an Liganden. 107
- Abbildung 3.20: (A) UV/VIS Absorptionsspektrum der Quantenpunkte nach erfolgter Kopplung von **9DTC** und **OADTC**. Im Unterschied zu den Abbildung 3.19 A dargestellten Absorptionsspektren werden keine Signaturen beobachtet, die auf eine Aggregation der Quantenpunkte deuten. (B) zeigt die zeitliche Entwicklung des UV/VIS Absorptionsspektrum des Modellsystems **6** in der Anwesenheit von mit MPA-Liganden modifizierten Quantenpunkten (1:30) nach der Zugabe von CS₂ und Et₃N (1:20:60) in MeOH. Die beiden Einschübe zeigen jeweils das Differenzspektrum bei der An- und Abwesenheit der MPA-funktionalisierten Quantenpunkte zu verschiedenen Zeitpunkten. 109
- Abbildung 3.21: (A) Schematische Darstellung der Aktivierung der Dithiolan-Gruppe des Modellsystems **4** unter 365 nm Bestrahlung und der anschließenden Kopplung zu der Quantenpunktoberfläche. (B) UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte (0,9 $\mu\text{mol l}^{-1}$) mit einem Durchmesser von 2,3 nm, dem Modellsystem **4** (12,4 $\mu\text{mol l}^{-1}$) und der Mischung der beiden Komponenten in einem Verhältnis von 1:13,7 in Toluol. Weiterhin ist das spektrale Profil der für die Bestrahlung verwendeten 365 nm LED dargestellt. 111
- Abbildung 3.22: (A) und (B) zeigen die zeitliche Entwicklung (0, 0,5, 1, 2, 5 und 15 min) der UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte (0,9 $\mu\text{mol l}^{-1}$) in der Anwesenheit des Modellsystems **2** und **4** in einem Verhältnis von 1:17,4 und 1:13,7 während der Bestrahlung mit einer 365 nm LED (3,4 mW) in Toluol. (C) Zeitliche Entwicklung der Bandkantenemission der Quantenpunkte ($\lambda_{ex}=400$ nm) in der Anwesenheit des Modellsystems **4** (1:13,7) während der Bestrahlung. (D) Zeitlicher Verlauf der relativen Emissionsintensität während der Bestrahlung der Quantenpunkte und den Mischungen der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **2** und **4** in den in der Abbildung angegebenen Verhältnissen (Korrespondierende Absorptions- und Emissionsspektren können dem Anhang 7 entnommen werden)..... 113
- Abbildung 3.23: (A) ATR-FTIR-Spektrum der Mischungen aus Quantenpunkten und den Modellsystemen **2** und **4** jeweils vor und nach der Bestrahlung bei 365 nm für 30 min. Das Übersichtsspektrum ist links dargestellt während rechts der charakteristische Bereich der CO-Liganden und der Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung des Modellsystems **4** dargestellt ist. (B) zeigt die Proben vor und nach der Bestrahlung in Toluol (I: Modellsystem **4**, II: Quantenpunkte mit Modellsystem **4** und III: Quantenpunkte)..... 115
- Abbildung 3.24: (A) und (B) zeigt den Vergleich der UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=400$ nm) von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,4 nm in Toluol und auf einem ITO-Substrat sowie nach dem Waschen der Schichten mit MeOH und einer Lösung aus 0,5 w% Na₂S in MeOH. Die schematische Darstellung in A zeigt die unterschiedlichen Abstände zwischen den Quantenpunkten in der

Lösung (D₁), in der Schicht (D₂) und in der Schicht nach dem Austausch der Liganden (D₃). Der Einschub in (B) zeigt die hergestellten Schichten unter einer UV-Lampe (von links nach rechts: QD@ITO, QD@ITO 1 min MeOH und QD@ITO 1 min 0,5 w% Na₂S-Lösung). (C) und (D) zeigen REM-Aufnahmen von in dünnen Schichten assemblierten Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,4 und 6,0 nm vor (links) und nach dem Waschen der Schichten mit einer Lösung aus 0,5 w% Na₂S in MeOH für jeweils 1 min (rechts). 118

Abbildung 3.25: (A) Normalisierte Differenzspektren, der nach bis zu 48 h mit dem Modellsystem **8** funktionalisierten Quantenpunktschichten. (B) zeigt die korrespondierenden Emissionsspektren der Schichten. (C) können die ATR-FTIR-Spektren der mit dem Modellsystem **8** funktionalisierten Schichten im Vergleich zu verschiedenen Referenzproben entnommen werden. Dabei ist jeweils der typische Bereich der Carbonyl-Liganden und der Carboxylgruppe des Modellsystems dargestellt. (D) Schematische Darstellung der Anbindung der Carboxylatgruppe des Modellsystems über eine zweizählige, chelatisierende Wechselwirkung an eine freie Cadmiumvalenz der Quantenpunktoberfläche..... 121

Abbildung 3.26: (A) Normalisierte Differenzspektren der mit dem Modellsystem **9** und **9DTC** funktionalisierten Quantenpunktschichten. (B) zeigt die entsprechenden Emissionsspektren der funktionalisierten Schichten. (C) können die ATR-FTIR-Spektren der funktionalisierten Quantenpunktschichten entnommen werden. Dargestellt ist der Bereich der CO-Banden sowie der Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streck- und $\delta(\text{NH}_2)$ Biegeschwingung der Modellsysteme. Die schematische Darstellung in (D) repräsentiert die möglichen Arten der Anbindung von **9DTC** zu der Quantenpunktoberfläche mit R dem katalytischen Zentrum. 123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht über Absorptions- und Emissionsdaten von Quantenpunkten mit unterschiedlichem Durchmesser in Toluol. Dabei ist der molare Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} am ersten Absorptionsmaximum λ_{abs} , die Bandlücke E_g , sowie die Quantenausbeute Φ_{em} (Bandkanten- und Fehlstellenemission) und die Emissionswellenlänge λ_{em} der Bandkantenemission angegeben. Φ_{em} wurde im Fall der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm über die relative Methode gegen Rhodamin 6G ($\Phi_{\text{em}}=0,95$ in Ethanol ^[105]) bestimmt. Φ_{em} für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 bis 6,0 nm erfolgte absolut mit einer Ulbricht-Kugel.....	38
Tabelle 2:	Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung der Emissionskinetiken in Abbildung 3.2 mit einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen. Angegeben sind hierbei die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie deren relative Amplitude und der gewichtete Mittelwert τ_{avg}	40
Tabelle 3:	Übersicht über die optischen Eigenschaften von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm, bei denen die TOPO-Liganden durch PEI-, MPA- und S ²⁻ -Liganden ausgetauscht wurden. Aufgelistet sind hierbei die Lage des ersten Absorptionsmaximums λ_{abs} , die Lage der Bandkantenemission λ_{em} , die Verschiebung des ersten Absorptions- ΔE_{Abs} und der Bandkantenemission ΔE_{Em} im Vergleich zu TOPO-Liganden sowie die Quantenausbeute Φ_{em} der Gesamtemission.....	42
Tabelle 4:	Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung der Emissionskinetiken von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm bei der Anwesenheit verschiedener Mengen des Modellsystems 2 . Angegeben sind hierbei die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie deren relative Amplitude und der gewichtete Mittelwert τ_{avg} . Zusätzlich sind die einzelnen Kinetiken mit der jeweiligen Anpassung über eine Summe aus zwei exponentiellen Funktionen im Anhang 3 dargestellt.....	57
Tabelle 5:	Ergebnisse der Anpassung der Kurvenverläufe aus Abbildung 3.7 A und B mittels des Perrin-Modells aus Gl. 30. Angegebene ist der direkt aus der Anpassung gewonnene Wert VNA, das berechnete aktive Volumen V und der sich aus dem aktiven Volumen ergebende Radius R. Der Fehler für V und R ergibt sich dabei aus der Fortpflanzung des sich aus der Anpassung ergebenden Fehlers von VNA.....	61
Tabelle 6:	Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassung der Kurvenverläufe in Abbildung 3.7 A und B auf Basis von Gl. 33. Mit KS der Assoziationskonstante und n der mittleren Anzahl des Modellsystems pro Quantenpunkt.....	62
Tabelle 7:	Maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen an der Quantenpunktoberfläche N_{max} und die mittlere Anzahl des Modellsystems 2 an der Quantenpunktoberfläche λ_{obs} am letzten Datenpunkt in Abbildung 3.8 A. Adsorptionskonstante K_a als Ergebnisse der Anpassung des Kurvenverlaufes auf Basis von Gl. 35 in Abbildung 3.8 A bei festgesetztem θ_{max}	67
Tabelle 8:	Zusammenfassung der durch die Anpassung der Kinetiken des GSB-Signals in Abbildung 3.9 C ermittelten Zeitkonstanten und ihre korrespondierenden relativen Amplituden A. τ_{rise} beschreibt die Relaxation heißer Elektronen zu der Leitungsbandkante und A4 beschreibt die Amplitude der Zeitkonstante τ_4 , die außerhalb des Zeitfensters des Experiments liegt. τ_{HET} und A_{HET} beziehen sich auf einen „heißen“ Elektronentransfer von den Quantenpunkten zu dem	

	Modellsystem 2. Die Anpassung der Kinetik bei der Anwesenheit des Modellsystems 2 erfolgte durch Festsetzen der Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , welche bei der Abwesenheit des Modellsystems 2 ermittelt wurden. Demzufolge stellen nur die Amplituden dieser beiden Komponenten freie Parameter für die Anpassung der Kinetik bei der Anwesenheit des Modellsystems 2 dar. Die angegebenen Fehler der jeweiligen Komponenten ergeben sich aus der Anpassung der Daten. 71	71
Tabelle 9:	Zusammenfassung ermittelten Zeitkonstanten und ihre korrespondierenden relativen Amplituden für die Dynamiken von in Fehlstellen gefangenen Löchern. τ_{rise} beschreibt den Transfer von Löchern zu Fehlstellen. A_3 beschreibt die Amplitude der Zeitkonstante τ_3 , die außerhalb des beobachteten Zeitfenster des Experiments liegt. Die Fehler der jeweiligen Zeitkonstante und Amplitude ergeben sich aus der Anpassung der jeweiligen Kinetik. 75	75
Tabelle 10:	Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der verschiedenen Modellsysteme mit Kopplungsgruppe im Vergleich zu dem Modellsystem 2 ohne Kopplungsgruppe in Toluol. Mit ϵ_{max} dem Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum λ_{max} , λ_{MMCT} der Lage der MMCT-Bande, J dem Überlappintegral mit dem korrespondierenden Förster-Radius R_0 und der Rate eines möglichen RET-Prozesses k_{EnT} 80	80
Tabelle 11:	Zusammenfassung der durch die Anpassung der Stern-Volmer Diagramme der verschiedenen Modellsysteme mit Kopplungsgruppe in Abbildung 3.12 ermittelten Assoziationskonstanten K_S und die mittlere Anzahl der Modellsysteme pro Quantenpunkt n . Der jeweilige Fehler ergibt sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe. 83	83
Tabelle 12:	Zusammenfassung der aus der Anpassung der Adsorptionsisothermen in Abbildung 3.13 gewonnene Adsorptionskonstante K_a und der maximale Bedeckungsgrad θ_{max} . Die maximale Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche λ_{max} ergibt sich über $\lambda_{max} = \theta_{max} N_{max}$, wobei sich N_{max} auf die maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen an der Quantenpunktoberfläche bezieht (vgl. Abschnitt 3.4.2). Der jeweilige Fehler ergibt sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe. Die mit * markierten Werte wurden während der Anpassungsroutine festgesetzt. 86	86
Tabelle 13:	Zusammenfassung der aus der Anpassung der jeweiligen Adsorptionsisotherme in Abbildung 3.14 nach 12 h der Gleichgewichtseinstellung gewonnenen Adsorptionskonstante K_{aGG} und der maximale Bedeckungsgrad θ_{maxGG} . Die maximale Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung λ_{maxGG} ergibt sich über $\lambda_{maxGG} = \theta_{maxGG} N_{max}$, wobei sich N_{max} auf die maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen an der Quantenpunktoberfläche bezieht (vgl. Abschnitt 3.4.2). Der jeweilige Fehler ergibt sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe. Die mit * markierten Werte wurden während der Anpassungsroutine festgesetzt. 88	88
Tabelle 14:	Zusammenfassung der relativen Emissionsintensität bei der Ab- und Anwesenheit der verschiedenen Modellsysteme nach dem ersten (1x) und zweiten (2x) Reinigungszyklus. Weiterhin wurde die Gesamtemission (465 bis 800 nm) in den jeweiligen Anteil der Bandkanten- (465 bis 565 nm) und Fehlstellenemission (565 bis 800 nm) aufgeteilt. 94	94
Tabelle 15:	Zusammenfassung der Reaktionsparameter zur Umsetzung des Modellsystems 9 zu 9DTC. Weiterhin ist die für die jeweiligen	

Reaktionsparameter abgeschätzte Anzahl von 9DTC bzw. 9 pro Quantenpunkt (siehe Text) und die jeweilige relative Intensität der Bandkantenemission angegeben (465 bis 565 nm).....	106
---	-----

Abkürzungsverzeichnis

ATR-FTIR	<i>attenuated total reflection</i> / abgeschwächte Totalreflexion-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
ADT	Azadithiolat
BBO	Bariumborat
CO	Carbonyl
DCM	Dichlormethan
DTC	Dithiocarbamat
ET	Elektronentransfer
Et ₃ N	Triethylamin
FA	Formamid
FWHM	<i>full width at half maximum</i> / Halbwertsbreite
GSB	<i>ground state bleach</i> / Grundzustandsbleichung
H ₂ asen	Hydrogenasen
HET	heißer Elektronentransfer
HPA	Hexylphosphonsäure
IRF	<i>instrument response function</i> / Instrumentenreaktionsfunktion
ITO	<i>indium tin oxide</i> / Indium-Zinn-Oxid
LB	Leitungsband
LED	<i>light-emitting diodes</i> / lichtemittierende Dioden
LT	Lochtransfer
MeOH	Methanol
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i> / Metall-zu-Ligand Ladungstransfer
MMCT	<i>metal-to-metal charge transfer</i> / Metall-zu-Metall Ladungstransfer
MPA	3-Mercaptopropionsäure
ODPA	Octadecylphosphonsäure
PAA	Polyacrylsäure
PBTC	Phenyl-bis-Dithiocarbamat
PDTC	Phenyldithiocarbamat
PEI	Polyethylenimin

QD	<i>quantum dots</i> / Quantenpunkte
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RET	<i>resonance energy transfer</i> / resonanter Energietransfer
rpm	<i>rounds per minute</i> / Umdrehungen pro Minute
RT	Rücktransfer
SED	sakrifizieller Elektronen Donor
TAS	transiente Absorptionsspektroskopie
TDPA	Tetradecylphosphonsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat
TON	<i>turnover number</i> / Umsatzzahl
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV/Vis	<i>ultraviolete-visible</i> / ultraviolett-sichtbar
VB	Valenzband

Publikationen und Konferenzbeiträge

Die in dieser Dissertation dargestellten Ergebnisse wurden zum Teil in referierten Fachjournalen veröffentlicht:

1. **Alexander Schleusener**, Mathias Micheel, Stefan Benndorf, Markus Rettenmayer, Wolfgang Weigand, Maria Wächtler. Ultrafast Electron Transfer from CdSe Quantum Dots to a [FeFe]-Hydrogenase Mimic. *Physical Chemistry Letters*, 2021, *submitted*.

Andere Publikationen:

1. Tingsen Ming, Sergey Turishchev, **Alexander Schleusener**, Elena Parinova, Dmitry Koyuda, Olga Chuvenkova, Martin Schulz, Benjamin Dietzek, and Vladimir Sivakov, "Silicon sub-oxides as driving force for efficient light-enhanced hydrogen generation on silicon nanowires", *Small* 2007650 online (2021).
2. E.V. Parinova, A.K. Pisljaruk, **A. Schleusener**, D. Koyuda, R.G. Chumakov, A.M. Lebedev, R. Ovsyannikov, A. Makarova, D. Smirnov, V. Sivakov, and S.Yu. Turishchev, "Electronic structure and composition of silicon nanoparticles formed from top-down silicon nanowires", *Results in Physics* 18, 103332 (2020).
3. Tingsen Ming, **Alexander Schleusener**, Dana Yermukhamed, Benjamin Dietzek, Vladimir Sivakov, "Silver mirror reaction as a simple method for silicon nanowires functionalization", *Mater. Res. Express* 6, 105057 (2019).
4. S.Yu. Turishchev, O.A. Chuvenkova, E.V. Parinova, D.A. Koyuda, R.G. Chumakov, Martin Presselt, **A. Schleusener**, V. Sivakov, "XPS investigations of MOCVD tin oxide thin layers on Si nanowires array", *Results in Physics* 11, 507-509 (2018).
5. S.Yu. Turishchev, E.V. Parinova, D.N. Nesterov, D.A. Koyuda, V. Sivakov, **A. Schleusener**, V.A. Terekhov, "Synchrotron studies of top-down grown silicon nanowire", *Results in Physics* 9(6), 1494-1496 (2018).
6. G.K. Mussabek, D. Yermukhamed, K.K. Dikhanbayev, **A. Schleusener**, S. Mathur, and V. Sivakov, "Self-organized growth of germanium nanocolumns", *Mater. Res. Express* 4, 035003 (2017).
7. Kirill A. Gonchar, Alsu A. Zubairova, Liubov A. Osminkina, **Alexander Schleusener**, Vladimir Sivakov, "Optical properties of silicon nanowires fabricated by user-friendly chemistry", *Nanoscale Research Letters* 11, 357 (2016).
8. S. Yu. Turishchev, V. A. Terekhov, D. N. Nesterov, K. G. Koltygina, D. E. Spirin, E. V. Parinova, D. A. Koyuda, **A. Schleusener**, V. Sivakov, E. P. Domashevskaya, „Electronic Structure of Silicon Nanowires Formed by MAWCE Method”, *Condensed Matter and Interfaces* 18(1), 130-141 (2016).

9. Giulia Venturi, Antonio Castaldini, **Alexander Schleusener**, Vladimir Sivakov and Anna Cavallini, “Electronic levels in silicon MaWCE nanowires: evidence of a limited diffusion of Ag”, *Nanotechnology* 26(42), 425702 (2015).
10. Giulia Venturi, Antonio Castaldini, **Alexander Schleusener**, Vladimir Sivakov and Anna Cavallini, “Influence of surface pre-treatment on the electronic levels in silicon MaWCE nanowires”, *Nanotechnology* 26, 195705 (2015).
11. Florian Talkenberg, Stefan Illhardt, György Zoltán Radnoczi, Pécz Béla, Gabriele Schmidl, **Alexander Schleusener**, Gauhar Mussabek, Alexander Gudovskikh and Vladimir Sivakov, “Influence of Silicon Surface Plasma Pretreatment on SIS Heterojunction Solar Cell”, *Journal Vacuum Science and Technology A* 33(4), 041101 (2015).
12. I.A. Morozov, A.S. Gudovskikh, D.A. Kudryashov, E.V. Nikitina, F. Talkenberg, **A. Schleusener**, A. Bochmann, V. Sivakov, “a-Si:H/c-Si Heterojunction solar cell based on top-down silicon nanostructures”, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronic* 9(6), 723-727 (2014).

Konferenzbeiträge mit Bezug auf die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse:

1. Posterpräsentation. **Alexander Schleusener**, Stefan Benndorf, Wolfgang Weigand, Maria Wächtler. Link it: CdSe Quantum Dots and FeFe-Hydrogenase Mimics. nanoGe Fall Meeting. 2019
2. Posterpräsentation. **Alexander Schleusener**, Stefan Benndorf, Wolfgang Weigand, Maria Wächtler. CdSe Quantum Dots as Photosensitizer for Photocatalytic Hydrogen Production. Bunsentagung. 2019

Andere Konferenzbeiträge:

1. Posterpräsentation. Daniil Kartashov, Richard Hollinger, Valentina Shumakova, **Alexander Schleusener**, Christian Reichardt, Julius Irrek, Andrius Baltuška, Audrius Pugžlys, Maria Wächtler, Christian Spielmann. Higher Harmonic Generation in Arrays of CdSe Quantum Dots. Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC). 2019
2. Vortrag. Maria Wächtler, **Alexander Schleusener**, Lilac Amirav. Charge-separation and recombination dynamics in metal-tipped CdSe@CdS nanorods - impact of size and composition of the metal tip. SolChem. 2017
3. Posterpräsentation. S. Turishchev, **A. Schleusener**, E. Parinova, O. Chuvenkova, D. Koyuda, D. Marchenko, R. Ovsyannikov, A. Tarasov, V. Sivakov. Phase composition and structure of the MOCVD SnO₂/Si nanowires composite structures. 17-th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'17. 2017

4. Posterpräsentation. E. Parinova, **A. Schleusener**, S. Turishchev, D. Koyuda, O. Chuvenkova, V. Sivakov. Electronic structure of nanopowder produced from silicon nanowires. 17-th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'17. 2017
5. Posterpräsentation. **A. Schleusener**, M. Schulz, D.A. Koyuda, O.A. Chuvenkova, E.V. Parinova, B. Dietzek, S. Turishchev, V. Sivakov. Silicon Nanostructures based Hydrogen Generation. Eighth joint BER II and BESSY II Users Meeting. 2016
6. Posterpräsentation. S. Turishchev, **A. Schleusener**, E.V. Parinova, O.A. Chuvenkova, D.A. Koyuda, D.E. Marchenko, R. Ovsyannikov, A.V. Tarasov, V. Sivakov. Synchrotron PEEM studies of MOCVD tin oxide covering the MAWCE silicon nanowires surface. Silicon Nanostructures based Hydrogen Generation. Eighth joint BER II and BESSY II Users Meeting. 2016

Danksagungen

„Danksagungen“, ein Abschnitt, auf dem ich mich seit dem Beginn des Schreibprozesses an dieser Arbeit besonders gefreut habe. Nicht nur, da es eine der letzten Aufgaben (Freuden) dieser Arbeit darstellt, sondern auch aufgrund der Möglichkeit meinen zutiefst ernst gemeinten Dank an eine ganze Reihe von Personen auszudrücken, die einen wesentlichen Teil dazu beigetragen haben, dass ich überhaupt diesen Punkt erreichen konnte.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Benjamin Dietzek und Dr. Maria Wächtler bedanken. Vielen Dank, dass ihr mich in euren Arbeitsgruppen aufgenommen habt und mir somit die Möglichkeit gegeben habt, mich als Wissenschaftler unter Beweis zu stellen. Insbesondere bedanke ich mich bei Dr. Maria Wächtler für die stetige und immer präzise Unterstützung, das Vertrauen in meine Fähigkeiten als Wissenschaftler sowie die wertvollen Hinweise während der Korrekturrunden dieser Arbeit. Ich bin wirklich dankbar und stolz, euch als meine Mentoren bezeichnen zu dürfen.

Prof. Dr. Wolfgang Weigand und Stefan Benndorf danke ich vielmals für die Synthese und Bereitstellung verschiedenster FeFe-H₂asen Modellsysteme, die Diskussionen über die Wechselwirkung der Modellsysteme mit CdSe Quantenpunkten sowie den ersten photokatalytischen Tests dieser Hybride.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Mathias Micheel für die Hilfe bei der ein oder anderen Justage der Delay Line, die Unterstützung an der Streak Camera und die vielen wertvollen Diskussionen über unsere Projekte bedanken. Schade, dass wir erst im letzten Jahr meiner Promotion die Möglichkeit hatten, thematisch enger zusammenzuarbeiten. Es war wirklich toll, von einem so hervorragenden Wissenschaftler auch über spektroskopische Fragestellungen hinaus zu lernen.

Dr. Christian Reichardt danke ich für sein ständig offenes Ohr auch über wissenschaftliche Fragestellungen hinaus, für sein Adlerauge bei dem Auffinden von Fehlern auf meinen Postern, Grafiken und in der Einleitung dieser Arbeit. Danke, dass du dich zwei Tage mit mir hingesezt hast, um für die PCIV Prüfung zu lernen. Durch deine unvoreingenommene und hilfsbereite Persönlichkeit hast du mir den wissenschaftlichen Alltag erheblich vereinfacht.

Ich danke Dr. Vladimir Sivakov dafür, dass ich das erste Jahr meiner Promotion in seiner Arbeitsgruppe verbringen durfte. Danke für das Vertrauen und die Möglichkeit, an einer Großforschungseinrichtung wie BESSY II für zwei Wochen meine Proben zu messen. In diesem Zusammenhang gilt es auch Prof. Dr. Sergey Turishchev und seinem Team für die Durchführung der Messungen zu danken. Auch wenn es die Daten nicht direkt in diese Arbeit geschafft haben, war es eine der beeindruckenden Erfahrung.

Yves Carstensen und Jens Tran möchte ich für den unermüdlichen Einsatz bedanken, dass Labor im IAAC in einem Zustand zu halten, indem das Experimentieren Freude bereitet. Danke Yves für die Hilfe bei den Messungen der Quantenausbeute mit der Ulbrichtkugel sowie der tagelangen Unterstützung bei der Reparatur der Glovebox. Danke Jens für die positive Stimmung, die du tagtäglich im Labor verbreitet hast, ich vermisse wirklich den „Scooter Friday“. Dr. Kilian Schneider danke ich vielmals für die Unterstützung während meiner ersten TA-Messzeit. Deine freundliche und offene Persönlichkeit machte es wirklich einfach für jemanden, der noch nie vor einen solchen Messaufbau stand, vernünftige Daten zu produzieren. Raktim Baruah danke ich für die wissbegierige Aufnahme meiner Erfahrungen mit der Synthese von Quantenpunkten, der sich daraus ergebenden interessanten Diskussionen und der Bereitstellung der XRD-Daten in Abbildung 2.1 (Abschnitt 2.1.1). Dr. Jan Delith und Andrea Delith danke ich für die Aufnahmen der REM-Bilder der dünnen Quantenpunktschichten. Für die Aufnahmen der TEM-Bilder danke ich Franka Jahn. Meinen Forschungspraktikanten Jasper und Niklas, Tommy und Viktor sowie Oswald und Michael danke ich für die Unterstützung bei den Experimentellen Arbeiten.

Bei der gesamten Abteilung Funktionale Grenzflächen möchte ich mich für die entspannte und produktive Arbeitsatmosphäre bedanken. Schade, dass die Pandemie verhinderte, mich von euch gebührend und persönlich zu verabschieden.

Meinen Eltern möchte ich dafür danken, dass sie es geschafft haben, mir durch ihre geduldige und einfühlsame Art immer wieder den richtigen Weg aufzuzeigen. Ohne euch wäre ich nicht zu dem Menschen geworden, der ich jetzt bin.

Meinen Schwiegereltern in spe Martina und Oswald möchte ich vielmals dafür danken, dass sie mich in ihre wundervolle Familie aufgenommen haben und mir es somit ermöglichten, diese Arbeit mit einer gewissen Gelassenheit fertigzustellen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Laura bedanken. Ohne deine unermüdliche Unterstützung, Liebe und das Vertrauen in meine Fähigkeiten wäre ich nicht so weit gekommen. Insbesondere wenn die Tage sehr dunkel wurden und ich am Rande der Verzweiflung stand, warst du für mich da. Ich freue mich auf alles, was da noch kommen mag. Ich liebe dich.

1 Einleitung

Die Nutzung der auf der Erdoberfläche auftreffenden Sonnenstrahlung erfolgt seit der Entdeckung des photovoltaischen Effektes hauptsächlich über Solarzellen, die bis zum heutigen Zeitpunkt eine Rekorderffizienz¹ von 47,1 % erreicht haben [1,2]. Herausfordernd ist jedoch die Speicherung, der in elektrische Energie umgewandelten Sonnenstrahlung. Wird dahingegen die Sonnenenergie in chemische Energie umgewandelt, kann diese über einen längeren Zeitraum gespeichert und bei Bedarf abgerufen werden. In der Natur existiert dieses Konzept in Form der Photosynthese. Pflanzen, Algen und bestimmte Bakterienarten entwickelten die Fähigkeit, aus Sonnenlicht, Wasser (H₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂), Zucker und Sauerstoff (O₂) zu erzeugen. Anschließend wird der erzeugte Zucker als Energiequelle für die verschiedenen Stoffwechselaktivitäten des jeweiligen Organismus verwendet (Abbildung 1.1 A) [3–5]. Ein ähnliches, jedoch artifizielles Konzept besteht darin, durch die Nutzung des Sonnenlichtes Wasser in Wasserstoff (H₂) und O₂ in der Anwesenheit geeigneter Katalysatoren zu spalten. Dabei kann das erzeugte H₂ zum einen als Energiequelle in Brennstoffzellen, zum anderen als

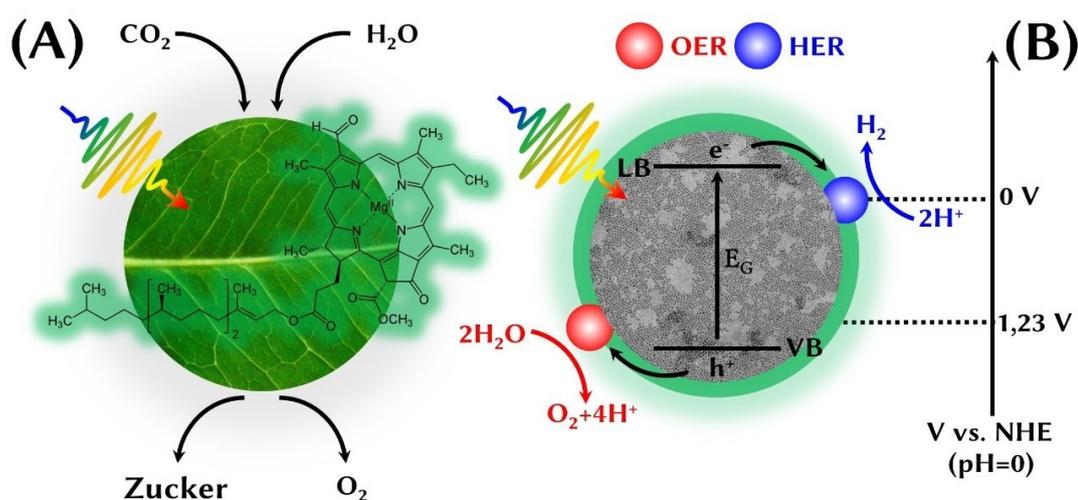


Abbildung 1.1: (A) Schematische Darstellung der natürlichen Photosynthese indem unter Verwendung von Sonnenlicht, H₂O und CO₂ in Zucker und O₂ umgewandelt werden. Des Weiteren ist die Struktur des Chlorophyll b Moleküls dargestellt, welches die Absorption des Sonnenlichtes ermöglicht. (B) Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung auf Basis eines Halbleitermaterials mit der Bandlücke E_G . Das Valenz- (VB) und Leitungsband (LB) liegen jeweils positiver und negativer als das Oxidationspotenzial O₂/H₂O und Reduktionspotenzial H⁺/H₂. OER und HER stehen jeweils für die *oxygen evolution* und *hydrogen evolution reaction*. Dabei kann es sich um Reaktionsstellen an der Oberfläche des Halbleitermaterials handeln oder um sich an der Oberfläche befindliche Cokatalysatoren, zu denen die jeweiligen Ladungsträger transferiert werden.

¹ Dabei handelt es sich um eine sogenannte *multijunction* Solarzelle bei der verschiedene p-n-Übergänge zu der Absorption eines breiteren Bereichs des Sonnenspektrums führen.

Ausgangsstoff für die Synthese von wichtigen Grundchemikalien wie z.B. Ammoniak verwendet werden [6]. Da heutzutage H_2 hauptsächlich über fossile Brennstoffe gewonnen wird und die damit einhergehenden Bildung des Treibhausgases CO_2 einen wesentlichen Teil zur Erderwärmung beiträgt, ist demzufolge der über die photokatalytische Spaltung von H_2O erzeugte H_2 nicht nur eine interessante, sondern dringend notwendige Alternative [7,8].

Die Spaltung von H_2O ist eine herausfordernde Reaktion, da es sich um einen Multi-Elektronenprozess handelt. Für die Bildung eines Moleküls O_2 aus zwei Molekülen H_2O sind insgesamt vier Elektronen notwendig. Die Generierung eines Moleküls H_2 bedarf zwei Protonen (H^+) und zwei Elektronen. Darüber hinaus verläuft die Wasserspaltung aufgrund der hohen freien Enthalpie der Gesamtreaktion ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$, $\Delta G^\circ = 237,13 \text{ kJ mol}^{-1}$) nicht freiwillig [9].

Bei den vornehmlichen Schritten², die in der Photosynthese zu der Speicherung der Sonnenenergie in Form von Zucker führen, handelt es sich um die Absorption von Sonnenlicht, die Generierung von Ladungsträgern, die Migration der erzeugten Ladungsträger zu aktiven Zentren sowie die eigentliche chemische Reaktion [10]. Für die künstliche photokatalytische Wasserspaltung können die beschriebenen Schritte der Photosynthese auf Basis von Halbleitermaterialien nachgeahmt werden. Durch die Absorption von Photonen größer oder gleich der Bandlückenenergie (E_G) werden in dem Halbleitermaterial Elektronen (e^-) von dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) angeregt, wobei positiv geladenen Löcher (h^+) im Valenzband verbleiben. Zur Vermeidung von Rekombinationsprozessen ist es erforderlich, dass die erzeugten Ladungsträger unabhängig voneinander zu der Oberfläche des Halbleitermaterials diffundieren. Die so erzeugten Elektronen und Löcher können anschließend Reduktions- und Oxidationsreaktionen wie die Reduktion von Protonen und die Oxidation von H_2O antreiben (Abbildung 1.1 B).

Neben der intrinsischen Eigenschaft einer Bandlücke muss das Halbleitermaterial weitere Voraussetzungen erfüllen, damit die beschriebene Redoxreaktion ermöglicht wird. Dabei ist es erforderlich, dass das Leitungsbandminimum des Halbleitermaterials ein negativeres Potential aufweist als das Reduktionspotential von H^+/H_2 (0 V gegen NHE³ bei pH=0). Weiterhin muss das Valenzbandmaximum im Vergleich zu dem Oxidationspotential O_2/H_2O (1,23 V gegen NHE bei pH=0) ein positiveres Potenzial aufweisen. Demzufolge ergibt sich eine minimale Bandlückenenergie des Halbleitermaterials von 1,23 eV, welche jedoch aufgrund von Überspannungen >1,23 eV betragen sollte [11-14]. Angesichts der Zusammensetzung des Sonnenspektrums mit 52-55 % Infrarotstrahlung (>700 nm), 42-43 % Strahlung im sichtbaren Bereich (400-700 nm) und 3-5 % UV-

² Stellt eine deutliche Vereinfachung der ablaufenden Prozesse dar.

³ *normal hydrogen electrode*

Strahlung (<400 nm) ist es somit erforderlich, dass die Bandlücke des Halbleitermaterials <3 eV beträgt, um ausreichend Strahlung im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums zu absorbieren [5].

1.1 Stand der Forschung

Fujishima und Honda berichteten vor fast 50 Jahren die photoelektrochemische Spaltung von H_2O auf Basis des Halbleitermaterials TiO_2 als Photoanode unter UV-Be-strahlung und einer Photokathode aus Platin (Pt) für die H_2 -Entwicklung [15]. Seit dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Halbleitermaterialien entwickelt, die den genannten Anforderungen gerecht werden. Dazu zählen GaN:ZnO , Nitride, Oxynitride und gra-phitisches Kohlenstoffnitrid ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) [16–19]. Nichtsdestotrotz zeigen diese Halbleiterma-terialien nur eine geringe Effizienz sowie eine geringe Langzeitstabilität unter katalyti-schen Bedingungen. Eine Alternative zu der Verwendung eines einzelnen Halbleiter-materials für beide Halbreaktionen besteht darin, zwei Halbleitermaterialien mit einer jeweiligen hohen Aktivität für eine der beiden Halbreaktionen miteinander zu koppeln. In Analogie zu der natürlichen Photosynthese wird ein solcher Ansatz als Z-Schema bezeichnet. Der Vorteil besteht in der höheren Flexibilität zur Optimierung der Band-kantenposition und der Verwendung von Materialien mit geringeren Bandlückenener-gien.[5,20]. Da die jeweiligen Katalysatoren nur für eine der beiden Halbreaktionen geeig-net sind, ist es zur Gewährleistung der Ladungsneutralität erforderlich, die in dem Mate-rial verbleibende Elektronen und Löcher abzuführen. Durch die Verwendung von Re-doxmediatoren wie $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oder IO_3^-/I^- können Elektronen zwischen den beiden sich in Lösung befindlichen Materialien transferiert werden. Weiterhin ist es möglich, durch den direkten Kontakt der beiden Photokatalysatoren oder über einen festen Redoxmediator wie z.B. reduziertes Graphenoxid die Elektronen direkt zwischen den Materialien zu transportieren [9,21–23].

Neben den bereits beschriebenen thermodynamischen Voraussetzungen an das Halbleitermaterial spielen weitere Prozesse eine wichtige Rolle. Dazu zählen die La-dungstrennung und die Diffusion der Ladungsträger zu der Oberfläche des Halbleiter-materials. Beide Prozesse sind stark von der Defektdichte des verwendeten Materials abhängig. Dabei stellen Defekte im Kristallgitter wie z.B. Vakanzen und Versetzungen, aber auch Korngrenzen von benachbarten Kristalliten potenzielle Rekombinationszen-tren für die generierten Ladungsträger dar. Wird das verwendete Halbleitermaterial in Form von Partikeln eingesetzt, spielt weiterhin die Größe der Partikel eine entschei-dende Rolle. Eine reduzierte Partikelgröße führt dazu, dass die generierten Ladungsträ-ger eine geringere Distanz zurücklegen müssen, um an der Oberfläche des Halbleiter-materials eine der beiden Halbreaktion anzutreiben. Demzufolge führt die Nanostruk-turierung des Halbleitermaterials dazu, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Rekombi-nationsprozess sinkt [9,14,24,25].

Kolloidale halbleitende Nanostrukturen, deren physische Dimensionen kleiner als der Exziton-Bohr Radius sind, stellen aufgrund ihrer durch die Größe und Morphologie einstellbaren optischen und elektronischen Eigenschaften eine weitere interessante Materialklasse für die photokatalytische Wasserspaltung dar [26-28]. Bei den bekanntesten Vertretern dieser Materialklasse handelt es sich um II-VI-Halbleiter wie CdS, CdSe und CdTe. Die *bottom-up* Synthese dieser Materialien über das *hot-injection*-Verfahren (vgl. Abschnitt 2.1.1) ermöglicht die Herstellung von einkristallinen Nanostrukturen wie Quantenpunkte (*quantum dots*, QD), -stäbchen oder -blättchen mit einer engen Partikelgrößenverteilung [29,30]. Der hohe Grad der Kristallinität und der damit einhergehenden geringen Defektdichte sowie die kleinen Abmessungen dieser Strukturen ermöglichen eine bessere Extraktion der Ladungsträger. In Kombination mit den hohen Extinktionskoeffizienten (10^5 - 10^7 l mol⁻¹ cm⁻¹) im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums eignen sich diese Strukturen hervorragend als Lichtsammeleinheit. Weiterhin bilden diese Nanostrukturen in Abhängigkeit von der Oberflächenchemie (Liganden) optisch klare und kolloidal stabile Dispersionen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Dadurch wird die Untersuchung dieser Strukturen auf Basis von optischen Messmethoden wie UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektroskopie ermöglicht [31,32]. Da die Oxidations- und Reduktionspotenzial bestimmende Bandlückenenergie von der Größe der Nanostrukturen abhängig ist, kann demzufolge auch die Triebkraft für die jeweilige Halbreaktion über die Größe der Strukturen eingestellt werden. Der angeregte Zustand der halbleitenden Nanostrukturen, welcher als Vorläufer für die Redoxreaktionen aufgefasst werden kann, ist aufgrund der direkten Bandlücke der II-VI-Halbleiter emissiv. Demzufolge dient die Emission als wichtiges Maß für die Wechselwirkung der kolloidalen Nanostrukturen mit verschiedenen Substraten, aber auch Cokatalysatoren (*vide infra*). Die Lebenszeit des angeregten Zustandes der Nanostrukturen beträgt für Quantenpunkte zwischen 10 und 100 ns. Für photochemische Reaktion mit ausreichend hoher Quantenausbeute ist es jedoch erforderlich, die Lebenszeit des angeregten Zustandes zu verlängern, indem die Wahrscheinlichkeit für parasitäre Rekombinationsprozesse durch die Trennung oder den Transfer der Ladungsträger gesenkt wird. Heterostrukturen stellen eine Möglichkeit dar, die Wahrscheinlichkeit für solche Rekombinationsprozesse zu senken und damit den ladungsgetrennten Zustand zu verlängern. Bei intensiv untersuchten Heterostruktur handelt es sich um Punkt-in-Stäbchen Heterostrukturen. Dabei wird zumeist ein CdSe-Quantenpunkt in ein CdS-Stäbchen eingebettet. Die sich dadurch ergebende Typ-II Bandausrichtung⁴ führt zu der Lokalisierung des Lochs in dem CdSe-Quantenpunkt, während das Elektron aufgrund der nahezu identischen Lage der Leitungsbänder der beiden Halbleiter über die gesamte Hete-

⁴ Das Erreichen der quasi Typ-II Bandausrichtung ist von dem Durchmesser des in dem CdS-Stäbchen eingebetteten CdSe-Quantenpunkt abhängig.

rostruktur delokalisiert ist. Die dadurch erzeugte räumliche Trennung der beiden Ladungsträger, führt zu einer verringerten Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit zu einer Verlängerung des ladungstrennten Zustands ^[33,34]. Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften stellen kolloidale halbleitende Nanostrukturen und die sich daraus ableitenden Heterostrukturen wichtige Modellsysteme für die Untersuchung von Struktur- und Umgebungs-Eigenschaftsbeziehungen für lichtgetriebene Prozesse wie die photokatalytische Wasserspaltung dar.

Die erwähnten II-VI-Halbleiter CdS, CdSe und CdTe weisen bereits als *Bulk*-Material ein ausreichend negatives Potenzial des Leitungsbands auf, um die Reduktion von Protonen mit sichtbarem Licht anzutreiben. Im Vergleich dazu ist nur die Lage des Valenzbands von CdS ausreichend positiv, um gleichzeitig auch die Oxidation von H₂O zu ermöglichen. Nichtsdestotrotz kann auch auf der Basis von CdSe- und CdTe-Nanostrukturen die lichtgetriebene Reduktion von Protonen unabhängig von der oxidativen Halbreaktion untersucht werden, indem ein auf das Valenzbandpotenzial der jeweiligen Nanostruktur abgestimmter sakrifizieller Elektronendonator (SED) die sich an der Oberfläche befindlichen Löcher verbraucht ^[35]. Bei der Oxidation von H₂O handelt es sich um einen deutlich komplexeren Prozess, bei dem insgesamt vier Löcher übertragen werden müssen. Dieser Transferprozess verläuft zumeist nicht quantitativ und ist langsamer als der Transferprozess von zwei Elektronen, der zu der Reduktion von Protonen führt. Demzufolge ist es auch im Fall des aus thermodynamischen Gesichtspunkten für die beide Halbreaktionen geeigneten CdS erforderlich, Rekombinations- und Photokorrosionsprozesse durch die Akkumulation der Löcher zu vermeiden, indem Elektronen- und Lochtransferprozesse aufeinander abgestimmt werden. Eine Möglichkeit besteht darin die Oberfläche der Nanostrukturen mit Cokatalysatoren zu modifizieren, welche durch die Reduktion der benötigten Überspannung als Reaktionszentrum für die jeweilige Halbreaktion dienen. Können die Transferprozesse der Ladungsträger zu den Cokatalysatoren mit den intrinsischen Rekombinationsprozessen der halbleitenden Nanostrukturen konkurrieren, wird somit eine effiziente Trennung der Ladungsträger ermöglicht ^[9,36,37].

Insbesondere für die Protonenreduktion existiert bereits eine Vielzahl von Cokatalysatoren. Dazu zählen Metalle, molekulare Systeme, aber auch Enzyme ^[38–40]. Bei dem am intensivsten untersuchten Cokatalysatormaterial handelt es sich um Platin (Pt). In Kombination mit den bereits beschriebene Quantenpunkt-in-Stäbchen Heterostrukturen, bei denen ein Pt Nanopartikel an einem Ende der Heterostruktur deponiert wird, wurden sehr hohe Quantenausbeuten für die H₂-Generierung beobachtet ^[41]. Unter optimierten Bedingungen, indem aufgrund eines hohen pH-Wertes (pH=14) ein Hydroxylanion/Radikal-Redoxpaar als Redoxmediator effizient Löcher von der Oberfläche der Heterostruktur zu dem sakrifiziellen Elektronendonator (Isopropanol) weiterleitet, wurde für die H₂-Generierung eine Quantenausbeute von 100 % beobachtet ^[42,43]. Dieses Bei-

spiel macht deutlich, dass bereits heutzutage durch ein intelligentes Design von Heterostrukturen und aufeinander abgestimmten Elektronen- und Lochtransferprozesse äußerst effiziente Systeme erzeugt werden können. Die effiziente Abtrennung von Löchern unter weniger extremen Bedingungen stellt eine der wichtigsten Herausforderungen auf dem Weg zu der vollständigen photokatalytischen Wasserspaltung dar. Wolff *et. al.* zeigten in einer aktuellen Studie die simultane Generierung von H_2 und O_2 auf Basis von CdS-Nanostäbchen, ohne dabei einen sakrifiziellen Elektronendonator zu verbrauchen. Dazu modifizierten die Autoren die Nanostrukturen mit Pt-Nanopartikeln an beiden Enden der Struktur als Cokatalysator für die Protonenreduktion. Als Oxidationskatalysator wurde ein auf Ruthenium (Ru) basierender molekularer Katalysator an die Oberfläche des CdS-Nanostäbchen gekoppelt. Die Effizienz der O_2 -Generierung ist mit einer Quantenausbeute von 0,27 % sehr niedrig, jedoch stellt dieses System das erste seiner Art dar. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Photokorrosion der Nanostrukturen aufgrund des Lochtransfers zu dem Oxidationskatalysator im Vergleich zu einem Referenzsystem ohne Oxidationskatalysator langsamer verläuft [44].

Eine weitere wichtige Herausforderung stellt die Substitution der als Reduktionskatalysator eingesetzten Edelmetalle wie Pt gegen günstigere und reichlich in der Erdkruste vorkommenden Metalle dar. Auch hierbei kann erneut die Natur als Vorbild dienen. Verschiedene Bakterienarten entwickelten die Fähigkeit, H_2 als Energiequelle zu nutzen. Die Fähigkeit verleiht ihnen ein spezialisiertes Enzym, welches in der Lage ist, sowohl die Oxidation von H_2 als auch die Reduktion von Protonen zu katalysieren. Diese als Hydrogenasen (H_2 asen) bezeichneten Enzyme arbeiten nahe dem thermodynamischen Potenzial des H^+/H_2 -Redoxpaares [45]. Dabei bildet das jeweilige katalytische Zentrum dieser Enzyme ein einzigartiges metallorganisches Cluster, welches sich aus in der Natur reichlich vorkommenden Elementen (Ni, Fe, S, N, O und C) zusammensetzt. Je nach Zusammensetzung des katalytischen Zentrums werden diese Enzyme als Fe-, NiFe- und FeFe- H_2 asen bezeichnet [46]. Insbesondere die FeFe- H_2 asen sind äußerst aktiv für die Reduktion von Protonen zu H_2 , wodurch diese Enzyme aktueller Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sind. Das als H-Cluster bezeichnete katalytische Zentrum der FeFe- H_2 asen setzt sich aus zwei verschiedenen Eisen-Schwefel-Stellen zusammen (Abbildung 1.2 A). Das an das Proteingerüst über drei Cystein-Einheiten gekoppelte kubische $[4Fe-4S]$ -Cluster ist über eine vierte verbrückende Cystein-Einheit mit dem katalytisch aktiven $[FeFe]$ -Cluster verbunden. Dabei ist das $[FeFe]$ -Cluster durch insgesamt drei Carbonyl- (CO) und zwei Cyanid-Liganden (CN^-) koordiniert, wobei einer der drei CO-Liganden beide Fe-Zentren miteinander verbrückt. Zusätzlich verbindet ein Azadithiolat-Ligand (ADT) die beiden Fe-Zentren. An der durch den verbrückenden CO-Liganden stabilisierten freien Bindungsstelle des weiter von dem $[4Fe-4S]$ -Cluster entfernten Fe-Zentrums (Fe_d) können Substrate wie H_2 und Protonen binden. Dabei leitet die Aminogruppe des ADT-Liganden, Protonen zwischen dem Protonenkanal des Enzyms und der freien Koordinationsstelle an dem Fe_d -Zentrum weiter [47,48]. In der Natur

erfolgt die Injektion von Elektronen über eine Ferredoxin-Einheit zu einem weiter von dem H-Cluster entfernten [4Fe-4S]-Cluster (F-Cluster). Anschließend wird das Elektron zu dem aktiven katalytischen [FeFe]-Zentrum weitergeleitet, an dem die reversible Reduktion der Protonen stattfindet. Es wird angenommen, dass das katalytisch aktive [FeFe]-Zentrum einen metastabilen Ein-Elektronen reduzierten Zustand aufweist, der lang genug existiert, bis ein zweites Elektron und Proton an dem katalytischen Zentrum eintrifft und es zur Bildung eines H_2 -Moleküls kommt [48,49].

Die hohe Aktivität dieser Enzyme für die Protonenreduktion führte zu Untersuchungen in Kombination mit halbleitenden Nanostrukturen wie CdTe-Quantenpunkten

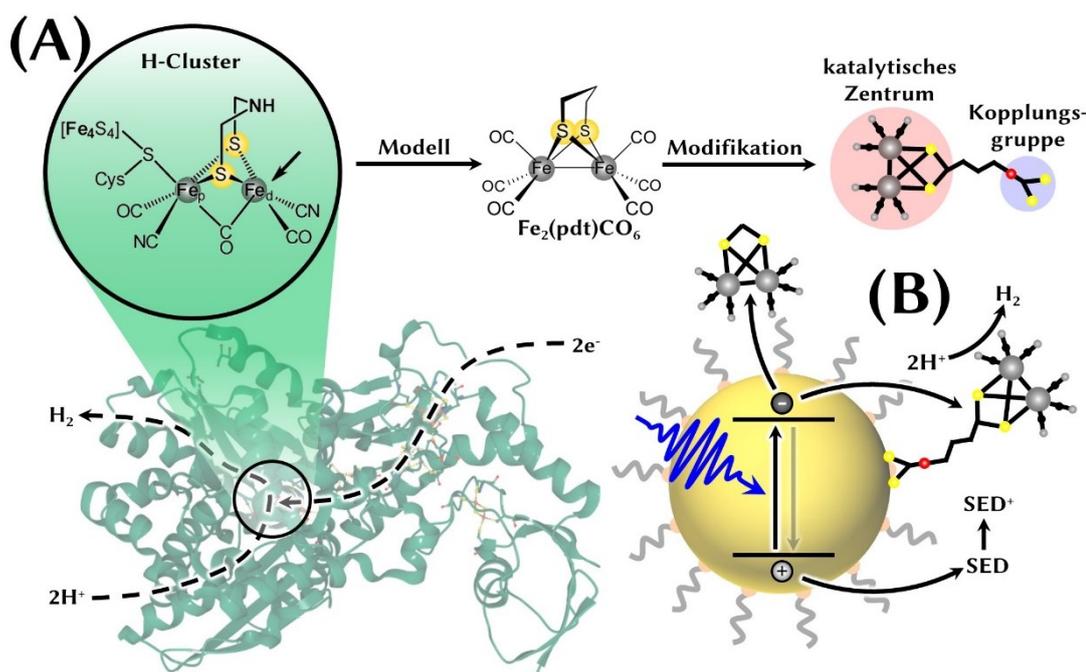


Abbildung 1.2: (A) Kristallstruktur des H_2 ase Protein (PDB Eintrag 3C8Y) aus dem Organismus *Clostridium pasteurianum*. Angedeutet ist der Elektronentransport zu dem katalytischen Zentrum sowie der jeweilige An- und Abtransport von Protonen und H_2 [54]. Die markierte und vergrößerte Region zeigt das katalytisch aktive Zentrum (H-Cluster) mit der freien Koordinationsstelle für die Substratanbindung (markiert durch Pfeil). Das Modell des aktiven Zentrums zeigt das erstmalig von Winter *et al.* synthetisierte $Fe_2(pdt)(CO)_6$ [55]. Modifikationen an den Fe-Zentren verbrückenden Schwefelatomen führen zu dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Strukturschema der Modellsysteme. (B) Schematische Darstellung der in der vorliegenden Arbeit thematisierten lichtgetriebenen Protonenreduktion durch ein Quantenpunkt-Molekül-Hybridmaterial. Nach Absorption von Licht durch den Quantenpunkt erfolgt der Transfer von Elektronen zu dem Modellsystem sowie der Verbrauch von Löchern durch ein SED. Am Modellsystem stehen die Elektronen für die sich anschließende Reduktion der Protonen zur Verfügung. Durch die Entwicklung geeigneter Kopplungsstrategien soll der Elektronentransferprozess mit den intrinsischen Rekombinationsprozessen der Quantenpunkte konkurrieren können. Weiterhin gilt es, die gekoppelten Systeme mit nicht gekoppelten Systemen zu vergleichen.

und CdS-Nanostäbchen als Lichtsammelinheiten und Elektronendonoren, um die enzymatischen Reaktionen mit Licht anzutreiben [40,50]. Dabei übernimmt die halbleitende Nanostruktur die Rolle des Ferredoxins als Elektronendonator. Aufgrund der durch die Liganden der Nanostrukturen flexibel einstellbaren Oberflächenchemie können auf Basis von Mercaptopropionsäure-Liganden (MPA) die Nanostrukturen nicht nur in wässrigen Medien suspendiert werden, sondern weisen auch aufgrund der deprotonierten Carboxylgruppe des MPA-Liganden eine negative Oberflächenladung auf. Die elektrostatische Assemblierung der Nanostrukturen mit den Enzymen wird durch die positive Ladung der Enzymoberfläche nahe des F-Clusters, über das auch *in vivo* ausgehend von Ferredoxin Elektronen injiziert ermöglicht. Messungen auf Basis von transientser Absorptionsspektroskopie zeigten jedoch, dass die Elektronentransferraten in der gleichen Größenordnung liegen wie die Raten für die intrinsischen Desaktivierungspfade⁵ der Nanostrukturen ($\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$). Dabei wurde der langsame Elektronentransferprozess auf die große Distanz zwischen der Oberfläche der Nanostrukturen und dem F-Cluster des Enzymes zurückgeführt [51].

Um den langsamen Elektronentransferprozess als effizienzlimitierenden Schritt zu umgehen, beschäftigten sich aktuelle Untersuchungen mit der Extraktion und Weiterleitung von Elektronen über Redoxmediatoren [52–55]. Aufgrund des im Vergleich zu den intrinsischen Desaktivierungsprozessen der Nanostrukturen viel schneller verlaufenden Elektronentransferprozesses zu einem Redoxmediator stellt die Extraktion der Elektronen nicht mehr den limitierenden Schritt dar. Durch die transiente Natur der Wechselwirkung des Redoxmediators mit den Nanostrukturen können somit auch parasitäre Rückelektronentransferprozesse unterbunden werden. Nichtsdestotrotz muss bei diesen Systemen beachtet werden, dass die Rate der H_2 -Generierung von dem Transport des Redoxmediators zu dem Enzym abhängig ist, wodurch der Gesamtprozess der lichtgetriebenen Protonenreduktion verlangsamt wird. Weiterhin ist es erforderlich, dass auf der Zeitskala des Transports des reduzierten Redoxmediators zu dem Enzym dieser stabil bleibt und keine Nebenreaktionen eingeht [56]. Aufgrund des auf Diffusion des Redoxmediators basierenden Transferprozesses zu dem Enzym ist weiterhin die Integration eines solchen Systems in einen für praktische Anwendungen relevanteren dünnen Schicht aus Nanostrukturen herausfordernd.

Seit der detaillierten strukturellen Charakterisierung des natürlichen Systems vor über 20 Jahren begannen Synthesechemiker:innen damit, das aktive Zentrum der FeFe- H_2 asen zu modellieren und nachzuahmen [57,58]. Berichte über die Synthese der ersten artifiziellen Modellsysteme des katalytisch aktiven Zentrums, bei denen beide Fe-Zentren jeweils durch zwei CO- und einem CN-Liganden koordiniert sind, wurden kurze

⁵ Dazu zählen radiative und nicht radiative Rekombinationsprozesse von Elektron und Loch, sowie der Transfer von Ladungsträgern zu Fehlstellen (Oberflächendefekte und nicht abgesättigte Bindungen an der Oberfläche).

Zeit später veröffentlicht [59–61]. Dabei ist anzumerken, dass die Synthese dieser Modellsysteme auf der Substitution eines Teils der CO-Liganden des erstmalig von Winter *et al.* Anfang der 1980er-Jahre synthetisierten Dieisenpropandithiolat Hexacarbonyl Komplexes ($\text{Fe}_2(\text{pdt})(\text{CO})_6$, Modell in Abbildung 1.2 A) basiert [62]. Im Anschluss an diese Arbeiten erfolgte eine stetige Modifikation dieser Modellsysteme, um einerseits ein besseres Verständnis über die katalytischen Mechanismen des natürlichen Enzyms zu erhalten und andererseits Modellsysteme zu entwickeln, die der katalytischen Effizienz der Enzyme nahekommen. In Kombination mit den beschriebenen halbleitenden Nanostrukturen als Lichtsammelinheiten können somit interessante und vollständig künstliche Systeme für die photokatalytische Protonenreduktion aufgebaut werden.

Das erste System dieser Art stellt das von Wang *et al.* entwickelte System dar. Die Autoren modifizierten das Modellsystem mit mehreren Etherketten an einem der Fe-Liganden und ermöglichten somit die Löslichkeit dieses Modellsystems in Wasser. Zusammen mit MPA-Liganden modifizierten CdTe-Quantenpunkten als Lichtsammelinheit und Ascorbinsäure als SED konnte nach einer Bestrahlungszeit ($\lambda > 400$ nm) von 10 h eine *turnover number*⁶ (TON) von 505 erzielt werden [65]. Ein weiteres Beispiel, bei dem ein oder zwei der verbrückenden Thiolate mit einer Sulfonat-Gruppe ausgestattet wurden, lieferten ebenfalls wasserlösliche Modellsysteme. Die Verwendung von CdSe-Quantenpunkten führte im Vergleich zu einer Ru-basierten molekularen Lichtsammelinheit zu einer 100-fach höheren TON (>10 000) [66]. Eine weitere Strategie besteht in der Verkapselung der halbleitenden Nanostrukturen in, mit einem Modellsystem modifizierten Polymer wie Polyethylenimin (PEI) oder Polyacrylsäure (PAA) [67,68]. Aufgrund der zahlreichen freien funktionalen Gruppen der Polymere können diese mit den in beiden Studien als Lichtsammelheiten verwendeten CdSe-Quantenpunkte in Wechselwirkung treten. Den Autoren zufolge führt diese Wechselwirkung zu einem geringeren Abstand zwischen den an das jeweilige Polymer gebundene Modellsystem und den Quantenpunkten, wodurch der Elektronentransferprozess effizienter verläuft. Aufbauend auf diesen Arbeiten entwickelten Wen *et al.* ein System, indem erneut CdSe-Quantenpunkte in einem, mit einem Modellsystem funktionalisierten PAA verkapselt wurden. Durch die zusätzliche Zugabe von PEI zu diesem System wurden die Quantenpunkte in der katalytischen Lösung weiter stabilisiert. Die positive Ladung von PEI unter den sauren Bedingungen der Katalyse (pH=4,1) führte nicht nur dazu, dass die Aggregation der Quantenpunkte verhindert wurde, sondern auch zu einer besseren Wechselwirkung mit dem negativ geladenen SED (Ascorbat-Anion). Laut der Autoren kommt

⁶ Beschreibt das Verhältnis der Stoffmenge des generierten Produktes zu der Stoffmenge des Katalysators. Es sei angemerkt, dass insbesondere für heterogene Katalysereaktionen die TON ungeeignet ist, da die Anzahl an katalytisch aktiven Zentren nicht bekannt oder zugänglich ist. Gleiches gilt für an Nanostrukturen gekoppelte katalytische Zentren, da die Anzahl der Zentren pro Nanostruktur nicht normalverteilt ist [63,64].

es durch diese Wechselwirkung zum Aufbau einer zweiten Koordinationsphäre aus negativ geladenen SED, wodurch der Lochtransfer um das 30-fache im Vergleich zu der Abwesenheit von PEI beschleunigt ist. Im Ergebnis führt die Einführung der zweiten Koordinationsphäre zu einer deutlich erhöhten TON von 83 600 [69].

Die bestehenden Literaturberichte konnten bereits zeigen, dass die Integration von FeFe-H₂ase Modellsystemen zusammen mit halbleitenden Nanostrukturen wie CdSe- und CdTe-Quantenpunkten in vollständig artifizielle Systeme für die lichtgetriebene H₂-Generierung möglich ist. Jedoch zeigt sich weiterhin, dass bei den beschriebenen Systemen der Elektronentransferprozess auf einer ähnlichen Zeitskala verläuft wie die intrinsischen Rekombinationsprozesse der Nanostrukturen und somit einen wesentlichen effizienzlimitierenden Schritt darstellt [66,69,70]. Für einen effizienten Elektronentransferprozess ist es somit erforderlich, die Modellsysteme in die unmittelbar räumliche Nähe zu der Oberfläche der Nanostrukturen zu bringen, um die elektronische Kopplung zu erhöhen. Dabei ist die räumliche Nähe jedoch nicht die einzige Voraussetzung, die erfüllt werden muss. Da es sich bei der lichtgetriebenen Protonenreduktion um einen Zwei-Elektronentransferprozess handelt, ist es weiterhin notwendig, dass das Modellsystem lang genug an der Oberfläche verbleibt, bis beide Transferprozesse vollständig abgeschlossen sind. Diese Voraussetzungen können durch die stabile Anbindung der Modellsysteme an die Oberfläche der Nanostrukturen über geeignete Kopplungsgruppen erfüllt werden. In der Literatur sind Beispiele hierfür vergleichsweise selten und beschäftigen sich häufig mit einer der einfachsten Form eines Modellsystems, dem Fe₂S₂(CO)₆. Bei diesem Modellsystem sind die beiden Fe-Zentren verbrückenden Schwefelatome nicht zusätzlich über eine aliphatische Kette miteinander verbunden, wodurch die direkte Wechselwirkung mit den Nanostrukturen ermöglicht wird. Nann *et al.* und Wen *et al.* entwickelten auf Basis von InP- und CdSe-Quantenpunkten Photokathoden, die sie anschließend mit Fe₂S₂(CO)₆ modifizierten. Im Vergleich zu der Abwesenheit des Modellsystems wurde jeweils eine höhere photoelektrochemische Effizienz von bis zu 60 % beobachtet [70,71]. Einen homogenen Ansatz mit dem Modellsystem Fe₂S₂(CO)₆ verfolgten Li *et al.*, indem sie mit MPA-Liganden modifizierte CdSe-Quantenpunkte in H₂O mit diesem Modellsystem funktionalisierten. Dabei konnten die Autoren zeigen, dass das in H₂O unlösliche Modellsystem über einen 2-Phasen-Ansatz (Grenzfläche H₂O-Dichlormethan) an die Quantenpunkte gekoppelt werden kann. Im Vergleich zu einem nicht gekoppelten System in einer H₂O-Acetonitril-Mischung wurde eine effizientere H₂-Generierung für das gekoppelte System beobachtet [72]. Andere Beispiele beschreiben die Kopplung von mit Anilin oder Benzoesäure funktionalisierten Modellsystemen zu ZnS-Nanopartikel [73,74].

Bislang existieren jedoch in der Literatur keine systematischen und grundlegenden Untersuchungen zum Einfluss der Kopplungsgruppe auf den Elektronentransferprozess

sowie auf die Stabilität der Anbindung der Modellsysteme zu der Oberfläche der Nanostrukturen. Solche Untersuchungen sind jedoch notwendig, um gezielt Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu erforschen und für zukünftige kostengünstige artifizielle Systeme für die Protonenreduktion nutzbar zu machen.

1.2 Überblick über die Arbeit

In Anbetracht des in dem vorherigen Abschnitt dargelegten Stand der Forschung sollen im Rahmen dieser Arbeit mit verschiedenen Kopplungsgruppen funktionalisierte FeFe-H₂asen Modellsysteme hinsichtlich ihrer Fähigkeit untersucht werden, mit CdSe-Quantenpunkten in Wechselwirkung zu treten, um stabile Halbleiter-Molekül-Hybridmaterialien auszubilden. Dabei stellen CdSe-Quantenpunkte die grundlegendste Form von halbleitenden Nanostrukturen dar und können als Vorläufer für komplexere Strukturen wie die Punkt-in-Stäbchen Heterostrukturen aufgefasst werden. Der Vorteil besteht in dem einfachen synthetischen Zugang und den eindeutigeren photophysikalischen Vorgängen des angeregten Zustandes der Quantenpunkte sowie der Möglichkeit, die gewonnenen Erkenntnisse anschließend direkt auf komplexe Heterostrukturen zu übertragen. Die Einführung von potenziellen Kopplungsgruppen an den Modellsystemen, wie z.B. Amino-, Carboxyl- oder Dithiolan-Gruppen erfolgt an den beiden verbrückenden Schwefelatomen, wodurch das in Abbildung 1.2 dargestellte generelle Strukturschema für die hier verwendeten Modellsysteme⁷ entsteht. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es somit für diese Modellsysteme Strategien für die Kopplung an die Oberfläche der CdSe-Quantenpunkte zu entwickeln und das Maß der Wechselwirkung und die Stabilität der erzeugten Halbleiter-Molekül-Hybridmaterialien zu evaluieren. Zu diesem Zweck kommen stationäre spektroskopische Messmethoden wie Absorptions-, Emissions- und ATR-FTIR-Spektroskopie, aber auch zeitaufgelöste Methoden wie die zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie und transiente Absorptionsspektroskopie zum Einsatz.

Nach einer Einführung über die optischen Eigenschaften der verwendeten CdSe-Quantenpunkte und dem Einfluss der Oberflächenliganden auf diese Eigenschaften in Abschnitt 3.1 und 3.2, setzt sich die vorliegende Arbeit aus insgesamt vier wesentlichen, in Abbildung 1.3 schematisch zusammengefassten und im Folgenden kurz erläuterten Schwerpunkten zusammen. Den Ausgangspunkt bilden dabei die in den Abschnitten 3.3 bis 3.5 beschriebenen Untersuchungen zu der Wechselwirkung eines FeFe-H₂ase Modellsystems ohne potenzielle Kopplungsgruppe mit CdSe-Quantenpunkten. Diese Untersuchungen auf Basis von Emissionslöschexperimenten sowie zeitaufgelösten Methoden bilden die Grundlage für alle weiteren Untersuchungen zu der Wechselwirkung von Modellsystemen mit potenziellen Kopplungsgruppen. In den Abschnitten 3.6 und

⁷ Die Synthese der Modellsysteme wurde von Stefan Benndorf in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Weigand (Institut für anorganische und analytische Chemie, FSU Jena) durchgeführt.

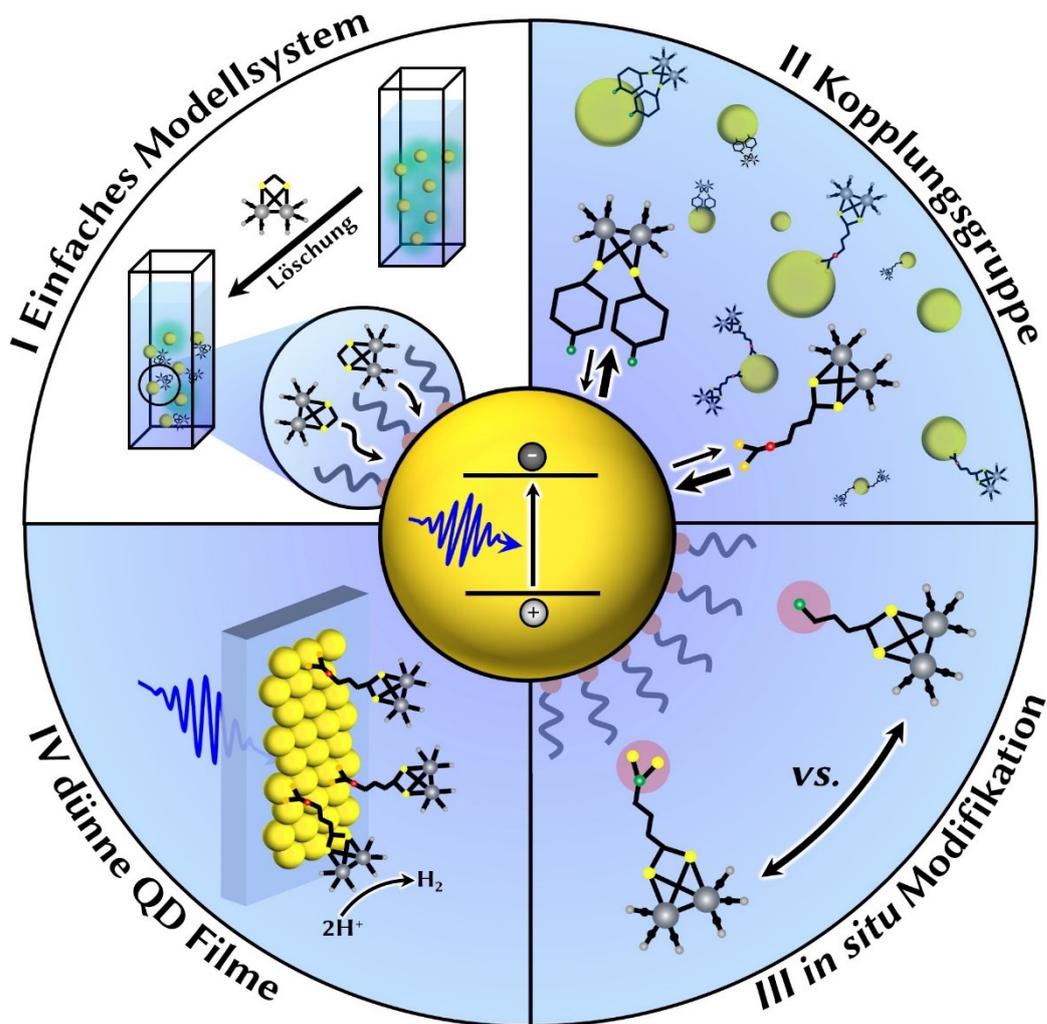


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der in der vorliegenden Arbeit bearbeiteten Schwerpunkte. In den Abschnitten 3.3 bis 3.5 erfolgt die Evaluierung der Wechselwirkung zwischen CdSe Quantenpunkten und einem Modellsystem ohne Kopplungsgruppe als Ausgangspunkt für alle weiteren Untersuchungen an komplexeren Modellsystemen (I). Der zweite Schwerpunkt (II) beschäftigt sich mit dem Einfluss der Kopplungsgruppe der Modellsysteme auf die Wechselwirkung und Stabilität der gebildeten Halbleiter-Molekül-Hybridmaterialien (Abschnitt 3.6 und 3.7). Der dritte Schwerpunkt (III) dieser Arbeit in Abschnitt 3.8 untersucht die Möglichkeit, die Kopplungsgruppen der Modellsysteme in situ zu modifizieren. Der vierte und letzte Schwerpunkt (IV) beschäftigt sich mit der Anwendung der zuvor gewonnenen Erkenntnisse auf die Funktionalisierung von dünnen Quantenpunktfilmen mit den Modellsystemen (Abschnitt 3.9).

3.7 wird der Einfluss der mit verschiedenen Kopplungsgruppen ausgestatteten Modellsysteme insbesondere auf das Emissionslöschverhalten der CdSe-Quantenpunkte evaluiert. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten führen zu Aussagen über die Affinität der Modellsysteme zu der CdSe-Quantenpunktoberfläche in Abhängigkeit von der Kopplungsgruppe. Weiterhin wird die Neigung der Modellsysteme zu der erneuten Desorption von der Oberfläche untersucht. In dem Abschnitt 3.8

werden zwei Methoden untersucht die Affinität der Modellsysteme zu der Quantenpunktoberfläche und damit die Stabilität der gebildeten Halbleiter-Molekül-Hybride durch die chemische und photochemische *in situ* Modifikation der Kopplungsgruppe weiter zu erhöhen. Der letzte Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 3.9 nutzt die in den vorherigen Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse über die Kopplung der Modellsysteme zu der Quantenpunktoberfläche, um dünne Schichten aus CdSe-Quantenpunkten auf Glas mit den Modellsystemen zu funktionalisieren. Auf Basis von Absorptions-, Emissions- und ATR-FTIR-Spektroskopie wird die Anbindung der Modellsysteme beurteilt. Weiterhin wird die Möglichkeit untersucht, diese Art von funktionalisierten Quantenpunktschichten in der photokatalytischen Reduktion von Protonen einzusetzen.

2 Methoden

Die folgenden Abschnitte liefern einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden. Dabei wird zuerst auf die Synthese der CdSe Quantenpunkte sowie deren Funktionalisierung mit neuen Liganden eingegangen. Des Weiteren wird das experimentelle Vorgehen aufgezeigt, mit dem verschiedene FeFe-H₂ase Modellsysteme an die Oberfläche der Quantenpunkte gebunden werden. Anschließend erfolgt die Erläuterung der verwendeten spektroskopischen Methoden, um die Wechselwirkung der FeFe-H₂ase Modellsysteme mit dem Quantenpunkten zu beurteilen.

2.1 Synthese und Funktionalisierung von CdSe Quantenpunkten

2.1.1 *Hot-Injection* Synthese von CdSe Quantenpunkten

Die Herstellung von CdSe Quantenpunkten erfolgte in der vorliegenden Arbeit über das in der Literatur fest etablierte *hot-injection*-Verfahren. Aufbauend auf den Arbeiten von La Mar *et al.*, wurde das Verfahren erstmals von Murry *et al.* beschrieben und basiert auf einem zeitlich diskreten, homogenen Keimbildungsereignis und einem sich anschließenden langsamen und kontrollierten Wachstum der Keime [75,76]. Die Keimbildung wird dabei durch die schnelle Injektion einer metall-organischen Precursorlösung in ein heißes koordinierendes Lösungsmittel initiiert. Durch die schnelle Injektion steigt die Precursorkonzentration und damit auch die Konzentration an Monomerenheiten innerhalb kürzester Zeit über die Keimbildungsschwelle. Die Keimbildung wird kurz nach der Injektion im Wesentlichen von zwei Faktoren unterbunden. Zum einen sinkt die Temperatur durch die Injektion der sich auf Raumtemperatur befindlichen Precursorlösung unterhalb der kritischen Keimbildungstemperatur. Zum anderen sinkt infolge der Keimbildung selbst die Konzentration an Precursor, wodurch eine weitere Keimbildung beim Unterschreiten der kritischen Konzentration an Monomereinheiten unterbunden wird. Durch diese nahezu zeitgleiche Bildung aller Keime und dem sich anschließenden Wachstum der Keime durch die Anlagerung von Monomereinheiten wird eine sehr enge Partikelgrößenverteilung erreicht [77-79].

In der ursprünglichen Arbeit von Murry *et al.* wurden für die Synthese von CdSe Quantenpunkte Cd(CH₃)₂ und elementares Selen (Se) zusammen in Trioctylphosphin (TOP) gelöst und anschließend schnell in eine heiße Lösung aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) unter inerten Bedingungen injiziert. TOPO dient bei dieser Methode nicht nur als hochsiedendes Lösungsmittel, wodurch Temperaturen von bis zu 330 °C ermöglicht werden, sondern auch als stabilisierendes Reagenz. Die Koordination von TOPO an die Oberfläche der sich bildenden Quantenpunkte verhindert aufgrund der sterischen Abschirmung die Agglomeration der sich bildenden Quantenpunkte [76,80].

Ein wesentlicher Fortschritt in Richtung einer Anwendung im industriellen Maßstab des *hot-injection* Verfahrens stellen die Arbeiten von Peng *et al.* dar. Diese ersetzen den sehr toxischen, teuren und explosiven Precursor $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ durch CdO , wodurch die Synthese von Quantenpunkten wesentlich vereinfacht wurde [81]. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass CdO nicht heiß injiziert wird, sondern bereits zu Beginn der Synthese zusammen mit TOPO, Hexyl- (HPA) und Tetradecylphosphonsäure (TDPA) erhitzt wird. Die Zersetzung von CdO in Anwesenheit von TDPA und HPA führt zu der Bildung von Cd-HPA und Cd-TDPA Komplexen. Diese Komplexe weisen im Vergleich zu $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ eine höhere Stabilität auf, wodurch die Keimbildung nach der Injektion des Se-Precursors (Se gelöst in TOP) zeitlich verschoben wird und somit die Keimbildung nicht länger von der Geschwindigkeit der Injektion abhängig ist [81,82]. Dieses Protokoll

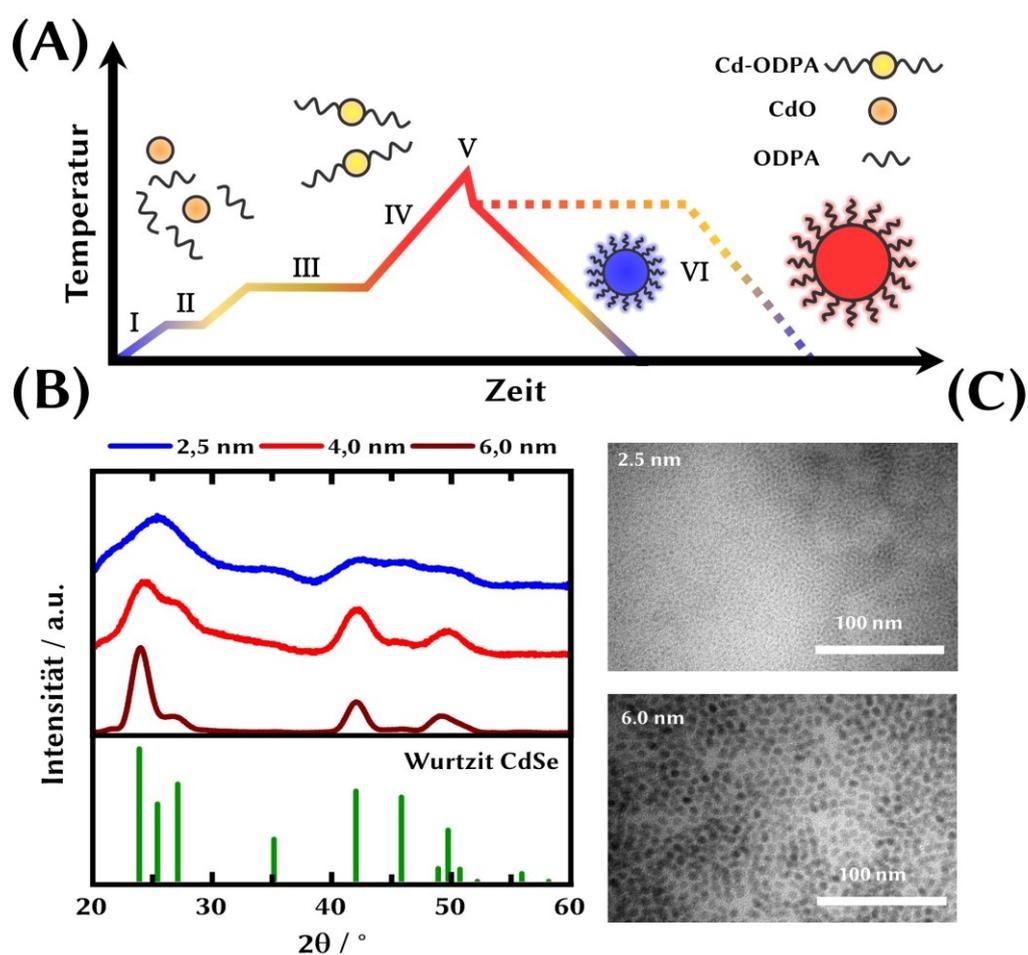


Abbildung 2.1: (A) Schematische Darstellung des Temperatur-Zeit Verlaufes während der Synthese von CdSe Quantenpunkten mit den im Text erläuterten Schritten I-VI. (B) Röntgendiffraktogramme von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 bis 6,0 nm mit den entsprechenden Standardreflexen für CdSe in der Wurtzit-Struktur. (C) TEM-Aufnahmen von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 und 6,0 nm.

kam im Laufe der Zeit in der Literatur oft zum Einsatz und wurde teilweise entsprechend den Anforderungen weiter angepasst [82–84]. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Protokoll basiert im Wesentlichen auf dem von Carbone *et al.* modifizierten Protokoll zur Synthese von CdSe Quantenpunkt-Keimen für die Synthese von CdSe/CdS Heterostrukturen und wird im Folgenden kurz erläutert [29].

Alle vorbereitenden und nachgelagerten Arbeiten, wie die Herstellung der Se:TOP Lösung, die Einwaagen sowie die Aufreinigung der Quantenpunkte nach der Synthese erfolgen innerhalb einer *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre (MBraun, UNILab plus). TOPO (3,0 g), Octadecylphosphonsäure (ODPA, 0,280 g) und CdO (0,06 g) werden in einem 25 ml Dreihalskolben miteinander vermischt und bis auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Ab einer Temperatur von 60 °C beginnen TOPO und ODPA zu schmelzen und bilden mit CdO eine rot-braune Suspension (I bis II in Abbildung 2.1 A). Nach Erreichen einer Temperatur von etwa 80 °C, wird der Kolben evakuiert. Nach beendeter Blasenbildung wird die Mischung langsam unter Vakuum bis auf 150 °C geheizt und für eine Stunde evakuiert (III in Abbildung 2.1 A). Anschließend wird die Mischung unter Stickstoffatmosphäre auf über 300 °C erhitzt. Während dieser Aufheizphase kommt es zur Zersetzung des CdO und zur Bildung des Cd-ODPA Komplexes, wodurch eine klare, farblose Lösung erhalten wird (IV in Abbildung 2.1 A). Nach Aufklaren der Lösung werden 1,5 g TOP in den Kolben injiziert. Für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von etwa 2,5 nm wird die Lösung auf 330 °C erhitzt und eine zuvor präparierte Se:TOP Lösung (0,058 g+0,360 g TOP) schnell injiziert (V in Abbildung 2.1 A). Nach der Injektion des Se-Precursors erfolgt die unmittelbare Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur (VI in Abbildung 2.1 A). Für die Herstellung von Quantenpunkten mit einem Durchmesser >2,5 nm wird die Lösung nach der Injektion von TOP auf 320 °C erhitzt. Durch die Injektion fällt die Temperatur auf etwa 300 °C und wird für 3 min (4,0 nm) oder 1 h (6 nm) bei dieser Temperatur gehalten und anschließend unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die erneute Erstarrung der Lösung bei <80 °C zu verhindern, werden 5,0 ml Toluol bei ~90 °C in den Kolben injiziert.

Nach Überführung der mit insgesamt 10 ml Toluol verdünnten Reaktionsmischung in eine *Glovebox*, werden die Quantenpunkte durch die Zugabe von 10 ml Methanol gefällt und bei 5300 rpm für 10 min zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und der Niederschlag wird erneut in 10 ml Toluol dispergiert. Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal wiederholt, bevor die Quantenpunkte in 10 ml Toluol dispergiert werden. Diese Lösungen stellen die Stammlösungen für alle weiteren Untersuchungen dar und wurden bis zur weiteren Verwendung bei 4 °C in einer *Glovebox* dunkel gelagert. Das beschriebene Protokoll führt zu CdSe Quantenpunkten in der Kristallstruktur Wurtzit, was sich durch den Vergleich der in Abbildung 2.1 B dargestellten Röntgendiffraktogrammen mit der Reflexlage von *Bulk*-CdSe in der Wurtzit-Struktur als Standardmaterial bestätigt. Typischerweise werden im Anschluss an die Synthese die Quantenpunkte

spektroskopisch untersucht (vgl. Abschnitt 2.2). Die Überprüfung der Größe und Größenverteilung der Quantenpunkte erfolgt teilweise mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Dazu wird eine kleine Menge an Stammlösung auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz getropft und anschließend mikroskopiert. Zum Einsatz kam hierbei ein JEM-1400 der Firma JOEL. Typische TEM-Aufnahmen von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 und 6 nm können der Abbildung 2.1 C entnommen werden. Eine alternative Methode zur Bestimmung des Durchmessers der Quantenpunkte über die Absorptionsspektroskopie wird in Abschnitt 2.2.1 beschrieben.

2.1.2 Austausch von TOPO-Liganden an der Quantenpunktoberfläche

Für einige Experimente in der vorliegenden Arbeit werden die TOPO-Liganden an der Quantenpunktoberfläche gegen Liganden mit polaren Endgruppen ausgetauscht. Diese ermöglichen es, die Quantenpunkte in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser zu dispergieren. Hierbei wird auf bereits in der Literatur etablierte Liganden und Verfahren zu deren Austausch zurückgegriffen. Die Durchführung der Arbeiten erfolgen in einer *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre. Nach dem Austausch der Liganden werden die Quantenpunktösungen bis zu deren weitere Verwendung dunkel bei 4 °C gelagert. Die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren erfolgt typischerweise im direkten Anschluss an den Austausch der Liganden (vgl. Abschnitt 2.2).

Der Austausch der TOPO-Liganden zu Mercaptopropionsäure (MPA), einer der am häufigsten in der Literatur verwendete polaren Liganden, erfolgt im Wesentlichen auf der Basis des von Amirav *et al.* veröffentlichten Protokolls ^[41]. Eine entsprechende Menge der Quantenpunktstammlösung wird zuerst mit dem gleichen Volumen Methanol gefällt und bei 5300 rpm für 10 min zentrifugiert. Anschließend wird eine 70 mM MPA-Lösung in Methanol hergestellt und der pH-Wert dieser Lösung wird durch die Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid-Pentahydrat (TMAH) auf pH=11 eingestellt. Die vom Überstand getrennten Quantenpunkte werden in dieser Lösung dispergiert und für 2 h im Dunklen gelagert. Das zugegebene Volumen ist gleich dem zuvor eingesetzten Volumen an Quantenpunktstammlösung. Aufgrund des hohen pH-Wertes und der damit einhergehenden Deprotonierung der Thiolgruppe von MPA erfolgt im Laufe dieser 2 h die Selbstassemblierung der MPA-Liganden an die Quantenpunktoberfläche. Zur Abtrennung der überschüssigen MPA-Liganden und ausgetauschter TOPO-Liganden wird zu der Lösung ein Aceton:Toluol-Gemisch im Verhältnis 1:1 solange dazugegeben, bis eine Trübung der Lösung einsetzt. Anschließend wird die Lösung bei 6000 rpm für 10 min zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, die Quantenpunkte unter Vakuum getrocknet und typischerweise in Methanol redispergiert.

Die Verkapselung der Quantenpunkte mit verzweigtem Polyethylenimin (PEI, MW 25.000) basiert auf dem von Nann *et al.* etablierten Protokoll ^[85]. Hierzu werden 20 mg

von Polyethylenimin in 2 ml Dichlormethan (DCM) gelöst. 200 µl der Quantenpunktstammlösung werden mit der gleichen Menge Methanol gefällt und 10 min bei 5300 rpm zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und die Quantenpunkte unter Vakuum getrocknet. Anschließend werden die Quantenpunkte in der zuvor hergestellten PEI-Lösung unter Rühren dispergiert. Nach etwa 30 min kann ein grüner Schimmer der Lösung wahrgenommen werden. Spätestens an diesem Punkt werden die Quantenpunkte durch die Zugabe von Cyclohexan gefällt und 10 min bei 6500 rpm zentrifugiert. Nach dem Trocknen der Quantenpunkte unter Vakuum werden diese in Methanol redispergiert.

Der Austausch der TOPO-Liganden gegen Sulfid (S^{2-}), als ein Beispiel für einen anorganischen Liganden erfolgt über einen Zweiphasen-Ansatz [86,87]. Typischerweise wird hierzu 1 ml einer Quantenpunktstammlösung in Toluol (200 µl Quantenpunktstammlösung und 800 µl Toluol) vorsichtig auf 1 ml einer Lösung aus 0,05 M Na_2S in Formamid (FA) geschichtet. Anschließend werden die beiden Phasen durch kräftiges Schütteln oder Rühren vermischt. Der Austausch der Liganden ist hierbei durch den Transfer der Quantenpunkte von der oberen Toluolphase in die untere FA-Phase gekennzeichnet und ist nach etwa 5 min beendet. Die obere klare Toluolphase wird vorsichtig abgetrennt und verworfen. Typischerweise ist dieser Transfer nicht quantitativ, wodurch ein Teil der Quantenpunkte an der Grenzfläche verbleiben und in keine der beiden Phasen löslich ist. Die FA-Phase wird zu der Abtrennung der ausgetauschten TOPO-Liganden noch zweimal mit Toluol gewaschen. Hierzu wird erneut 1 ml Toluol auf die FA-Phase getropft und die beiden Phasen durch kräftiges Schütteln miteinander vermischt. Nach der Trennung der beiden Phasen wird die Toluolphase abgetrennt und verworfen.

2.1.3 Herstellung dünner Quantenpunktschichten

Dünne Schichten aus Quantenpunkten werden in der vorliegenden Arbeit über das *Spin-Coating*-Verfahren hergestellt. Das *Spin-Coating*-Verfahren stellt hierbei neben Verfahren wie z.B. Langmuir-Blodgett [88,89] oder Elektrophorese [90], eines der einfachsten Verfahren dar, verschiedene Substrate mit einem dünnen Film aus Quantenpunkten zu beschichten.

Typischerweise werden im Rahmen dieser Arbeit Glassubstrate oder für sich anschließende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete Glassubstrate eingesetzt. Die Reinigung der Substrate erfolgt im ersten Schritt für 20 min im Ultraschallbad in Methanol. Anschließend werden die Substrate für 20 min im Ultraschallbad in 2 % wässrige Hellmanex-Lösung behandelt. Nach zweimaligen waschen der Substrate mit destilliertem Wasser (jeweils 20 min im Ultraschallbad) werden die Substrate getrocknet und bis zur weiteren Verwendung in einer *Glovebox* gelagert. Für eine ausreichend hohen optischen Dichte der Quantenpunktfilme wird die Konzentration der Stammlösungen verdoppelt. Dazu wird eine gewisse Menge der Stammlösung mit dem gleichen Volumen an Methanol gefällt und 10 min

bei 5300 rpm zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und die Quantenpunkte in der Hälfte des ursprünglich eingesetzten Volumens an Toluol dispergiert. Die Beschichtung der Substrate erfolgt mittels eines Spin-Coaters SCC-200 der Firma KLM an normaler Atmosphäre. Hierzu werden 100,0 µl der konzentrierten Quantenpunktstammlösung auf ein gereinigtes, 2,54x2,54 cm² großes Substrat gegeben und 60 s bei 600 rpm und 20 s bei 1500 rpm beschichtet. Die mit diesen Parametern hergestellten Quantenpunktfilme sind makroskopisch homogen und werden bis zur weiteren Verwendung unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Die sich teilweise anschließenden rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Ermittlung der Schichtdicke und Morphologie der Filme erfolgen mittels eines Zweistrahlgerätes HELIOS NanoLab G3 UC der Firma FEI.

2.1.4 Funktionalisierung von Quantenpunkten mit FeFe-H₂asen Modellsystemen

Im Folgenden werden die Protokolle zur Funktionalisierung der Quantenpunkte mit FeFe-H₂asen Modellsystemen als potenzielle Elektronenakzeptoren vorgestellt. Alle Arbeiten erfolgten in einer *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre. Weiterhin wurde darauf geachtet, dass alle Versuche weitestgehend unter Ausschluss von Licht ablaufen, um eine mögliche Degradation der FeFe-H₂ase Modellsysteme zu vermeiden. Die Funktionalisierung der Quantenpunkte mit den Modellsystemen wurde durch die Aufnahme von Absorptions-, Emissions- und IR-Spektren verfolgt, wie in den Abschnitten 2.2.1 bis 2.2.3 beschrieben. Abbildung 2.2 zeigt die in der vorliegenden Arbeit untersuchten FeFe-H₂ase-Modellsysteme **2** bis **9DTC** mit und ohne potenzielle Kopplungsgruppen.

FeFe-H₂asen Modellsysteme mit verschiedenen Kopplungsgruppen werden durch den Austausch der ursprünglichen Liganden und Adsorption an die Oberfläche angebunden.

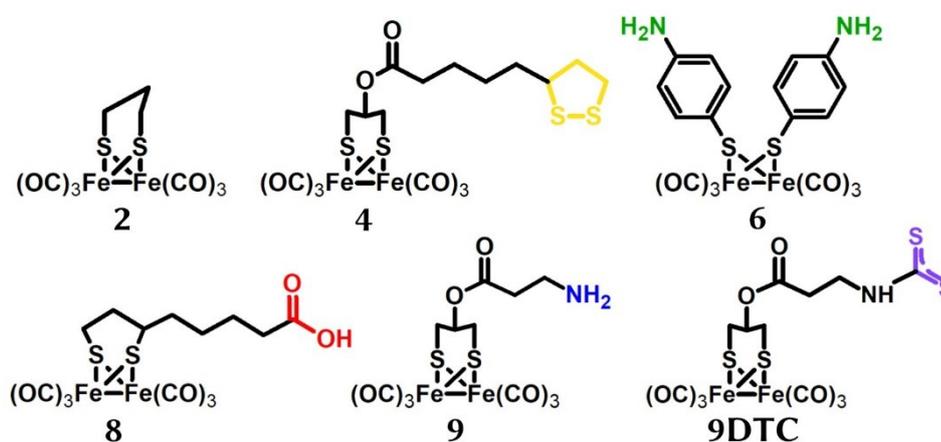


Abbildung 2.2: Übersicht über die Strukturen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten FeFe-H₂ase Modellsysteme **2** bis **9DTC**. Farblich markiert ist jeweils die potenzielle Kopplungsgruppe des Modellsystems. Die genauen Bezeichnungen können dem Anhang 5 entnommen werden.

Hierfür werden 125 μl einer Quantenpunktstammlösung in Toluol ($\sim 0,20$ mM) mit 1619 μl Toluol verdünnt. Unter Rühren werden 256 μl einer Stammlösung (4,3 mM) des jeweiligen Modellsystems in Toluol zu der verdünnten Quantenpunktlösung gegeben. Das Verhältnis der Anzahl des Modellsystems zur Anzahl der Quantenpunkte beträgt somit $\sim 40:1$. Anschließend wird die Lösung im Dunkeln gerührt. Nach drei Tagen werden die Quantenpunkte durch die Zugabe von 3 ml MeOH gefällt und bei 5300 rpm für 10 min zentrifugiert. Der rot-braune Überstand (Reste von nicht adsorbierten Modellsystem) wird verworfen und die Quantenpunkte in 1 ml Toluol dispergiert. 80 μl der Lösung werden in eine 1 cm Quarzglasküvette gegeben und mit 2920 μl Toluol verdünnt. Anschließend werden Absorptions- und Emissionsspektren von diesen Lösungen aufgenommen. Weiterhin werden für die Aufnahme von ATR-FTIR-Spektren 30 μl der jeweiligen Lösung auf ein CaF_2 -Plättchen getropft und getrocknet. Für den zweiten Reinigungsschritt (erneutes Fällern mit MeOH und redispersieren in Toluol) wird analog zum Ersten Verfahren mit dem Unterschied, dass die gefällten Quantenpunkte in 890 μl Toluol redispersiert werden, um die zuvor abgenommene Menge von insgesamt 110 μl zu kompensieren. Anschließend erfolgt auch von diesen Lösungen die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren.

Die Umsetzung der NH_2 -Gruppen der Modellsysteme **6** und **9** mit CS_2 zu Dithiocarbamat-Gruppen (DTC) in Anwesenheit einer Base, erfolgt mit Modifikationen auf Basis von Protokollen aus der Literatur ^[91-93]. Die Umsetzung der NH_2 - zu DTC-Gruppen kann dabei im Absorptionsspektrum durch den Aufbau von zwei Banden bei ~ 260 und ~ 290 nm verfolgt werden ^[91]. Verschiedene Verhältnisse zwischen dem Modellsystem, der Base und CS_2 , sowie die Art der Base selbst wurden getestet. Dabei zeigte sich das im Folgenden beschriebene Protokoll am effektivsten bezüglich des Aufbaus der beiden DTC-Banden im Absorptionsspektrum. Typischerweise werden hierzu 256 μl einer Stammlösung (4,3 mM in MeOH) des jeweiligen Modellsystems mit 1698 μl MeOH verdünnt. Anschließend erfolgt unter Rühren die Zugabe von 31 μl einer Triethylamin (ET_3N) Stammlösung (0,43 M in MeOH). Im direkten Anschluss werden 15 μl einer CS_2 Stammlösung (0,43 M in MeOH) zu der Mischung gegeben. Das Gesamtvolumen beträgt somit 2 ml und das Verhältnis zwischen Modellsystem, ET_3N und CS_2 beträgt 1:6:12. Von der Lösung werden nach verschiedenen Reaktionszeiten 80 μl abgenommen und mit 2920 μl MeOH in einer 1 cm Quarzglasküvette verdünnt und ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

Für die Umsetzung von Anilin zu Phenylthiocarbamat (PTDC) als Referenzsubstanz wurde die Methode von La Croix *et al.* adaptiert ^[94]. Dazu werden 45,7 μl Anilin (0,5 mmol) in 1,5 ml MeOH gelöst. Anschließend werden 0,55 ml NH_4OH (30 %), gefolgt von 0,36 ml CS_2 zu der Lösung hinzugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird unter einen Strom von Stickstoff abgetrennt. Das resultierende weiße Pulver wird anschließend noch zweimal mit Hexan gewaschen und unter einem Strom von

Stickstoff getrocknet. Für die Umsetzung des Modellsystems **6** wurde analog verfahren mit dem Unterschied, dass 10 mg (0,019 mmol) des Modellsystems eingesetzt wurden.

Die Funktionalisierung von Quantenpunkten mit den DTC-modifizierten Modellkomplex **9DTC** erfolgt *in situ* auf Basis des bereits beschriebenen und optimierten Protokolls. Hierbei werden 125 μl einer Quantenpunktstammlösung ($\sim 0,20$ mM in Toluol) mit 1573 μl Toluol verdünnt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 256 μl des jeweiligen Modellsystems (4,3 mM in Toluol) hinzugegeben. Demzufolge ergibt sich ein Verhältnis zwischen Modellsystem und Quantenpunkten von $\sim 40:1$. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit von **9** in Toluol im Vergleich zu MeOH wird die Stammlösung für mindestens zwei Tage im Dunkeln unter Rühren gelöst, bevor diese verwendet wird. Zu der Lösung aus Modellsystem und Quantenpunkte werden erst 31 μl ET_3N (0,43 M in Toluol) und anschließend 15 μl CS_2 (0,43 M in Toluol) hinzugegeben. Nach verschiedenen Reaktionszeiten (typischerweise 12 h) wird die Reaktion durch die Zugabe von 3 ml MeOH und der damit einhergehenden Fällung der Quantenpunkte unterbrochen. Die Lösung wird zur Abtrennung der funktionalisierten Quantenpunkte für 10 min bei 5300 rpm zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und die mit dem Modellsystem funktionalisierten Quantenpunkte werden in 1 ml Toluol redispergiert. Dieser Reinigungsprozess wird bis zu zweimal wiederholt, wobei nach jedem Reinigungsschritt ein Absorptions- und Emissionsspektrum der Lösung (80 μl verdünnt mit 2920 μl Toluol) aufgenommen wurde.

Zur Funktionalisierung der Quantenpunktschichten mit den Modellsystemen **8** und **9** werden die Filme (Herstellung siehe Abschnitt 2.1.3) in eine 2 mM Lösung des jeweiligen Modellsystems in MeOH getaucht (~ 5 ml). Nach Ablauf verschiedener Funktionalisierungszeiten werden die Schichten vorsichtig aus der Lösung entfernt, mit MeOH gewaschen und anschließend getrocknet. Aufgrund der vergleichsweise schlechten Löslichkeit von **8** in MeOH wird die Lösung für mindestens zwei Tage gerührt. Kurz vor dem Versuch wird die trübe Lösung mit einem Spritzenfilter (0,2 μm) gefiltert, wodurch eine klare rot-orange Lösung erhalten wird. Für die Funktionalisierung der Schichten mit **9DTC** werden zu 3 ml einer 2 mM Lösung von **9** in MeOH, 90 μl einer ET_3N - und 45 μl einer CS_2 -Stammlösung (jeweils 0,8 M in MeOH) gegeben. Die Quantenpunktschicht wird anschließend in diese Lösung getaucht und nach Ablauf der Reaktionszeit aus der Lösung entfernt, mit MeOH gewaschen und getrocknet. Nachfolgend werden von den Schichten Absorptions-, Emissions- und ATR-FTIR-Spektren aufgenommen.

Für die photochemisch induzierte Funktionalisierung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **4**, werden 125 μl einer Quantenpunktstammlösung ($\sim 0,20$ mM in Toluol) mit 1410 μl Toluol verdünnt. Zu dieser Lösung werden 465 μl einer 0,43 mM Stammlösung von **4** in Toluol hinzugegeben. Das Verhältnis zwischen Quantenpunkt und **4** beträgt somit $\sim 1:50$. Anschließend wird die Lösung mit einer Thorlabs *light-emitting dio-*

des (LED) mit $\lambda_{\max}=365$ nm und $P=1150$ mW⁸ für 1 h bestrahlt. Vor und nach der Bestrahlung, werden von der Lösung Absorptions-, Emissions- und ATR-FTIR-Spektren (aufgetropft auf CaF₂-Plättchen) aufgenommen.

⁸ Entspricht den Herstellerangaben der Ausgangsleistung. Leistung auf die Probe beträgt ~3,5 mW.

2.2 Spektroskopie

2.2.1 UV/Vis Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie erfolgt mittels eines Zweistrahlenspektrometers V-780 der Firma Jasco. Die Absorbanz A einer Substanz bei der Wellenlänge λ folgt dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* und vergleicht bei Vernachlässigung von Reflexion und Streuung die eingestrahlte Strahlungsleistung des Lichts P_λ^0 mit der transmittierten Strahlungsleistung des Lichts P_λ (Gl. 1) [95].

$$A(\lambda) = \lg\left(\frac{P_\lambda^0}{P_\lambda}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 1}$$

Die Absorbanz ist dabei von der Konzentration c in M und dem molaren Extinktionskoeffizient in $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei der Wellenlänge λ in nm und der Pfadlänge der Küvette d in cm abhängig (typischerweise wurden in der vorliegenden Arbeit Quarzküvetten mit $d=1$ cm verwendet). Die Verwendung eines Zweistrahlenspektrometers ermöglicht es, die Beiträge zu der Absorbanz der Küvette sowie des verwendeten Lösungsmittels bereits während der Messung zu berücksichtigen, indem eine mit Lösungsmittel befüllte Küvette gleichzeitig zur Probenküvette gemessen wird.

Der Durchmesser der hergestellten CdSe Quantenpunkte und der Extinktionskoeffizient, sind wichtige Parameter, um die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Funktionalisierungsversuche mit FeFe-H₂ase Modellsystemen zu evaluieren. Peng *et al.* entwickelte eine empirische Gleichung, die es ermöglicht, auf Basis von einfachen Absorptionsspektren den Durchmesser der Quantenpunkte zu bestimmen (Gl. 2), wodurch weitestgehend auf vergleichsweise aufwendige TEM-Untersuchungen verzichtet werden kann [96].

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + 41,57 \quad \text{Gl. 2}$$

In Gl. 2 entspricht D dem Durchmesser der Quantenpunkte in nm und λ der Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums in nm. Mit dem Durchmesser der Quantenpunkte kann weiterhin der Extinktionskoeffizient am ersten Absorptionsmaximum ε über Gl. 3 berechnet werden [96].

$$\varepsilon = 5857 \cdot D^{2,65} \quad \text{Gl. 3}$$

Auf Basis des ermittelten Extinktionskoeffizient kann die Konzentration der Quantenpunkte abgeschätzt werden. Insbesondere die Konzentration der Quantenpunkte ist von besonderer Bedeutung zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Quantenpunkten und den Modellsystemen in den Löschesperimenten und Funktionalisierungs-

versuchen. Um Aussagen über den Erfolg und Grad der Funktionalisierung der Quantenpunkte mit FeFe-H₂ase Modellsystemen zu treffen, werden die Absorptionsspektren nach der Funktionalisierung hinsichtlich spektroskopischer Signaturen der Modellsysteme untersucht.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Funktionalisierungsexperimente infolge von teilweise auftretender kolloidaler Instabilität mit verschiedenen FeFe-H₂asen Modellsystemen und aufgrund des im Vergleich zu den Quantenpunkten niedrigen Extinktionskoeffizient der Modellsysteme erfolgt die Evaluierung der Funktionalisierung auf der Basis von normalisierten Differenzspektren. Hierzu werden alle aufgenommenen Absorptionsspektren auf das erste Absorptionsmaximum normalisiert. Anschließend wird das normalisierte Absorptionsspektrum der Quantenpunkte ohne Funktionalisierung von den Absorptionsspektren mit den Modellsystemen funktionalisierten Quantenpunkten abgezogen. Das sich so ergebende normalisierte Differenzspektrum liefert auch bei geringfügigen Unterschieden eine qualitative Aussage über den Grad der Funktionalisierung.

Die Messungen der Absorptionsspektren der mit Quantenpunkten beschichteten Glassubstrate erfolgen ebenfalls mit dem zuvor erwähnten Spektrometer, mit dem Unterschied der Verwendung eines Filmhalters. Zur Korrektur der Beiträge des Substrates zum Absorptionsspektrum der Probe wird ein unbeschichtetes Glassubstrat im Referenzpfad des Spektrometers gleichzeitig zur Probe vermessen. Trotz dieser Korrektur zeigt sich ein ausgeprägter Versatz des Absorptionsspektrums der Quantenpunktschicht. Ursache hierfür ist das an der Schicht gestreute Licht (P_λ^S), welches nicht den Detektor erreicht und somit einen zusätzlichen Beitrag zur Abschwächung des transmittierten Lichtes liefert (Abbildung 2.3 A). Um das Absorptionsspektrum um diesen Beitrag zu korrigieren, wurde eine theoretische Streukurve in dem Wellenlängenbereich, in dem die Quantenpunkte nicht absorbieren (650 bis 800 nm für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm) an das Absorptionsspektrum mit Gl. 4 angepasst [97]. Mit λ der Wellenlänge in nm und dem Exponenten n mit Werten von -4 (Rayleigh Streuung für sphärische und kleine Partikel mit einem Durchmesser $D \ll \lambda$) bis -1 (für größere Partikel und/oder nicht sphärische Partikel). Der Faktor m dient der Anpassung der theoretischen Kurve an den Streuhintergrund im Absorptionsspektrum des Quantenpunktfilms.

$$P_\lambda^S = m \cdot \lambda^n \quad \text{Gl. 4}$$

Nach Anpassung der theoretischen Kurve an das Absorptionsspektrum erfolgt die Extrapolation auf den gesamten Messbereich. Die sich so ergebende theoretische Streukurve wird von dem gemessenen Absorptionsspektrum abgezogen und liefert das korrigierte Absorptionsspektrum der Quantenpunktschicht (Abbildung 2.3 B). Es sei angemerkt, dass diese Prozedur aufgrund der Extrapolation auf den gesamten Messbereich

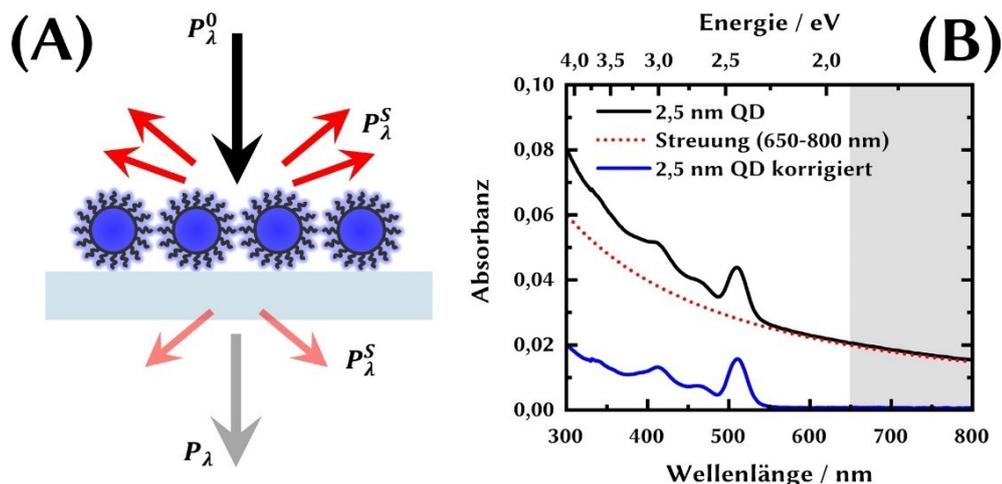


Abbildung 2.3: (A) Schematische Darstellung des Streuprozesses an einem Quantenpunktschicht. (B) UV/Vis Absorptionsspektrum eines Quantenpunktfilms vor und nach der Korrektur der Streubeiträge auf Basis von Gl. 4.

fehlerbehaftet ist. Da jedoch die Streuung aufgrund von Herstellungsungenauigkeiten nicht bei jeder Probe identisch ist, bieten die durch die beschriebene Prozedur erhaltenen Spektren eine gute Basis, um verschiedene Methoden zur Funktionalisierung der Quantenpunktfilme mit FeFe-H₂ase Modellsystemen miteinander vergleichen zu können.

Weiterhin wird die Absorptionsspektroskopie zu der Verfolgung der photochemisch induzierten Funktionalisierung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **4** eingesetzt. Die entsprechenden Bestrahlungsexperimente werden teilweise in einem modifizierten Einsatz für das bereits beschriebene Spektrometer durchgeführt. Dieser Einsatz ermöglicht es, die Probenküvette innerhalb des Spektrometers senkrecht zu dem Probestrahl zu bestrahlen. Als externe Strahlungsquelle kommt dabei eine Thorlabs LED ($\lambda_{max}=365$ nm, P=1150 mW) zum Einsatz.

2.2.2 Emissionsspektroskopie

Emissionsspektren von halbleitenden Nanostrukturen wie CdSe Quantenpunkten geben einen Hinweis darauf, ob das durch die Absorption eines Photons gebildete Exziton bei der Anwesenheit eines geeigneten Akzeptors für einen der beiden Ladungsträger strahlend rekombiniert oder ob zusätzliche Desaktivierungspfade existieren. Die Quantenausbeute der Emission Φ_{em} ist in diesem Zusammenhang ein wichtiger Parameter und ist als das Verhältnis der Anzahl an emittierten Photonen (N_{em}) zu der Anzahl an absorbierten Photonen (N_{abs}) definiert. Die Quantenausbeute gibt im Zusammenhang mit der Emissionslebensdauer τ Aufschluss über die radiative Rate k_r und allen nicht-radiativen Raten k_{nr} . Demzufolge ist der Anteil an strahlend-rekombinierenden Exziton und damit die Quantenausbeute über Gl. 5 definiert [98].

$$\Phi_{em} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \cdot \tau \quad \text{Gl. 5}$$

Des Weiteren geben Emissionsspektren Aufschluss über die Partikelgrößenverteilung der CdSe Quantenpunkte. Eine vergleichsweise breite Partikelgrößenverteilung äußert sich in Emissionsspektren aufgrund der größenabhängigen Bandlücke der Quantenpunkte durch eine breitere Emissionsbande.

Abbildung 2.4 A und B zeigt jeweils das Absorptions- und Emissionsspektren einer Probe von CdSe Quantenpunkten mit einer polydispersen Partikelgrößenverteilung. Der Durchmesser der Quantenpunkte berechnet sich unter Verwendung von Gl. 2 und dem ersten Absorptionsmaximum bei 586 nm zu 4,0 nm. Während im Absorptionsspektrum nur schwer Beiträge von verschiedenen Partikelgrößen erkennbar sind, zeigen sich im Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex}=400$ nm zwei sich deutlich unterscheidende Emissionsbanden bei 452 nm und 594 nm. Zusätzlich wird ersichtlich, dass insbesondere die intensivere der beiden Banden bei 594 nm von einer breiten Bande überlagert ist. Wird dahingegen die Probe bei $\lambda_{ex}=500$ nm angeregt, kann diese breite Bande in dem Emissionsspektrum nicht mehr beobachtet werden. Da Quantenpunkte mit einem kleineren Durchmesser typischerweise eine zusätzliche, zu der Bandkantenemission rotverschobene breite Fehlstellenemission aufweisen, ist davon auszugehen, dass bei $\lambda_{ex}=400$ nm der Probe Quantenpunkte mit mindestens zwei verschiedenen, jeweils normalverteilten Partikeldurchmessern angeregt werden und die breite Bande der Fehlstellenemission von Quantenpunkten mit einem Durchmesser <4 nm zuzuordnen ist [99]. Bei genauerer Betrachtung des Absorptionsspektrums wird eine weitere Bande bei 435 nm ersichtlich. Unter der Annahme, dass es sich hierbei um das erste

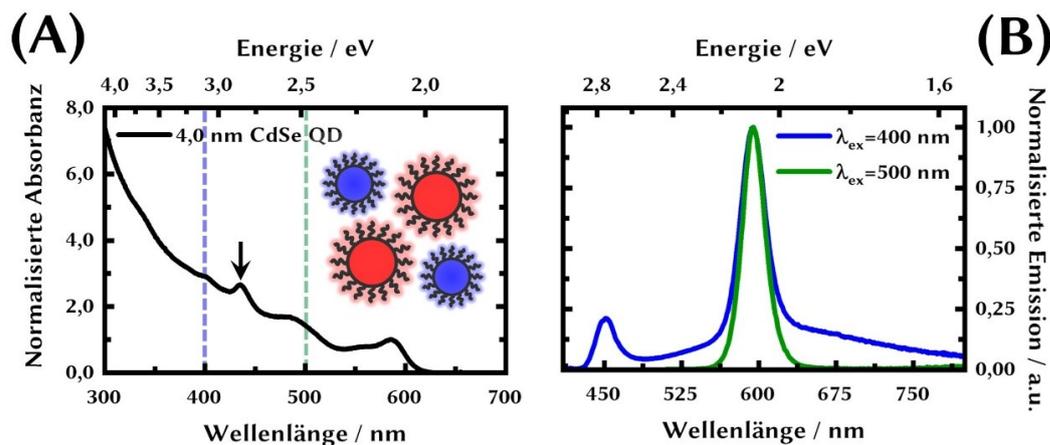


Abbildung 2.4: (A) Auf das erste Absorptionsmaximum (586 nm) normalisierte Absorptionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit einer polydispersen Partikelgrößenverteilung. Eingezeichnet sind die Anregungswellenlängen λ_{ex} bei 400 und 500 nm. (B) Emissionsspektren der polydispersen Probe bei $\lambda_{ex}=400$ und 500 nm. Es zeigen sich deutlich zwei verschiedene Banden, die Quantenpunkten mit zwei sich voneinander unterscheidenden mittleren Durchmessern entsprechen

Absorptionsmaximum von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von <4 nm handelt, berechnet sich über Gl. 2 der Durchmesser zu 1,8 nm. Demzufolge können die beiden Emissionsbanden bei 452 und 594 nm, jeweils einem Ensemble von Quantenpunkten mit einem mittleren Durchmesser von 1,8 und 4,0 nm zugeordnet werden, wobei die breite Emissionsbande der Fehlstellenemission der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 1,8 nm zugeordnet werden kann.

Über das Verhältnis der beiden Partikelgrößen in der Probe kann keine genaue Aussage getroffen werden. Auch wenn sich die Intensitäten der beiden Banden unterscheiden, muss hier ein weiterer Effekt berücksichtigt werden. Die beiden Ensembles von Quantenpunkten bilden aufgrund des Überlapp des Emissionsspektrums der kleineren Quantenpunkte (1,8 nm) mit dem Absorptionsspektrum der größeren Quantenpunkte (4,0 nm) ein Donor-Akzeptor System. Demzufolge muss ein möglicher resonanter Energietransfer (RET) berücksichtigt werden. Bei RET handelt es sich um einen, auf der Wechselwirkung von Dipolen basierenden strahlungslosen Energietransfer von einem Donor zu einem Akzeptor ^[100]. Für eine quantitative Aussage über den spektralen Überlapp des Emissionsspektrums des Donors $I_D(\lambda)$ (normiert auf das spektrale Integral) und des Absorptionsspektrums des Akzeptors $\varepsilon_A(\lambda)$, erfolgt die Berechnung des Überlappintegrals über den gesamten Wellenlängenbereich nach Gl. 6.

$$J = \int \varepsilon_A(\lambda) \cdot I_D(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \quad \text{Gl. 6}$$

Neben dem beschriebenen Überlapp der Spektren ist es weiterhin erforderlich, dass sich Donor und Akzeptor in unmittelbarer Nähe zueinander befinden. Der sogenannte Förster-Radius R_0 (in Gl. 7 in Å) beschreibt den Abstand zwischen Donor und Akzeptor, bei dem die Effizienz des Energietransferprozesses 0,5 beträgt (Gl. 7).

$$R_0 = 2,018 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\kappa^2 \cdot \Phi_{em,D} \cdot J}{n^4} \right)^{1/6} \quad \text{Gl. 7}$$

In Gl. 7 beschreibt κ^2 die relative Orientierung der Donor und Akzeptor Dipole zueinander (für frei rotierende Dipole ist $\kappa^2 = 2/3$), $\Phi_{em,D}$ die Quantenausbeute der Emission des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, J das in Gl. 6 definierte Überlappintegral und n den Brechungsindex des Lösungsmittels. Die Effizienz des RET-Prozesses berechnet sich über Gl. 8, mit R_0 dem Förster-Radius und r dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor.

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad \text{Gl. 8}$$

Die RET-Rate k_{ET} eines Donor-Akzeptor-Systems ist von der Emissionslebensdauer des Donors τ_0 , des Förster-Radius und dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor abhängig. Die Berechnung von k_{ET} erfolgt mithilfe von Gl. 9 ^[98].

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad \text{Gl. 9}$$

Demzufolge handelt es sich bei dem in Abbildung 2.4 beobachteten Verhalten um einen potenziellen RET-Prozess, wodurch die Intensität der Donoremission der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 1,8 nm teilweise gelöscht wird und die Akzeptoremission der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 4,0 nm zunimmt. Das Beispiel in Abbildung 2.4 und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen machen deutlich, dass Emissionsspektren in Kombination mit Absorptionsspektren der Quantenpunkte eine Vielzahl von Informationen über die Beschaffenheit der Probe (Größe, Partikelgrößenverteilung und Oberflächenchemie) enthalten und somit ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit darstellen.

Die Aufnahme der Emissionsspektren erfolgt mittels eines FLS 980 Spektrometer der Firma Edinburgh Instruments. Verdünnte Quantenpunktösungen mit einer Absorbanz an der Anregungswellenlänge zwischen 0,05 und 0,1 werden in einer typischen 90°-Geometrie vermessen. Im Vergleich dazu erfolgt die Aufnahme von Emissionsspektren der Quantenpunktschichten in einer *front-face*-Geometrie. Neben der eigentlichen Messung der Probe wird nach jedem Experiment das Emissionsspektrum des Lösungsmittels bzw. des Substrates aufgenommen, um mögliche Beiträge des Lösungsmittels bzw. des Substrates im Emissionsspektrum der Probe zu korrigieren. Generell erfolgte die Probenvorbereitung innerhalb einer *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre.

Die Bestimmung der absoluten Quantenausbeute von CdSe Quantenpunkten mit verschiedenen Durchmessern erfolgt mittels einer Ulbricht-Kugel der Firma Edinburgh Instruments. Dabei wird die Emission der Probe und des verwendeten Lösungsmittels unter identischen Bedingungen innerhalb der Ulbricht-Kugel gemessen [101]. Neben dieser Methode zur Bestimmung der Quantenausbeute von CdSe Quantenpunkten mit TOPO-Liganden wurde auch die relative Methode zur Bestimmung der Quantenausbeute von mit verschiedenen Liganden modifizierten Quantenpunkten angewendet. Hierbei wird die Quantenausbeute der Probe mit der Quantenausbeute einer Referenzsubstanz (gemessen unter den identischen experimentellen Bedingungen) verglichen. Als Referenzsubstanz kamen hierbei CdSe Quantenpunkte mit TOPO-Liganden zum Einsatz (D=2,5 nm), dessen Quantenausbeute zuvor durch die absolute Methode bestimmt wurde ($\Phi_{em,ref}=0,11$). Über Gl. 10 berechnet sich die Quantenausbeute der Probe, mit I dem spektral integrierten Emissionssignal, A der Absorbanz an der Anregungswellenlänge (typischerweise $\lambda_{ex}=400$ nm), n dem Brechungsindex des Lösungsmittels. Der Index *ref* steht hierbei für die Werte der Referenzsubstanz [98,102,103].

$$\Phi_{em} = \Phi_{em,ref} \cdot \frac{I}{I_{ref}} \cdot \frac{A_{ref}}{A} \cdot \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad \text{Gl. 10}$$

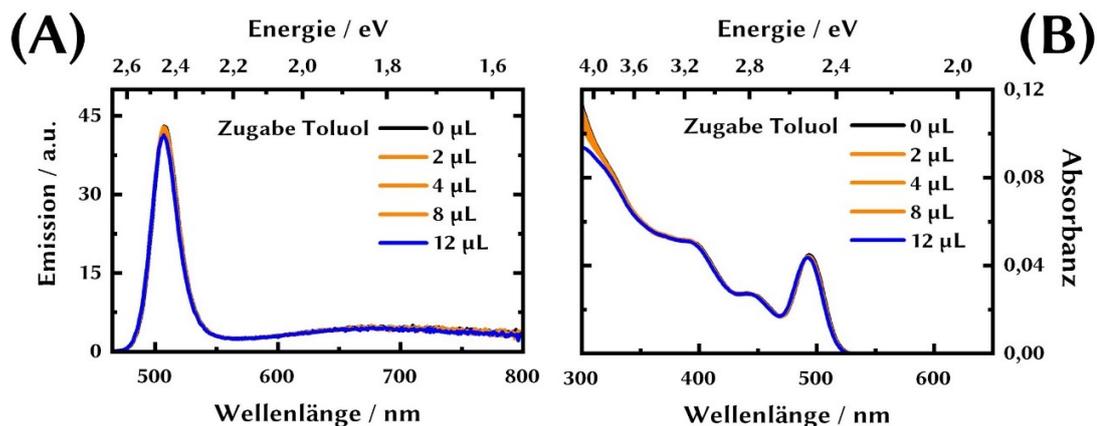


Abbildung 2.5: (A) Emissions- ($\lambda_{ex}=400$ nm) und (B) Absorptionsspektrum von D=2,3 nm CdSe Quantenpunkten nach Zugabe verschiedener Volumina Toluol. Es wird deutlich, dass die Zugabe von entsprechenden Mengen Lösungsmitteln die Intensität der Emission nur geringfügig beeinflusst.

Die Löschexperimente in Abschnitt 3, zum Nachweis der Wechselwirkung von CdSe Quantenpunkten mit FeFe-H₂asen Modellsystemen wurden teilweise als Titrationsexperiment durchgeführt. In einem solchen Experiment erfolgt die Zugabe des Modellsystems in äquimolaren Mengen kontinuierlich in 1 µl Schritten zu einer verdünnten Quantenpunktlösung mit einer Absorbance von <0,1. Um einen möglichen Verdünnungseffekt durch die Zugabe auszuschließen, wurde die Entwicklung der Emission der Quantenpunkte nach Zugabe verschiedener Mengen des Lösungsmittels beobachtet. Dabei zeigte sich eine nur sehr geringe Abnahme der Emissionsintensität durch das zugegebene Lösungsmittel. Demzufolge kann die Abnahme der Emission während des Titrationsexperimentes durch einen Verdünnungseffekt ausgeschlossen werden (Abbildung 2.5).

Um mögliche Pipettierfehler zu berücksichtigen, wird nach jeder Zugabe des Modellsystems und vor der Messung des Emissionsspektrums ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Durch die Subtraktion des Absorptionsspektrums der Quantenpunkte ohne Modellsystem von dem Absorptionsspektrum der Quantenpunkte mit Modellsystem wird das Absorptionsspektrum des Modellsystems erhalten. Auf Basis von Gl. 1 und des Extinktionskoeffizient des jeweiligen Modellsystems kann somit die wahre Konzentration des Modellsystems in der Küvette ermittelt werden.

Durch die Zugabe der FeFe-H₂ase Modellsysteme zu der Quantenpunktlösung kommt es im Laufe des Titrationsexperiments infolge der Superposition der beiden Spektren zu einer geringen Zunahme der Absorbance bei der Anregungs- und der Emissionswellenlänge. Um den Einfluss dieser als primären und sekundären Filtereffekt bezeichneten Fehlerquellen zu berücksichtigen, wurden alle Emissionsspektren gemäß Gl. 11 korrigiert [98,104].

$$I_{corr} = I_{obs} \cdot 10^{\left(\frac{A_{ex}+A_{em}}{2}\right)} \quad \text{Gl. 11}$$

Mit I_{obs} der beobachteten Emissionsintensität, A_{ex} der Absorbanz bei der Anregungswellenlänge und A_{em} der Absorbanz bei der Emissionswellenlänge.

Teilweise wird in der vorliegenden Arbeit die Emissionsintensität gegen die Energie und nicht gegen die Wellenlänge aufgetragen. Aufgrund der inversen Beziehung zwischen Energie und Wellenlänge muss die Emissionsintensität auf Basis von Gl. 12 korrigiert werden. Durch diese Korrektur sind die spektralen Integrale auf der Wellenlängen- und Energieskala identisch ^[105].

$$I(E) = I(\lambda) \cdot \frac{hc}{E^2} \quad \text{Gl. 12}$$

2.2.3 FTIR-Spektroskopie

Bei der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) handelt es sich um eine spektroskopische Methode, bei der durch IR-Strahlung Schwingungen von Molekülen angeregt werden. Gehen diese Schwingungen mit einer periodischen Veränderung des Dipolmomentes einher, werden diese Schwingungen als IR-aktiv bezeichnet. Diese Schwingungen sind molekulspezifisch und können zur Charakterisierung des Moleküls genutzt werden ^[106]. CdSe Quantenpunkte können als Hybridmaterialien aus einem anorganischen Kern und einer organischen Hülle aus Liganden angesehen werden. Die FTIR-Spektroskopie eignet sich somit hervorragend dazu, um Veränderungen der chemischen Natur der Ligandenhülle zu untersuchen. Zum Einsatz kommt hierbei ein Tensor 27 Spektrometer der Firma Bruker. Die Messungen erfolgen nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (*attenuated total reflection*, ATR) mit einer PLATINUM ATR Einheit der Firma Bruker.

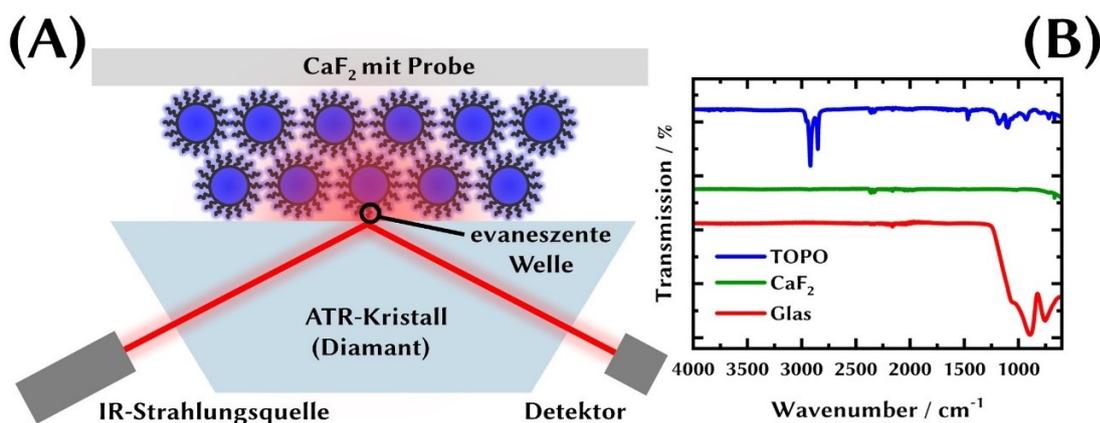


Abbildung 2.6: (A) Schematische Darstellung des Messprinzips der ATR-FTIR-Spektroskopie mit der sich in die Probe ausbreitenden evaneszenten Welle. (B) Beispiel eines ATR-FTIR-Spektrums von CdSe Quantenpunkten mit TOPO-Liganden im Vergleich zu einem Spektrum von CaF₂ als Trägermaterial und Glas als Substratmaterial der Quantenpunktfilme.

Das Prinzip der ATR-FTIR-Spektroskopie kann der Abbildung 2.6 A entnommen werden. Dabei wird Strahlung einer IR-Quelle in einem Diamantkristall geleitet. Aufgrund des hohen Brechungsindex des Kristalls im Vergleich zur Probe kommt es an der Grenzfläche zwischen Diamantkristall und Probe zu einer Totalreflexion der IR-Strahlung. Auch wenn der IR-Strahl sich nicht direkt in der Probe ausbreitet, so kann die sich an der Grenzfläche bildende evaneszente Welle mit der Probe in Wechselwirkung treten. Die Eindringtiefe beträgt dabei typischerweise mehrere Mikrometer, wodurch sich die ATR-FTIR-Spektroskopie für geringe Probemengen bzw. dünne Schichten besonders eignet. In Analogie zu Transmissionsexperimenten wird anschließend die Intensität des Lichts vor und nach der Reflexion an der Grenzfläche miteinander verglichen und in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenzahl dargestellt ^[107].

In der vorliegenden Arbeit kommt die ATR-FTIR-Spektroskopie zum Nachweis der vergleichsweise intensiven CO-Banden der FeFe-H₂asen Modellsysteme nach der Funktionalisierung der Quantenpunkte zum Einsatz ^[108]. Die Präsenz von Carbonylbanden im Spektrum wird neben Absorptions- und Emissionsspektren als weiterer Hinweis für eine erfolgreiche Funktionalisierung aufgefasst. Weiterhin wurde die Degradation der Modellsysteme infolge der Bestrahlung mittels ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht.

Typischerweise wird in der vorliegenden Arbeit die Probe innerhalb einer *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre auf ein einkristallines CaF₂-Plättchen der Firma CrysTec solange getropft, bis ein ausreichend dicker Film entsteht. Aufgrund der hohen Transparenz von CaF₂ für IR-Strahlung können IR-Spektren ohne Beiträge des Trägermaterials aufgenommen werden ^[109]. Im Vergleich dazu zeigt Glas aufgrund der Si-O-Si-Schwingungen Banden im Bereich zwischen 1250 und 600 cm⁻¹ (Abbildung 2.6 B) ^[110]. Diese Banden überlagern jedoch nicht die CO-Banden der FeFe-H₂ase Modellsysteme (2100-1900 cm⁻¹), wodurch Glas aufgrund der einfacheren Handhabung als Substratmaterial für die Quantenpunktfilme verwendet wird. Vor jeder eigentlichen Probenmessung erfolgt eine Hintergrundkorrektur durch Aufnahme eines Spektrums gegen Luft. Anschließend wird von dem getrockneten Film das IR-Spektrum im Bereich zwischen 600 und 4000 cm⁻¹ aufgenommen. Aufgrund der Inhomogenität des aufgetropften Films wurden von jeder präparierten Probe, Spektren an verschiedenen Punkten des CaF₂-Plättchens aufgenommen. Das Spektrum mit der höchsten Intensität z.B. der CO-Banden wurde anschließend für die weitere Auswertung und Interpretation herangezogen. Für Quantenpunktfilme auf Glassubstraten wurde analog verfahren.

2.2.4 Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie

Die Emissionslebensdauern von CdSe Quantenpunkten geben Aufschluss darüber, wie langlebig das durch die Absorption eines Photons generierte Exziton durchschnittlich ist, bevor es strahlend rekombiniert. In der vorliegenden Arbeit wurde die Abhän-

gigkeit der Emissionslebensdauer von der zugegebenen Menge eines FeFe-H₂ase Modellsystems als potenziellen Elektronenakzeptor untersucht. Die Versuche dienen dabei hauptsächlich dazu, die in den Löschexperimenten unter Beobachtung der Emissionsintensität gefundenen Ergebnisse einem konkreten Löschmechanismus (dynamisch oder statisch) zuzuordnen.

Zur Aufnahme der spektral aufgelösten Emissionslebensdauer kam eine Hamamatsu HPDTA Streakkamera zum Einsatz. Der Aufbau des Experiments sowie ein typischer Datensatz von CdSe Quantenpunkten kann der Abbildung 2.7 A und B entnommen werden. Die Anregung der Probe erfolgt mittels eines frequenzverdoppelten Pulses (~ 390 nm) eines Ti:Sa Lasers (Tsunami, Newport Spectra-Physics GmbH), dessen Repetitionsrate auf 400 kHz durch einen *pulse selector* (model 3980, Newport Spectra-Physics GmbH) reduziert wird. Der Anregungspuls wird in der Probenküvette fokussiert und die Emission der Probe in einer 90°-Geometrie gesammelt und spektral mittels eines CHROMEX Spektrographen auf dem Detektor verteilt. Die eintreffenden Photonen erzeugen an einer Photokathode Photoelektronen, die durch ein sich zeitlich veränderliches elektrisches Feld (synchronisiert mit dem Zeitpunkt des einfallenden Lichtes) auf eine CCD-Kamera abgelenkt und beschleunigt werden. Mit dem beschriebenen Aufbau wird eine zeitliche Auflösung von ~ 1 ns erreicht. Die Aufnahme der *instrument response function* (IRF) erfolgt durch die Platzierung eines Glassubstrates an der Küvettenposition. Anschließend wird der Reflex des Pump-Pulses in den Detektionspfad geleitet. Typischerweise wird der Datensatz spektral integriert und das resultierende kinetische Profil mit der Software DecayFit ausgewertet [111]. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Anpassung der kinetischen Profile ausschließlich mit einer Summe aus $N=2$ exponentiellen Funktionen auf Basis von Gl. 13.

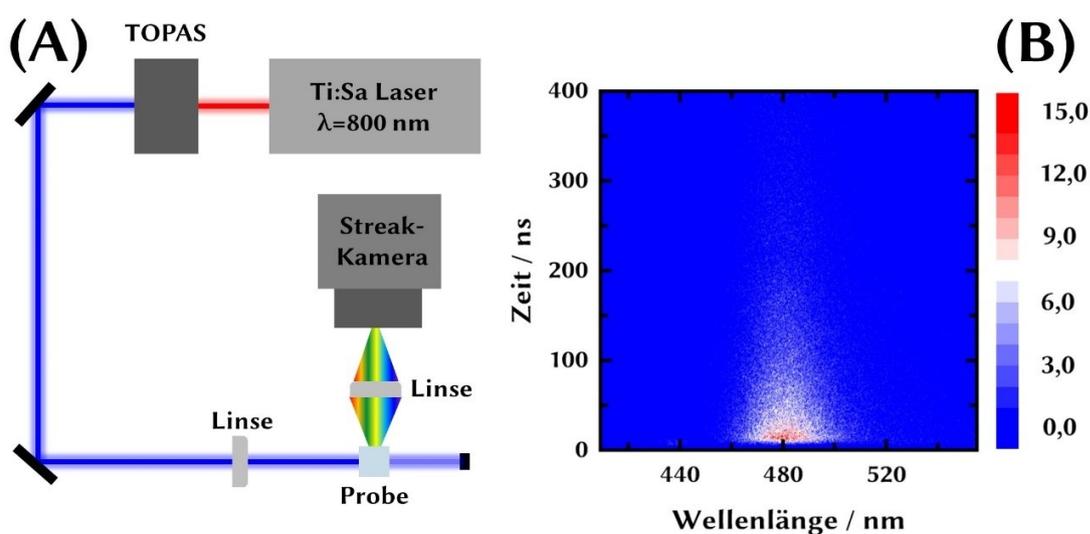


Abbildung 2.7: (A) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Emissionslebensdauern mit einer Streakkamera. (B) Zeitlicher Verlauf der Emissionsintensität von CdSe Quantenpunkten nach Anregung bei $\lambda_{\text{ex}}=390$ nm in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

$$I(t) = \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \text{Gl. 13}$$

Angegeben wird neben den beiden sich aus Gl. 13 ergebenden Lebenszeiten auch der gewichtete Mittelwert, welcher sich über Gl. 14 berechnet.

$$\tau_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^N A_i \tau_i}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad \text{Gl. 14}$$

Im Unterschied zu den beschriebenen Löschexperimenten unter Beobachtung der Emissionsintensität, welche als Titrationsexperiment durchgeführt wurden, erfolgt im Fall der Messung der Emissionslebensdauer die Zugabe des FeFe-H₂ase Modellsystems nicht kontinuierlich. Hierzu wurde eine Quantenpunktstammlösung mit einer Absorbanz <0,1 angesetzt und auf verschiedenen 1 cm Quarzküvetten verteilt. Anschließend erfolgt die Zugabe verschiedener Volumina (maximal 10 µl) einer Stammlösung des FeFe-H₂ase Modellsystems zu den Küvetten. Spätestens 2 h nach Herstellung der Proben erfolgte die Messung der Emissionslebensdauer.

2.2.5 Femtosekunden transiente Absorptionsspektroskopie

Für ein besseres Verständnis der Dynamiken des im Quantenpunkt erzeugten Exzitons, direkt nach der Anregung bei An- und Abwesenheit von FeFe-H₂asen Modellsystemen, kommt die transiente Absorptionsspektroskopie (TAS) zum Einsatz. Bei TAS handelt es sich um Pump-Probe-Experimente, die auf der Anregung der Probe mit fs-Pulsen und der Abfrage des angeregten Systems mit einem spektral breitbandigen Weißlichtkontinuum (Probe-Puls) basieren. Durch den zeitlichen Versatz zwischen Anregung und Abfrage des Systems können somit Informationen über die Dynamiken des angeregten gewonnen werden [112,113].

Im Folgenden wird kurz der Aufbau des TAS-Experiments erläutert (Abbildung 2.8). Ein Ti:Sa Laser (Legend-Elite, Coherent inc.) erzeugt Pulse mit einer mittleren Wellenlänge von ~790 nm, einer Pulsdauer von ~40 fs und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Nach Aufteilen der Fundamentalen in zwei separate Strahlen erfolgt mit dem intensiveren der beiden Strahlen die Erzeugung des Pump-Pulses. Dazu wird der Strahl in einen Bariumborat-Kristall (BBO) fokussiert, was zu der Erzeugung der zweiten Harmonischen bei ~390 nm führt. Der zweite Strahl der zuvor aufgeteilten Fundamentalen wird zu der Erzeugung eines Weißlichtkontinuums zwischen 400 und 700 nm in ein CaF₂-Plättchen fokussiert. Der Pump-Puls wird über eine optische Verzögerungsstrecke (maximal 2 ns) geleitet und anschließend in einer 1 mm Quarzglas-Küvette (Absorbanz bei $\lambda_{ex} \approx 0,2$, präpariert in einer *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre) fokussiert. Die Repetitionsrate des Pump-Pulses wird durch einen mechanischen *Chopper* auf 500 Hz reduziert. Das entspricht der Hälfte der Repetitionsrate der Fundamentalen, somit wird jeder

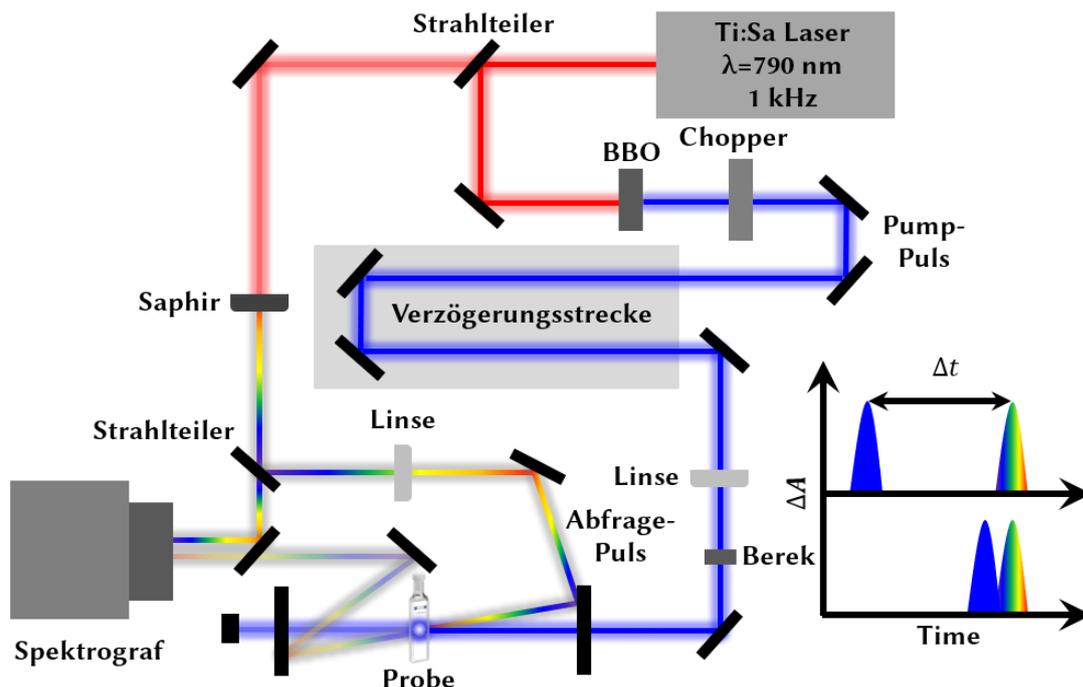


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Aufbaus des verwendeten TA-Experiments.

zweite Puls geblockt. Die Polarisation zwischen Pump- und Probe-Puls wird mittels eines Berek Kompensators im Pump-Pfad auf den *magic angle* von $54,7^\circ$ gesetzt. Weiterhin wird das erzeugte Weißlichtkontinuum in einen Probe- und Referenzstrahl aufgeteilt. Der Probe-Puls wird über einen konkaven Spiegel in der Probe fokussiert und mit dem Pump-Puls örtlich überlagert. Der Probe- und Referenz-Puls werden beide auf ein mit einem Dioden-Array ausgestatteten Spektrographen (Acton, Princeton Instruments) fokussiert und mit der Repetitionsrate des Lasers ausgelesen.

Wie bereits beschrieben wird jeder zweite Pump-Puls geblockt, wodurch der Probe-Puls auf die Probe einmal in einem gepumpten (P_p) und einmal in einem ungepumpten (P_0) Zustand trifft. Die sich daraus ergebende differentielle Absorption $\Delta A(\lambda, \Delta t)$ berechnet sich über Gl. 15 ^[114].

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = \log \left(\frac{P_{ref}(\lambda, \Delta t)}{P_p(\lambda, \Delta t)} \right) \left(\frac{P_{ref}(\lambda, \Delta t)}{P_0(\lambda, \Delta t)} \right) \quad \text{Gl. 15}$$

P_{ref} bezeichnet hierbei das Signal des Referenz-Pulses. Die differentielle Absorbanz $\Delta A(\lambda, \Delta t)$ kann dabei in Analogie zur stationären Absorptionsspektroskopie (vgl. Abschnitt 2.2.1) auf Basis des *Lambert-Beerschen-Gesetzes* bei der Anwesenheit mehrerer Spezies i interpretiert werden (Gl. 16). In einem TAS-Experiment wird dabei angenommen, dass die Konzentration der einzige zeitabhängige Parameter ist ^[113].

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = d \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i(\Delta t) \quad \text{Gl. 16}$$

Durch die Veränderung der optischen Verzögerungsstrecke wird zu jedem Zeitpunkt Δt ein Differenzspektrum aufgenommen. Ein vollständiger Scan über den gesamten Zeitbereich liefert somit einen dreidimensionalen Datensatz. Die Betrachtung der Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung (transiente Spektren) liefern spektrale Informationen über die transienten Spezies. Betrachtet man dagegen bei einer bestimmten Wellenlänge die zeitliche Entwicklung der differentiellen Absorbanz, können kinetische Informationen über die transienten Spezies gewonnen werden. Typischerweise erfolgt die Auswertung eines solchen Datensatzes auf Basis einer globalen Analyse, indem der Datensatz (Mittelwert aus bis zu zehn Scans über den gesamten Zeitbereich) mit einer Summe aus exponentiellen Funktionen der Form:

$$\Delta A(\lambda, \Delta t) = A_0(\lambda) + \sum_{i=1}^i A_i(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \text{Gl. 17}$$

angepasst wird. Entsprechend der Anzahl an benötigten Funktionen kann die Anzahl der ablaufenden Prozesse, charakterisiert durch die Lebenszeit τ angegeben werden. Die präexponentiellen Vorfaktoren $A_i(\lambda)$ geben die spektralen Änderungen während der Prozesse wieder und werden als *decay associated spectra* (DAS) bezeichnet. Ist ein Prozess länger als das maximal experimentell beobachtete Zeitfenster (1,8 ns in der vorliegenden Arbeit), wird dieser Prozess durch eine infinite Komponente $A_0(\lambda)$ beschrieben.

Das wichtigste Merkmal in einem TA-Spektrum von CdSe Quantenpunkten ist die sogenannte Grundzustandsbleichung des Exzitonenübergangs (*ground state bleach*, GSB). Dieses Merkmal resultiert aus der Besetzung des $1S_{(e)}$ Leitungsbandzustands mit Elektronen (Abbildung 2.9 Merkmal I) [115,116]. Da sich nach der Anregung mit dem

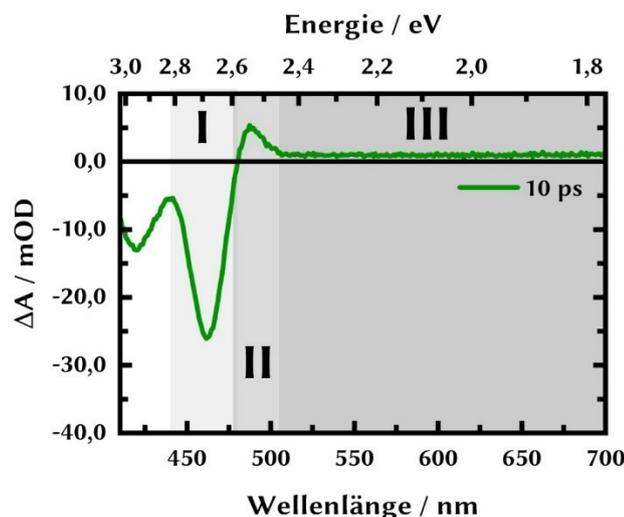


Abbildung 2.9: TA-Spektrum von CdSe Quantenpunkten bei einer Verzögerungszeit zwischen Pump- (~390 nm) und Probe-Puls (Weißlichtkontinuum) von 10 ps. Markiert sind die im Text beschriebenen Merkmale I bis III.

Pump-Puls weniger Quantenpunkte im Grundzustand befinden und ΔA sich aus der Differenz zwischen dem Absorptionsspektrum mit und ohne Pump-Puls ergibt, handelt es sich bei dem GSB-Signal um ein negatives Signal (Gl. 15). Aufgrund der Sensitivität des GSB-Signals der CdSe Quantenpunkte für Leitungsbandelektronen, liefert das Abklingen dieses Signals somit wichtige Informationen über mögliche Elektronentransferprozesse. Ein weiteres Merkmal im Vergleich zum GSB-Signal zu niedrigeren Energien verschobenes positives Signal wird als sogenannter Biexziton-Effekt bezeichnet. Dieses Merkmal resultiert aus der Wechselwirkung des durch den Pump-Puls erzeugten Exziton mit einem durch den Probe-Puls erzeugten Exziton. Aufgrund der Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls verursacht das durch den Pump-Puls erzeugte Exziton ein elektrisches Feld, was zu einer *Stark*-Verschiebung der Energieniveaus führt. Durch den Probe-Puls wird ein Elektron in den energetisch verschobenen Zustand angeregt und führt somit zu einem neuen positiven Merkmal im TA-Spektrum (Abbildung 2.9 Merkmal II) [116–119]. Aufgrund der schnelleren Abnahme des schwachen positiven Signals zwischen 500 und 700 nm bei der Anwesenheit eines Lochakzeptors wird dieses Signal in der Literatur oft den in Fehlstellen gefangenen Löchern zugeordnet (Abbildung 2.9 Merkmal III) [120,121].

3 Wechselwirkung von FeFe-H₂asen Modellsystemen mit CdSe Quantenpunkten

Die folgenden Abschnitte repräsentieren den Hauptteil der Arbeit und beschäftigen sich mit der Wechselwirkung von CdSe Quantenpunkten mit FeFe-H₂asen Modellsystemen als potenzielle Elektronenakzeptoren für die photokatalytische Protonenreduktion.

3.1 Optische Eigenschaften der eingesetzten CdSe Quantenpunkte

Die in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommenden CdSe Quantenpunkte liefern die Basis für komplexere Nanostrukturen, um verschiedene Wege der Ankopplung von molekularen Katalysatoren zu untersuchen. Die optischen Eigenschaften der eingesetzten CdSe Quantenpunkte wie die Absorptions- und Emissionseigenschaften werden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt. Diese Eigenschaften spielen eine wichtige

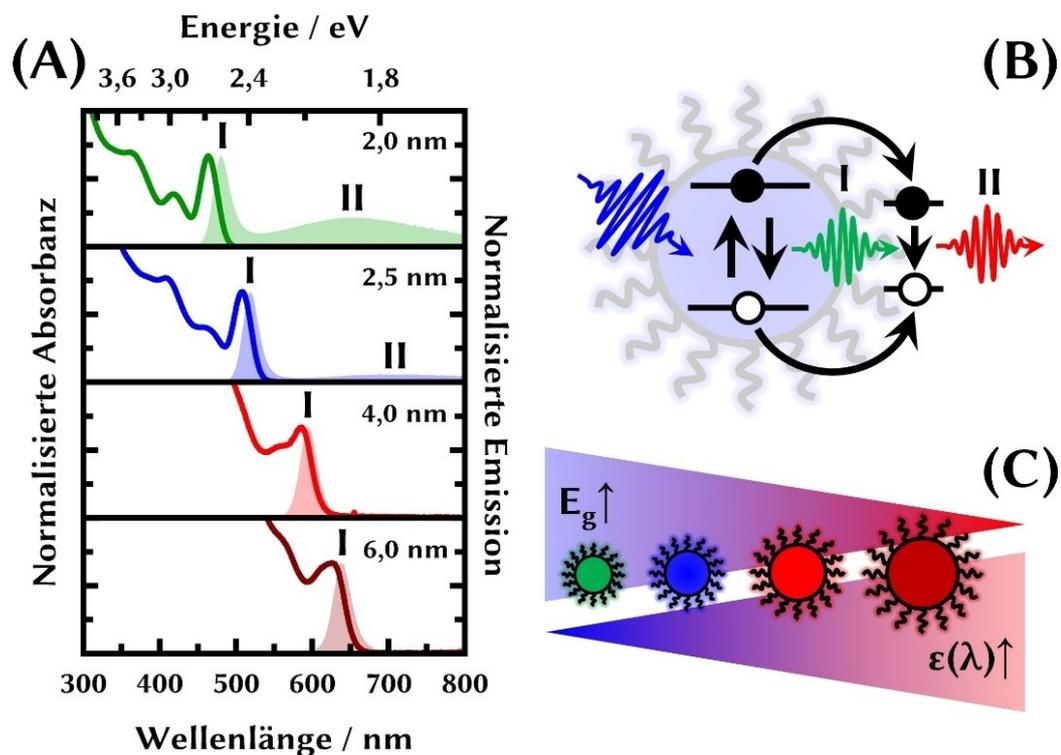


Abbildung 3.1: (A) Normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=400$ nm) der in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommenden CdSe Quantenpunkte in Toluol. I und II markieren jeweils die Maxima der Bandkanten- und Fehlstellenemission. (B) Schematische Darstellung des Ursprungs der Bandkanten- und Fehlstellenemission. (C) Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Bandlücke und des Extinktionskoeffizient der Quantenpunkte von dem Durchmesser.

Rolle in der Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen den Quantenpunkten und den hier zum Einsatz kommenden FeFe-H₂ase Modellsystemen.

Die mit TOPO-Liganden modifizierten CdSe Quantenpunkte wurden über das in Abschnitt 2.1.1 beschriebene *hot-injection*-Verfahren hergestellt. Durch die Variation der Haltezeit der Temperatur nach der Injektion des TOP:Se Precursors konnten in der vorliegenden Arbeit Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 bis 6,0 nm hergestellt werden. Aufgrund des Größenquantisierungseffekts kann eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Quantenpunkte vom Durchmesser beobachtet werden (Abbildung 3.1 A). Das erste Absorptionsmaximum verschiebt sich rot mit zunehmendem Durchmesser der Quantenpunkte von 464 nm auf 626 nm. Demzufolge nimmt auch die über einen Tauc-Plot (Abbildung A 1 im Anhang 1) ^[122] bestimmte Bandlückenenergie von 2,58 eV auf 1,91 eV ab. Der Extinktionskoeffizient am ersten Absorptionsmaximum steigt von $38,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm auf $706,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 6,0 nm (berechnet über Gl. 2).

Nach Anregung der Quantenpunkte bei $\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$ zeigt sich eine im Vergleich zum ersten Absorptionsmaximum leicht rot verschobene Emissionsbande. Diese als Bandkantenemission bezeichnete Bande resultiert aus der Rekombination von Leitungsbandelektronen mit im Valenzband lokalisierten Löchern (vgl. Abbildung 3.1 B). Die Stokes-Verschiebung ist dabei typischerweise klein und liegt für die hergestellten Quantenpunkte zwischen 30 (für D=4,0 und 6,0 nm) und 90 meV (für D=2,0 nm). Die Quantenausbeute sinkt mit zunehmendem Durchmesser der Quantenpunkte von 0,45 auf <0,01, was auf die Zunahme von strahlungslosen Desaktivierungspfaden wie der Transfer von Elektronen und Löchern in Fehlstellen oder Auger-Rekombinationen deutet ^[118,123]. Für

Tabelle 1: Übersicht über Absorptions- und Emissionsdaten von Quantenpunkten mit unterschiedlichem Durchmesser in Toluol. Dabei ist der molare Extinktionskoeffizient ϵ_{max} am ersten Absorptionsmaximum λ_{abs} , die Bandlücke E_g , sowie die Quantenausbeute Φ_{em} (Bandkanten- und Fehlstellenemission) und die Emissionswellenlänge λ_{em} der Bandkantenemission angegeben. Φ_{em} wurde im Fall der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm über die relative Methode gegen Rhodamin 6G ($\Phi_{\text{em}}=0,95$ in Ethanol^[105]) bestimmt. Φ_{em} für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 bis 6,0 nm erfolgte absolut mit einer Ulbricht-Kugel.

Durchmesser / nm	λ_{abs} / nm	ϵ_{max} / $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	E_g / eV	λ_{em} / nm	Φ_{em}
2,0	464	38,3	2,58	480	0,45
2,5	509	61,0	2,36	519	0,11
4,0	586	234,0	2,05	596	0,03
6,0	626	706,0	1,91	638	<0,01

Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm kann eine weitere im Vergleich zur Bandkantenemission breite und rotverschobene Bande beobachtet werden. Diese Bande resultiert aus der strahlenden Rekombination von in Fehlstellen gefangenen Elektronen und Löchern. Fehlstellen werden dabei meist auf nicht durch Liganden abgesättigte Bindungen an der Oberfläche zurückgeführt, wodurch zusätzliche Zustände innerhalb der Bandlücke ausgebildet werden (Abbildung 3.1 B) [124]. Tabelle 1 fasst noch einmal die wichtigsten optischen Eigenschaften der hergestellten CdSe Quantenpunkte zusammen.

Dass die Fehlstellenemission hauptsächlich bei kleineren Quantenpunkten beobachtet werden kann, liegt in dem im Vergleich zu größeren Quantenpunkten größeren Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis begründet [26]. Demnach steigt der Anteil von Atomen an der Oberfläche mit abnehmendem Durchmesser der Quantenpunkte. Bestätigt wird dieser Umstand im vorliegenden Fall durch den Vergleich der Emissionsspektren der

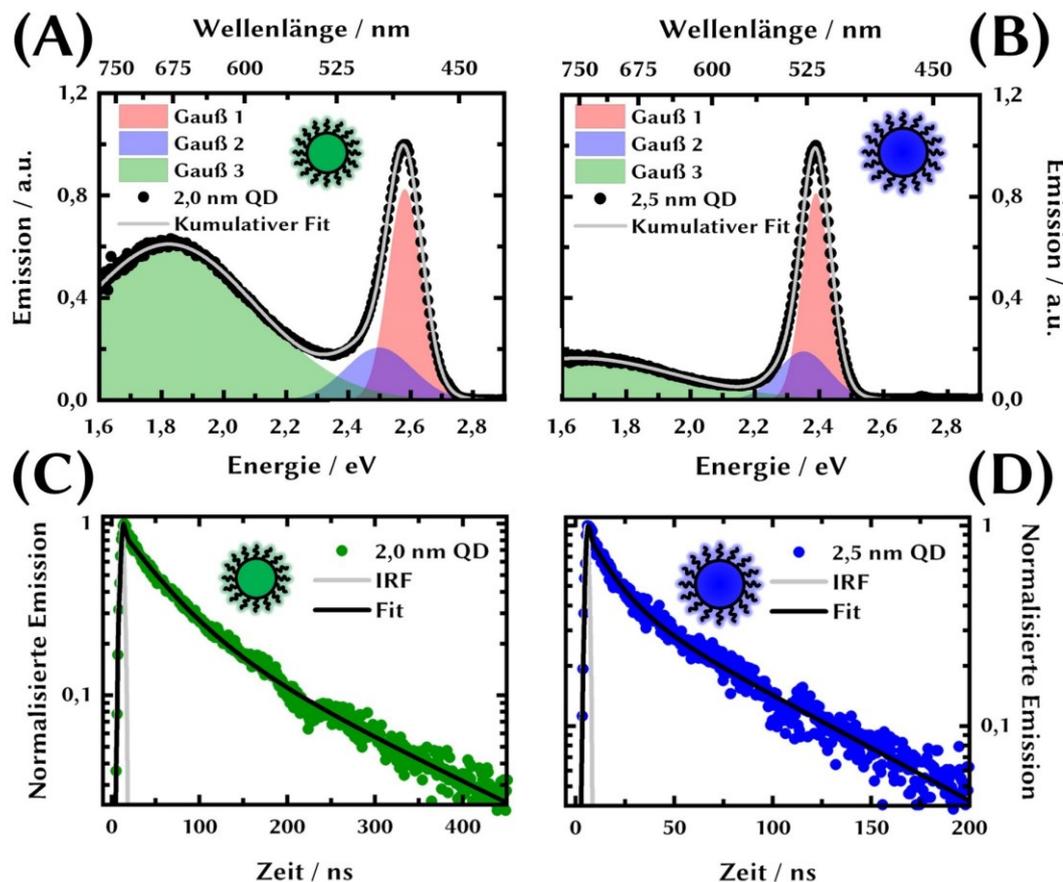


Abbildung 3.2: (A) und (B) zeigen die Emissionsspektren von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Die Anpassung der Emissionsspektren erfolgte durch die Entfaltung der Spektren in eine Summe aus Gaußfunktionen. (C) und (D) Emissionskinetiken der Bandkantenemission ($\lambda_{ex}=390$ nm), jeweils gemittelt über den Wellenlängenbereich von 410 bis 555 nm und von 436 bis 582 nm für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Die Anpassung der Daten erfolgte auf Basis einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen nach Gl. 14.

Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Durch die Entfaltung der Emissionsspektren in eine Summe aus Gaußfunktionen können die relativen Beiträge⁹ von Bandkanten (Gauß 1 in Abbildung 3.2) und Fehlstellenemission (Gauß 3 in Abbildung 3.2) bestimmt werden. Dabei sinkt der relative Beitrag der Fehlstellenemission zur Gesamtemission von 0,68 für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm auf 0,38 für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm. Gleichzeitig nimmt der relative Beitrag der Bandkantenemission von 0,21 auf 0,43 zu.

Neben den Komponenten, die die Bandkanten- und Fehlstellenemission beschreiben, musste zur vollständigen Beschreibung des Emissionsspektrums eine weitere Komponente (Gauß 2 in Abbildung 3.2) hinzugefügt werden. Der Ursprung dieser Komponente ist nicht eindeutig und liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Eine mögliche Ursache könnte jedoch auf die Anwesenheit von mindestens zwei Ensembles von Quantenpunkten mit nahezu identischem Durchmesser zurückgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in Fehlstellen, die im Unterschied zu der beobachteten breiten Emissionsbande energetisch näher an der Valenz- und Leitungsbandkante liegen (shallow trap states). Tabelle A 1 im Anhang 1 fasst noch einmal die Lage der durch die Entfaltung bestimmten Emissionsbanden sowie der Halbwertsbreite (*full width half maximum*, FWHM) dieser Banden zusammen.

Abbildung 3.2 C und D zeigen die Kinetiken der Bandkantenemission für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Die jeweils dargestellte Kinetik spiegelt den Mittelwert über den gesamten Wellenlängenbereich der jeweiligen Bandkantenemission dar. Die Anpassung der Kinetiken erfolgte auf Basis von Gl. 14 mit einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen. Die Lebenszeiten sowie die jeweiligen

Tabelle 2: Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung der Emissionskinetiken in Abbildung 3.2 mit einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen. Angegeben sind hierbei die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie deren relative Amplitude und der gewichtete Mittelwert τ_{avg} .

Durchmesser	τ_1 / ns	τ_2 / ns	τ_{avg} / ns
	A_1	$1-A_1$	
2,0 nm	49 (± 7)	175 (± 21)	89 (± 7)
	0,68 ($\pm 0,07$)	0,32 ($\pm 0,03$)	
2,5 nm	14 ($\pm 3,60$)	83 ($\pm 6,36$)	47 (± 3)
	0,52 ($\pm 0,05$)	0,48 ($\pm 0,05$)	

⁹ Bezieht sich auf das Verhältnis zwischen dem jeweiligen Integral des Gauß und dem Integral des kumulativen Fits.

Amplituden können der Tabelle 2 entnommen werden. Dass unabhängig von dem jeweiligen Durchmesser der Quantenpunkte die Kinetik der Bandkantenemission mit zwei Zeitkonstanten angepasst werden kann, deutet erneut auf die Anwesenheit von *shallow trap states*. Während die erste kürzere Zeitkonstante die strahlende Rekombination von Elektronen an der Leitungsbandkante mit Löchern an der Valenzbandkante repräsentiert, liegt der Ursprung der längeren Zeitkonstante laut verschiedenen Literaturberichten vermutlich in der erneuten thermischen Bevölkung der Leitungsbandkante mit zuvor in *shallow trap states* lokalisierten Elektronen ^[125–127].

3.2 Einfluss der Oberflächenliganden auf die optischen Eigenschaften von CdSe Quantenpunkten

Aufgrund der unpolaren und vergleichsweise langen aliphatischen Kette der TOPO-Liganden besitzen die hergestellten Quantenpunkte eine sehr gute Löslichkeit in unpolaren Medien, wie Toluol oder Hexan. Für photokatalytische Anwendungen wie auch in der vorliegenden Arbeit thematisiert, ist es jedoch nötig, die Quantenpunkte in eine wässrige Phase zu überführen. Um eine Aussage über den Einfluss der Liganden auf die optischen Eigenschaften der hergestellten Quantenpunkte zu treffen, wurden die TOPO-Liganden gegen MPA, PEI und S^{2-} ausgetauscht. Alle hierbei untersuchten Liganden ermöglichen die Überführung der Quantenpunkte in polare Lösungsmittel. Die TOPO-Liganden wurden entsprechend, den in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Protokollen ausgetauscht. Für den Austausch wurden Quantenpunkte mit einem Durchmesser von $\sim 2,5$ nm verwendet. Wie in Abschnitt 3.1 gezeigt, weisen diese Quantenpunkte zwei Emissionsbanden auf, wodurch der Einfluss der Liganden nicht nur auf die Bandkanten-, sondern auch auf die Fehlstellenemission untersucht werden kann.

Aus Abbildung 3.3 A wird ersichtlich, dass der Austausch der TOPO-Liganden zu MPA- und PEI-Liganden zu einer Blauverschiebung des ersten Absorptionsmaximums jeweils um 40 und 70 meV verursacht. Im Vergleich dazu ist der Einfluss von S^{2-} -Liganden auf das erste Absorptionsmaximum deutlich geringer ausgeprägt. Einen weitaus größeren Einfluss haben die verschiedenen Liganden auf das Emissionsspektrum der Quantenpunkte (Abbildung 3.3 B). Der Austausch gegen MPA- und S^{2-} -Liganden führt zu einer erheblichen Reduktion der Quantenausbeute auf $<0,01$. Dieser Effekt macht deutlich, dass strahlungslose Desaktivierungspfade beim Austausch gegen MPA- und S^{2-} -Liganden zunehmen. Insbesondere bei Thiolen konnte in der Literatur festgestellt werden, dass diese

Tabelle 3: Übersicht über die optischen Eigenschaften von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm, bei denen die TOPO-Liganden durch PEI-, MPA- und S^{2-} -Liganden ausgetauscht wurden. Aufgelistet sind hierbei die Lage des ersten Absorptionsmaximums λ_{abs} , die Lage der Bandkantenemission λ_{em} , die Verschiebung des ersten Absorptions- ΔE_{Abs} und der Bandkantenemission ΔE_{Em} im Vergleich zu TOPO-Liganden sowie die Quantenausbeute Φ_{em} der Gesamtemission.

Ligand	λ_{abs} / nm	λ_{em} / nm	ΔE_{Abs} (ΔE_{Em}) / meV	Φ_{em}
TOPO	506	517	- (-)	0,11
PEI	492	502	70 (70)	0,04
MPA	500	514	40 (20)	$<0,01$
S^{2-}	505	515	5 (9)	$<0,01$

Liganden zur Ausbildung von neuen Zuständen innerhalb der Bandlücke führen, in denen vor allem Löcher innerhalb von ~ 1 ps gefangen werden können [128–131].

Wird auch hier das Emissionsspektrum wie bereits in Abschnitt 3.1 gezeigt, in eine Summe aus Gaußfunktionen entfaltet, kann der relative Beitrag der Bandkanten und Fehlstellenemission ermittelt werden. Erneut mussten hierzu die Spektren für eine bessere Anpassung mit insgesamt drei Gaußfunktionen angepasst werden (Abbildung 3.3 C und Anhang 2). Bei der Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 3.3 D kann festgestellt werden, dass der relative Beitrag der Fehlstellenemission von 0,55 für TOPO-Liganden auf 0,85 und 0,71 für MPA- und S^{2-} -Liganden zunimmt. Im Vergleich dazu sinkt der relative Beitrag der Bandkantenemission von 0,33 für TOPO-Liganden auf 0,10 für MPA- und 0,19

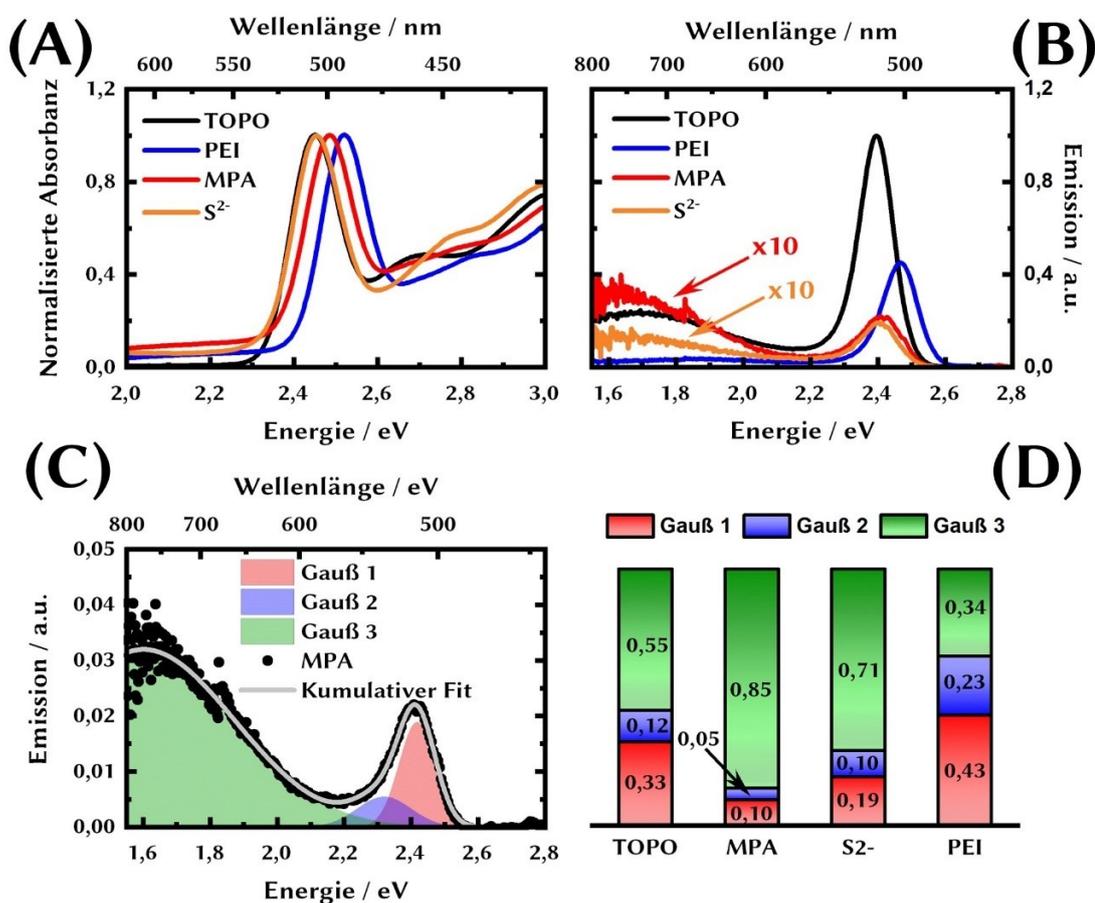


Abbildung 3.3: (A) Absorptions- und (B) Emissionsspektren von CdSe (D=2,5 nm) Quantenpunkten vor und nach dem Austausch der TOPO-Liganden (in Toluol) zu MPA-, PEI- (in Methanol) und S^{2-} Liganden (in Formamid). Die Emissionsspektren wurden auf das spektrale Integral der mit TOPO-Liganden modifizierten Quantenpunkte normalisiert. Das Emissionsspektrum der MPA und S^{2-} modifizierten Quantenpunkte ist für eine bessere Vergleichbarkeit zehnfach vergrößert dargestellt. (C) Anpassung des Emissionsspektrums von mit MPA-Liganden modifizierten Quantenpunkten durch die Entfaltung in drei Gaußfunktionen. Die Ergebnisse für TOPO-, PEI- und S^{2-} -Liganden können dem Anhang 2 entnommen werden. (D) Relative Beiträge der angepassten Gaußfunktionen zur Gesamtemission.

für S²⁻-Liganden. Die Ergebnisse machen deutlich, dass ein großer Teil der Gesamtemission der mit MPA- und S²⁻-Liganden modifizierten Quantenpunkte aus Fehlstellen stammt.

Werden die TOPO-Liganden durch PEI ausgetauscht, ist die Reduktion der Quantenausbeute im Vergleich zu MPA und S²⁻ weniger stark ausgeprägt und beträgt 0,04. Besonders interessant sind dabei die relativen Beiträge der Bandkanten- und Fehlstellenemission zur Gesamtemission. Hierbei zeigt sich im Vergleich zu den anderen Liganden eine Reduktion des relativen Beitrages der Fehlstellenemission auf 0,34 bei einer gleichzeitigen Zunahme des relativen Beitrages der Bandkantenemission auf 0,43. Die Reduktion der Fehlstellenemission gibt einen Hinweis darauf, dass möglicherweise Defekte an der Oberfläche durch die Aminogruppen von PEI besser passiviert werden als durch die anderen hier untersuchten Liganden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Amine an der Oberfläche befindliche TOPO-Liganden austauschen und zuvor nicht passivierte Defektstellen absättigen. Dabei werden insbesondere freie Cd-Valenzen aufgrund des nukleophilen Charakters der Aminogruppen abgesättigt, wodurch es zu einer Zunahme der Quantenausbeute kommt [132–135]. Dieser Austauschprozess ist von der Zeit und der Konzentration des Amins abhängig [134]. Das im vorliegenden Fall keine Zunahme der Quantenausbeute im Vergleich zu den Quantenpunkten mit TOPO-Liganden beobachtet werden kann, ist vermutlich auf einen unvollständigen Austausch der Liganden an der Oberfläche der Quantenpunkte durch PEI zurückzuführen. Eine mögliche Ursache könnte dabei in der vergleichsweise kurzen Austauschzeit von 30 min liegen, wodurch dem System nicht ausreichend Zeit gegeben wird, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass PEI aufgrund von sterischen Gründen den Quantenpunkt zwar vollständig verkapselt und die TOPO-Liganden verdrängt, jedoch nicht alle funktionellen Gruppen des Polymers an die Oberfläche binden. Demzufolge würde ein gewisser Anteil an Defektstellen an der Oberfläche verbleiben, welche zu strahlungslosen Desaktivierungspfaden führen könnten.

Die Blauverschiebung des ersten Absorptionsmaximums und der Bandkantenemission der PEI modifizierten Quantenpunkte deutet auf den ersten Blick auf eine Verringerung des Durchmessers der Quantenpunkte. Li *et al.* konnten zeigen das sich an der Oberfläche befindliche freie Se-Valenzen zu sauren SeO_x oxidiert werden. Im Anschluss wird das gebildete SeO_x durch die basischen Amine aufgelöst [136]. In der Summe führt dieser Prozess zu einer Reduktion des Durchmessers der Quantenpunkte. Diese Experimente wurden jedoch im Unterschied zu dem hier durchgeführten Austauschversuchen bei erhöhter Temperatur und über einen Zeitraum von mehreren Stunden durchgeführt. Demzufolge ist eine Reduktion des Durchmessers aufgrund eines Ätzprozesses unwahrscheinlich. Krause *et al.* konnten in ihren Untersuchungen ebenfalls zeigen das sich die Bandkantenemission und das erste Absorptionsmaximum bei der Zugabe von Butyla-

min zu höheren Energien verschieben^[132]. Dabei führten sie diesen Effekt auf den Austausch von freien Se-Valenzen passivierenden Cadmiumphosphonat-Liganden durch das Amin zurück. Eine Zunahme von Cd-Atomen an der Oberfläche der Quantenpunkte führt zu einer Verschiebung der Bandkantenemission und des ersten Absorptionsmaximums zu niedrigeren Energien^[132,137,138]. Demzufolge sollte eine Reduktion der Anzahl an Cd-Atomen durch den Austausch der Cadmiumphosphonat-Liganden zu einer Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums und der Bandkantenemission zu höheren Energien führen.

Die zweite Komponente (Gauß 2) in dem angepassten Emissionsspektrum wurde bereits in Abschnitt 3.1 auf die mögliche Anwesenheit sogenannter *shallow trap states* zurückgeführt. Der Vergleich der relativen Beiträge dieser Komponente zur Gesamtemission zeigt, dass insbesondere im Fall der PEI-modifizierte Quantenpunkte dieser Beitrag zur Gesamtemission zunimmt. Die Ursache hierfür könnte auf die Anwesenheit von primären-, sekundären- und tertiären-Aminogruppen des verwendeten verzweigten PEI zurückgeführt werden. Aufgrund der unterschiedlich starken nucleophilen Charakters der verschiedenen Aminogruppen könnten somit Defektstellen an der Oberfläche unterschiedlich stark passiviert werden. Tabelle A 2 im Anhang 2 fasst noch einmal sich durch die Anpassung der Emissionsspektren ergebende wichtige Parameter zusammen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass die optischen Eigenschaften nicht nur vom Durchmesser der Quantenpunkte abhängen, sondern auch zu einem großen Teil von der Art des Liganden an der Oberfläche. Der Austausch zu MPA- und S²⁻-Liganden ist mit einer Zunahme der Defektzustände bei den hier hergestellten Quantenpunkten verbunden. Der Transfer von Ladungsträgern in diesen Defektzuständen stellt einen konkurrierenden Prozess zu einem möglichen Elektronentransfer zu den FeFe-H₂ase-Modellsystemen dar, wodurch MPA- und S²⁻-Liganden für erste grundlegende Untersuchungen als weniger geeignet eingestuft werden können. Mit PEI modifizierte Quantenpunkte zeigen im Vergleich zu den anderen untersuchten Liganden vielversprechendere optische Eigenschaften in Form einer höheren Quantenausbeute. Aufgrund der Verkapselung der Quantenpunkte mit PEI ist jedoch davon auszugehen, dass bei einer nachträglichen Funktionalisierung mit den FeFe-H₂ase-Modellsystemen der Elektronentransferprozess von den Quantenpunkten zu den Modellsystemen aufgrund der größeren Distanz zu der Oberfläche der Quantenpunkte behindert wird.

Da die Emission der Quantenpunkte in der vorliegenden Arbeit als wichtiger Reporter für die Wechselwirkung mit FeFe-H₂asen-Modellsystemen dient, werden die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Untersuchungen hauptsächlich mit TOPO-Liganden modifizierten Quantenpunkten in unpolaren Lösungsmitteln (insbesondere Toluol)

durchgeführt. In zukünftigen Arbeiten könnten die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Ergebnisse und gewonnen Erkenntnisse für TOPO-Liganden auf die in diesen Abschnitt vorgestellten Liganden übertragen werden.

3.3 Wechselwirkung zwischen Quantenpunkten und FeFe-H₂asen-Modellsystemen

Der einfachste Weg, um eine Aussage über die Wechselwirkung der Quantenpunkte mit den Modellsystemen zu treffen, besteht darin, die Entwicklung der Emission der Quantenpunkte nach der Zugabe von äquimolaren Mengen des jeweiligen Modellsystems zu beobachten. Sind die beiden Komponenten in der Lage, miteinander in Wechselwirkung zu treten, ist mit der Löschung der Quantenpunktemission zu rechnen. Dabei kann grundsätzlich zwischen einem Ladungstransfer- und einen RET-Prozess von den Quantenpunkten zu dem Modellsystem unterschieden werden. Neben diesen beiden Prozessen kann es auch durch die Verdrängung, von sich ursprünglich an der Oberfläche befindlichen Liganden, durch das Modellsystem zu einer Zunahme von Fehlstellen an der Oberfläche kommen. Die Zunahme von Fehlstellen und der damit einhergehende Transfer von Ladungsträgern zu diesen Fehlstellen ist, wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben mit einer Löschung der Emission verbunden.

Um abzuwägen, ob ein Elektronen- oder Energietransferprozess nach Anregung der Quantenpunkte möglich ist, wird im Folgenden ein einfaches FeFe-H₂ase Modellsystem, der erstmalig von Winter *et al.* synthetisierte Dieisenpropandithiolat Hexacarbonyl Komplex betrachtet (Modellsystem 2, Struktur in Abbildung 3.4 A) [62]. Für eine erste Überlegung, ob aus thermodynamischer Sicht ein Elektronentransfer aus dem Leitungsband der Quantenpunkte zu dem Modellsystem möglich ist, kann die Lage des Leitungs- und Valenzband der Quantenpunkte relativ zu der Lage des LUMO- und HOMO-Niveau des Modellsystems aus Literaturwerten abgeschätzt werden. Jasieniak *et al.* bestimmten die Lage des Valenz- und Leitungsband von Quantenpunkten mit verschiedenen Durchmessern mittels Photoemissionsspektroskopie an Luft. Die sich aus dieser Untersuchung ergebenden empirischen Gleichungen (Gl. 18 und Gl. 19), ermöglichen die Abschätzung der Lage des Leitungs- und Valenzband in Abhängigkeit des Durchmessers D der Quantenpunkte mit Bezug auf das Vakuumniveau in eV [139].

$$E_{LB} = -3,49 + 2,97 \cdot D^{-1,24} \quad \text{Gl. 18}$$

$$E_{VB} = -5,23 - 0,74 \cdot D^{-0,95} \quad \text{Gl. 19}$$

Unter Verwendung von Gl. 18 und Gl. 19 berechnet sich die Lage des Leitungs- (E_{LB}) und Valenzband (E_{VB}) für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm jeweils zu -2,54 und -5,54 eV. Kositzki *et al.* ermittelten das LUMO- und HOMO-Niveau mit Bezug auf das Vakuumniveau des Modellsystems 2 über DFT-Berechnungen zu -3,23 und -5,90 eV [140]. Auf Grundlage dieser Werte wird ersichtlich, dass der Transfer von Elektronen aus dem Leitungsband der Quantenpunkte zu dem Modellsystem möglich ist. Der Transfer von Löchern aus dem Valenzband auf das Modellsystem ist dahingegen aufgrund des im Vergleich zum Valenzband negativer liegenden HOMO-Niveaus unwahrscheinlich. Da insbesondere Liganden an der Oberfläche der Quantenpunkte die

Lage des Leitungs- und Valenzband beeinflussen, können die hier ermittelten Werte von den wahren Werten abweichen [141–143]. Nichtsdestotrotz liefern die Überlegungen einen Hinweis darauf, dass der Transfer von Elektronen auf das Modellsystem prinzipiell möglich ist.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erläutert, ist dagegen ein möglicher RET-Prozess vom spektralen Überlapp, ausgedrückt durch das Überlappintegral J , des Emissionsspektrums der Quantenpunkte und des Absorptionsspektrums des jeweiligen FeFeH₂ase-Modellsystems abhängig. Abbildung 3.4 A zeigt das Extinktionsspektrum des Modellsystems **2** im Vergleich zu dem Emissionsspektrum der Quantenpunkte. Die Bande bei 330 und 491 nm des Modellsystems **2** kann jeweils einem Metall-zu-Ligand- (MLCT) und einem Metall-zu-Metall-Ladungstransfer (MMCT) zugeordnet werden [144–146]. Ein Überlapp des Emissionsspektrums der Quantenpunkte mit dem Absorptionsspektrum des Modellsystems **2** ist nur für die Bandkatenemission zu beobachten, jedoch nicht für die Fehlstellenemission. Das Überlappintegral J berechnet sich über Gl. 6 zu $1,27 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$. Dieser Wert ist dabei mindestens um zwei Größenordnungen kleiner als für Donor-Akzeptor-Systeme, bei denen RET beobachtet werden konnte [147–151]. Der sich mittels Gl. 7 und dem Überlappintegral ergebende Förster-Radius R_0 von 1,49 nm zeigt deutlich, dass der Abstand vergleichsweise gering sein muss damit ein RET-Prozess mindestens eine Effizienz von 0,5 erreicht. RET-Prozesse finden typischerweise in einem Abstand zwischen 1 und 10 nm statt. Bei einem Abstand kleiner als 1 nm treten aufgrund überlappender

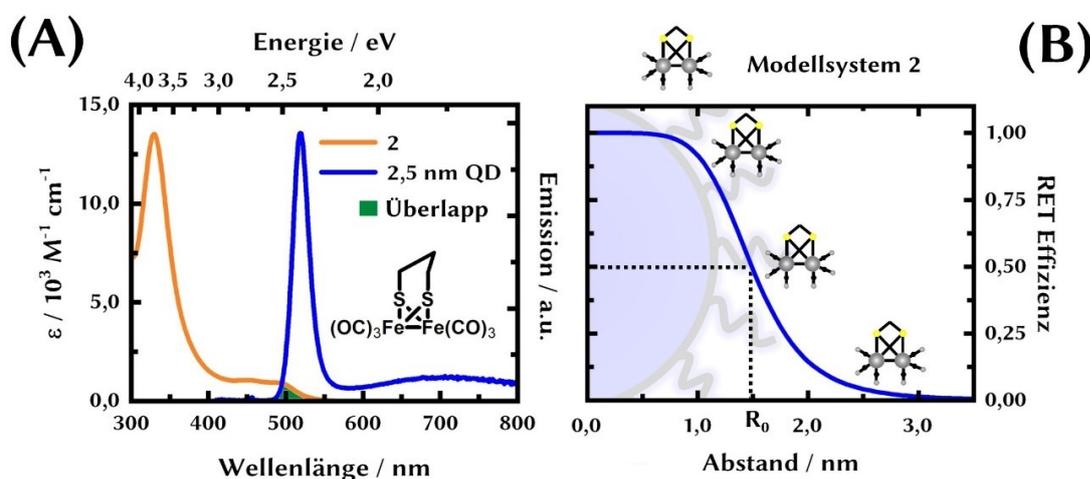


Abbildung 3.4: (A) Extinktionsspektrum des Modellsystems **2** in Toluol und auf das spektrale Integral normalisierte Emissionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Toluol. Die schattierte Fläche stellt den spektralen Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum der Quantenpunkte und dem Absorptionsspektrum des Modellsystems **2** dar. (B) RET Effizienz in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem Modellsystem **2** und einem Quantenpunkt (D=2,5 nm). Zur besseren Vergleichbarkeit ist zusätzlich der Förster-Radius R_0 im Vergleich zu den Dimensionen eines Quantenpunkt (D=2,5 nm) dargestellt.

Wellenfunktionen andere Mechanismen wie der Austausch von Elektronen (Dexter-Energietransfer) oder das Tunneln von Ladungsträgern in den Vordergrund [98,152–154].

Abbildung 3.4 B zeigt die RET-Effizienz, berechnet über Gl. 8, in Abhängigkeit vom Abstand des Modellsystems **2** zu einem Quantenpunkt mit einem Radius von 1,25 nm. Der Vergleich des Verlaufes der RET-Effizienz mit dem Quantenpunktradius zeigt, dass bei einem Abstand gleich dem Förster-Radius der Abstand des Modellsystems zur Quantenpunktoberfläche nur noch 0,24 nm beträgt. Wie bereits angemerkt spielen bei solchen geringen Abständen andere Prozesse eine größere Rolle. Befindet sich dahingegen das Modellsystem in einem Abstand größer des Förster-Radius zur Quantenpunktoberfläche, nimmt die RET-Effizienz aufgrund der $1/r^6$ -Abhängigkeit (vgl. Gl. 8) schnell ab, wodurch bei solchen Abständen ebenfalls ein Beitrag des RET-Prozesses zur Löschung der Quantenpunktemission weitestgehend vernachlässigt werden kann. Unter der Annahme, dass das Modellsystem **2** aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe nicht in der Lage ist, TOPO-Liganden von der Oberfläche zu verdrängen, ergibt sich unter der Berücksichtigung der Dimensionen des Quantenpunkts, der TOPO-Liganden ($\sim 0,8$ nm) und des Modellsystems **2** ($R \approx 0,35$ nm)¹⁰, ein minimaler Abstand ausgehend vom Zentrum der Quantenpunkte von 2,4 nm. Bei einem solchen Abstand beträgt die RET-Effizienz $\sim 0,05$. Demzufolge wäre selbst in einem solchen idealisierten Szenario der Beitrag eines RET-Prozesses zur Löschung der Quantenpunktemission vergleichsweise gering. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die hier vorgestellten Überlegungen einem Verhältnis zwischen dem Modellsystem **2** und den Quantenpunkten von 1:1 entsprechen. Befinden sich mehrere Akzeptoren in der Nähe eines Quantenpunkts, kann es auch bei einem vergleichsweise geringen Überlapp des Absorptionsspektrums des Akzeptors mit dem Emissionsspektrum des Donors zu einer Zunahme der RET-Effizienz kommen [155,156]. Einen weiteren Hinweis darauf, dass ein RET-Prozess keine bzw. eine nur untergeordnete Rolle spielen kann, liefert der Vergleich der Rate des RET-Prozesses mit der Desaktivierungsrate des Exzitons ($1/\tau_0$). Die Rate für den RET-Prozess lässt sich über Gl. 9 abschätzen und liefert einen Wert von $1,22 \cdot 10^6$ s⁻¹. Im Vergleich dazu zeigt sich, dass die Desaktivierungsrate des Exzitons für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm mit $2,12 \cdot 10^7$ s⁻¹ um eine Größenordnung größer ist als die RET-Rate. Demzufolge ist auch auf der Grundlage des Vergleichs der Raten ein RET-Prozess unwahrscheinlich.

¹⁰ Von Stefan Benndorf (AG Weigand, Institut für anorganische und analytische Chemie, FSU Jena), aus kristallographischen Daten des Modellsystem abgeschätzt, indem angenommen wurde das, dass Modellsystem ein kugelförmiges Volumen einnimmt.

3.4 Emissionslöschverhalten von CdSe Quantenpunkte in Anwesenheit eines einfachen FeFe-H₂asen-Modellsystems

Im folgenden Abschnitt wird das Emissionslöschverhalten der Quantenpunkte in der Anwesenheit des bereits in dem vorherigen Abschnitt eingeführten einfachen Modellsystem **2** untersucht. Aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe und Ladung kann davon ausgegangen werden, dass dieses Modellsystem zu keiner direkten kovalenten oder elektrostatischen Wechselwirkung mit der Quantenpunktoberfläche oder der sich an der Oberfläche befindlichen Liganden fähig ist. Demzufolge stellt dieses Modellsystem und die sich aus der Wechselwirkung mit Quantenpunkten ergebenden Erkenntnisse die Basis für alle weiteren Untersuchungen an Modellsystemen mit potenziellen Kopplungsgruppen dar.

3.4.1 Grundlegende Analyse des Löschverhaltens auf Basis der klassischen Stern-Volmer-Gleichung

Abbildung 3.5 A zeigt die Absorptionsspektren der für die Löschexperimente verwendeten Quantenpunkte (2,5 nm, 0,79 $\mu\text{mol l}^{-1}$), dem Modellsystem **2** (12,0 $\mu\text{mol l}^{-1}$) und der Mischung der beiden Komponenten in einem Verhältnis des Modellsystems zu den Quantenpunkten von 15:1. Das simulierte Absorptionsspektrum ist das Resultat der Summe der beiden in Abbildung 3.5 A dargestellten Absorptionsspektren für das Modellsystem **2** und der Quantenpunkte. Wie gut zu erkennen, unterscheidet sich das simulierte Absorptionsspektrum kaum von dem Absorptionsspektrum der Mischung. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass weder der Modellkomplex noch die Quantenpunkte den jeweiligen Grundzustand der anderen Komponente stören. Eine Emission des Modellsystems **2** nach Anregung in der MLCT- und MMCT-Bande oder bei der typischerweise in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wellenlänge zur Anregung der Quantenpunktemission von 400 nm konnte nicht beobachtet werden. Dass die Quantenpunkte und das Modellsystem **2** in der Lage sind, miteinander in Wechselwirkung zu treten, kann anhand der in Abbildung 3.5 B dargestellten Entwicklung der Emission nach Zugabe verschiedener Mengen des Modellsystems **2** beobachtet werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, wurde dieser Versuch als Titrationsexperiment durchgeführt. Die Aufnahme des Emissionsspektrums erfolgte etwa 5 min nach der Zugabe des Modellsystems zu der Quantenpunktlösung. In den Emissionsspektren, in Analogie zu den Absorptionsspektren, konnten keine Veränderungen in der Position der Banden bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** festgestellt werden. Dagegen wird ersichtlich, dass unmittelbar nach der Zugabe des Modellsystems die Quantenpunktemission teilweise gelöscht wird. Werden insgesamt 19 Äquivalente des Modellsystems **2** zu der Quantenpunktlösung gegeben (Abbildung 3.5 B), wird die Emission der Quantenpunkte um ~95 % gelöscht.

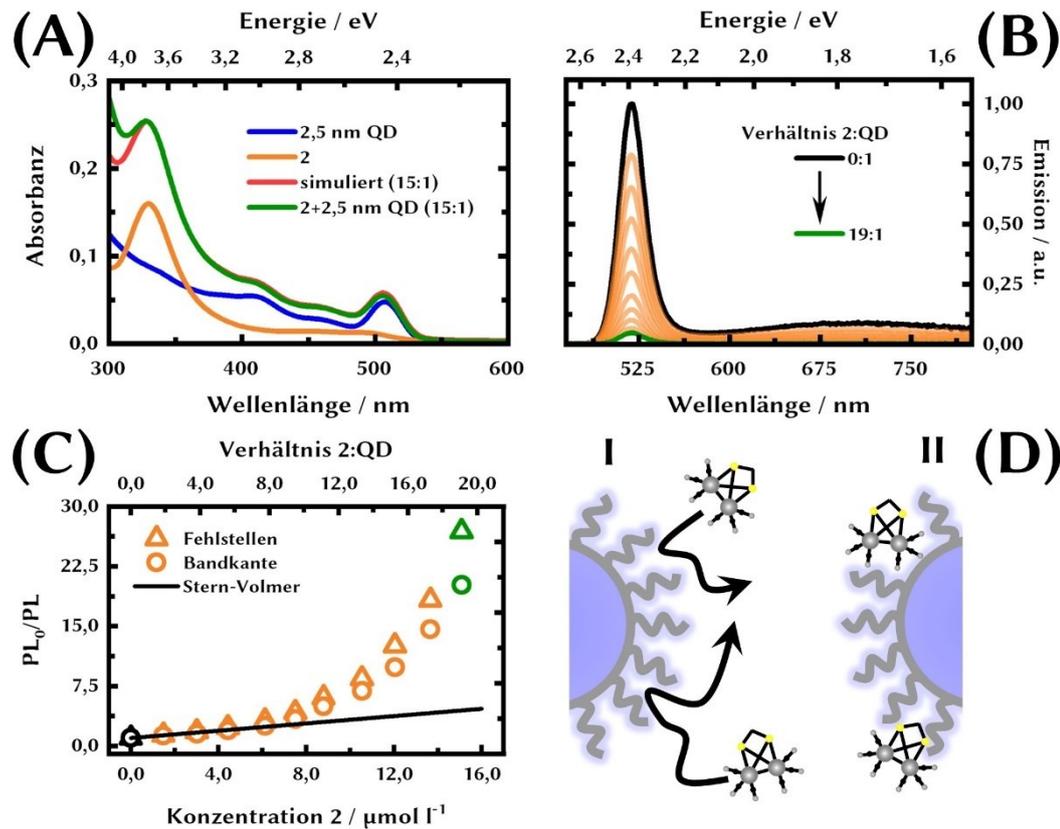


Abbildung 3.5: (A) Absorptionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm ($0,79 \mu\text{mol l}^{-1}$), des Modellsystems **2** ($12,0 \mu\text{mol l}^{-1}$) und der Mischung der beiden Komponenten (15:1) in Toluol. Das simulierte Spektrum ergibt sich aus der Summe der Absorptionsspektren der Quantenpunkte und des Modellsystems **2**. (B) Emissionsspektren der Quantenpunkte ($\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$) nach Zugabe verschiedener Mengen des Modellsystems **2**. (C) Stern-Volmer Diagramm für die in (B) dargestellten Daten für Bandkanten und Fehlstellenemission mit der im Text beschriebenen linearen Stern-Volmer Anpassung für die ersten vier Datenpunkte. (D) Schematische Darstellung eines diffusionskontrollierten (I) und eines statischen (II) Lösprozesses.

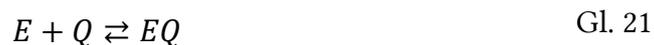
Ein RET-Prozess wurde bereits in Abschnitt 3.3 aufgrund des im Vergleich zu dem Quantenpunktradius kleinen Förster-Radius weitestgehend ausgeschlossen. Demzufolge ist die beobachtete Löschung der Emission am wahrscheinlichsten auf einen Ladungstransferprozess von den Quantenpunkten zu dem Modellsystem **2** zurückzuführen. Mechanistisch kann ein Ladungstransferprozess in Form von zwei limitierenden Szenarien beschrieben werden. Die typischerweise als dynamisches und statisches Löschen bezeichneten Grenzfälle basieren beide auf dem unmittelbaren Kontakt zwischen einem Emitter und einem Quencher^[98]. Dieser Kontakt ist notwendig, da insbesondere die Effizienz eines Ladungstransferprozesses exponentiell mit der Distanz zwischen Donor und Akzeptor bzw. Emitter und Quencher abnimmt^[157,158].

Prinzipiell beruht ein dynamischer Lösprozess auf der Kollision zwischen im Lösungsmittel freibewegliche Quencher und Emitter und ist bei einem ausreichend schnellen Ladungstransferprozess diffusionslimitiert (Abbildung 3.5 D I). Demnach erfolgt in einem solchen dynamischen Prozess nur dann eine effiziente Löschung der Emission, wenn die Kollisionsrate von Quencher und Emitter bzw. die Löschrates in der Größenordnung der intrinsischen Deaktivierungsrate des angeregten Zustands des Emitters liegt [98,100]. Im Vergleich dazu wird bei einem statischen Lösprozess eine Assoziation des Quenchers und des Emitters vorausgesetzt (Abbildung 3.5 D II). Aufgrund dieser Assoziation kann die Löschrates mehrere Größenordnungen größer sein als die intrinsische Deaktivierungsrate des angeregten Zustands des Emitters. Eine hohe Löschrates bewirkt, dass die Emission des Emitters vollständig gelöscht wird, wodurch die verbleibende Emission den Anteil der Emitter im Ensemble widerspiegelt, welche nicht mit einem Quencher assoziiert sind [98,100,159].

Beide beschriebenen Grenzfälle können im Rahmen der Stern-Volmer Gleichung beschrieben werden [98,100]. Die Stern-Volmer Gleichung (Gl. 20) verknüpft dabei das Verhältnis der Emission des Emitters in der Abwesenheit des Quenchers PL_0 zu der Emission des Emitters in der Anwesenheit des Quenchers PL mit der Konzentration des Quenchers $[Q]$. Die Stern-Volmer Löschkonstante K_{SV} ist im Fall von dynamischer Löschung der Emission als $k_q\tau_0$ definiert. Dabei steht k_q für die bimolekulare Löschrates (siehe unten) und τ_0 für die Lebenszeit der Emission in der Abwesenheit des Quenchers.

$$\frac{PL_0}{PL} = 1 + K_{SV}[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad \text{Gl. 20}$$

Aufgrund der vorausgesetzten Assoziation des Emitters mit dem Quencher kann für einen statischen Lösprozess folgendes Gleichgewicht formuliert werden:



Das chemische Gleichgewicht zwischen Emitter, Quencher und dem zum Emitter assoziierten Quencher wird über die Gleichgewichts- bzw. Assoziationskonstante K_S beschrieben und ergibt sich auf Basis des Massenwirkungsgesetzes.

$$K_{SV} = K_S = \frac{[EQ]}{[E][Q]} \quad \text{Gl. 22}$$

In Gl. 22 steht $[EQ]$ für die Konzentration des zwischen Emitter und Quencher gebildeten Assoziationskomplex, $[E]$ und $[Q]$ jeweils für die Konzentration des Emitters und des Quenchers. Wie bereits beschrieben wird vorerst davon ausgegangen, dass der gebildete Komplex keine Emission zeigt, wodurch die verbleibende Emission den Anteil an Emittlern im Ensemble widerspiegelt, welche nicht mit einem Quencher assoziiert sind (PL/PL_0). Die Gesamtkonzentration der Emitter $[E_0]$ berechnet sich über Gl. 23.

$$[E_0] = [E] + [EQ] \quad \text{Gl. 23}$$

Durch Umstellen von Gl. 23 nach $[EQ]$ und einsetzen in Gl. 22 ergibt sich Gl. 24.

$$K_S = \frac{[E_0]}{[E][Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad \text{Gl. 24}$$

Da die Konzentration des Emitters proportional zur Emissionsintensität ist, kann $[E_0]$ und $[E]$ durch PL_0 und PL ersetzt werden. Durch Umstellen von Gl. 24 nach PL_0/PL ergibt sich Gl. 25.

$$\frac{PL_0}{PL} = 1 + K_S[Q] \quad \text{Gl. 25}$$

Gl. 25 zeigt für einen statischen Löschprozess eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers und ist somit analog zu Gl. 20 für einen dynamischen Löschprozess. Der Unterschied ergibt sich durch die Bedeutung der Löschkonstante, welche im Fall von Gl. 25 gleich der Assoziationskonstante gesetzt werden kann ^[98,100].

In Abbildung 3.5 C ist das Verhältnis PL_0/PL der Quantenpunkte gegen die Konzentration des Modellsystems **2** aufgetragen. Die Bandkanten und Fehlstellenemission wurden separat ausgewertet, indem jeweils in dem Wellenlängenbereich von 465 bis 565 nm und von 565 bis 800 nm integriert wurde. Der Vergleich der Löschung der Bandkanten- und Fehlstellenemission der Quantenpunkte durch das Modellsystem **2**, macht deutlich, dass weitestgehend kein Unterschied zwischen den beiden Kurvenverläufen festgestellt werden kann. Die Abweichung der Kurvenverläufe bei höherer Konzentration des Modellsystems **2**, ist dabei am wahrscheinlichsten auf die im Vergleich zur Bandkantenemission, viel geringere Intensität der Fehlstellenemission zurückzuführen, wodurch der Fehler bei der Bestimmung der Intensität aufgrund der schwerer zu detektierenden Fehlstellenemission zunimmt. Infolge des nahezu identischen Löschverhaltens wird bei der sich anschließenden weiteren Interpretation der Daten ausschließlich auf die Löschung der Bandkantenemission eingegangen. Weiterhin liefert das identische Löschverhalten von Bandkanten- und Fehlstellenemission aufgrund der unterschiedlichen spektralen Positionen im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Modellsystems **2** (Abbildung 3.4 A) einen Hinweis darauf, dass es sich bei dem zugrunde liegenden Löschprozess um keinen RET-Prozess handelt.

Die beiden zuvor erläuterten Grenzfälle von statischem und dynamischem Löschen der Quantenpunktemission prognostizieren einen linearen Zusammenhang zwischen PL_0/PL und der Konzentration des Modellsystems **2**. Bei der Betrachtung von Abbildung 3.5 C wird ersichtlich, dass der Kurvenverlauf bei höheren Konzentrationen eine deutliche positive Abweichung von einem einfachen linearen Zusammenhang aufweist. Nichtsdestotrotz zeigt sich bei geringen Konzentrationen von bis zu $\sim 6 \mu\text{mol l}^{-1}$ bzw. einem Verhältnis des Modellsystems **2** zu den Quantenpunkten von $\sim 8:1$ ein näherungsweise linearer Zusammenhang. Die Anpassung in diesem Konzentrationsbereich auf

der Basis von Gl. 20 ergibt eine Löschkonstante $K_{SV}=2,29 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ($\pm 1,35 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$). Mit Hilfe der ermittelten Löschkonstante K_{SV} und der Emissionslebensdauer der Quantenpunkt in der Abwesenheit des Modellsystems τ_0 , kann die bimolekulare Löschrates k_q berechnet werden. Aufgrund des multiexponentiellen Verlaufes der Emissionskinetik der Quantenpunkte wurde zur Berechnung von k_q der gewichtete Mittelwert $\tau_{avg}=\tau_0=47 \text{ ns}$ verwendet (vgl. Abschnitt 3.1, Tabelle 2). Demzufolge berechnet sich die bimolekulare Löschrates zu $k_q=4,86 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($\pm 0,43 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Die bimolekulare Löschrates ist hierbei ein wichtiger Wert und der erste Schritt, um den Mechanismus des Löschrates zu identifizieren. Ein typischer Wert von k_q liegt für einen diffusionskontrollierten Löschrates in Wasser bei $\sim 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [98]. Um den ermittelten Wert für k_q in Perspektive zu setzen, wird dieser Wert mit der diffusionskontrollierten Ratenkonstante für Kollisionen k_0 verglichen. Diese Konstante repräsentiert die Rate mit der im Lösungsmittel freibewegliche Emitter und Quencher kollidieren und kann über die Smoluchowski Gleichung (Gl. 26) abgeschätzt werden [98,160–162].

$$k_0 = \frac{4\pi N_A}{1000} R_{coll} (D_{QD} + D_2) \quad \text{Gl. 26}$$

In Gl. 26 steht N_A für die Avogadro-Konstante, R_{coll} für den Kollisionsradius zwischen den Quantenpunkten und dem Modellsystem 2, D_{QD} und D_2 jeweils für die Diffusionskonstante der Quantenpunkte und des Modellsystems 2. Der Kollisionsradius ergibt sich aus der Summe des Radius der Quantenpunkte ($\sim 1,25 \text{ nm}$), der Länge der TOPO-Liganden ($\sim 0,8 \text{ nm}$) und des Radius des Modellsystems 2 ($\sim 0,35 \text{ nm}$) zu $R_{coll}=2,4 \text{ nm}=2,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$. Die Diffusionskonstante der Quantenpunkt und des Modellsystems sind nicht bekannt, können aber über die Stokes-Einstein Gleichung abgeschätzt werden [98]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad \text{Gl. 27}$$

Mit k der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur (298,15 K), η der Viskosität des Lösungsmittels (Toluol, $0,00056 \text{ Pas}$ [163]) und R des Radius der Quantenpunkte mit TOPO-Liganden bzw. des Modellsystems 2 (vgl. Werte oben). Der Diffusionskoeffizient für die Quantenpunkte und das Modellsystem 2 in Toluol bei Raumtemperatur berechnen sich mittels Gl. 27 jeweils zu $D_{QD}=1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und $D_2=6,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dabei liegt die hier berechnete Diffusionskonstante der Quantenpunkte mit TOPO-Liganden in der Größenordnung von in der Literatur durch *diffusion-ordered NMR spectroscopy* (DOSY NMR) bestimmte Diffusionskonstanten für CdSe und PbS Quantenpunkte mit Pyridin-, TOPO- und Ölsäure-Liganden [160,164,165]. Werden die berechneten Diffusionskonstanten in Gl. 26 eingesetzt, ergibt sich für die diffusionskontrollierte Ratenkonstante der Kollisionen ein Wert von $k_0=1,4 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Im vorliegenden Fall kann k_0 als die Rate in-

terpretiert werden, mit der das Modellsystem **2** die Ligandenhülle kontaktiert bzw. penetriert ^[160]. Da es sich bei den zur Ermittlung der Kollisionsrate benötigten Radien nur um abgeschätzte Werte handelt, die unter Umständen tendenziell kleiner sind als die wahren Werte, stellt die hier abgeschätzte Kollisionsrate k_0 einen oberen Grenzwert dar. Unter der idealisierten Annahme, dass jede Kollision des Modellsystems **2** mit den Quantenpunkten zur Löschung der Emission führt, sollte $k_q \approx k_0$ gelten. Der Vergleich der beiden Werte macht jedoch deutlich, dass k_q um mindestens eine Größenordnung größer ist als k_0 . Dieser Umstand liefert einen Hinweis darauf, dass die Löschung der Emission nicht durch die Diffusion des Modellsystems **2** zur Quantenpunktoberfläche bzw. der Ligandenhülle limitiert ist, somit kein dynamischer, sondern ein statischer Lösprozess vorliegt.

Dass es sich bei dem zugrunde liegenden Lösmechanismus um einen statischen Mechanismus handelt, kann des Weiteren durch die Messung der Emissionslebensdauer bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** bestätigt werden. Da bei einem statischen Lösprozess die beobachtete Emission von nicht mit einem Modellsystem assoziierten Quantenpunkten stammt (vgl. Erklärung statischer Lösprozess oben), sollte sich dementsprechend auch die Emissionslebensdauer bei der Anwesenheit des Modellsystems **2**, nicht von der Emissionslebensdauer bei der Abwesenheit des Modellsystems **2** unterscheiden. Im Vergleich dazu würde bei einem dynamischen Lösprozess die Emissionslebensdauer der Quantenpunkte (τ_0) aufgrund von Kollisionen mit dem Modellsystem (τ) reduziert werden. Demzufolge gilt für einen dynamischen Lösprozess

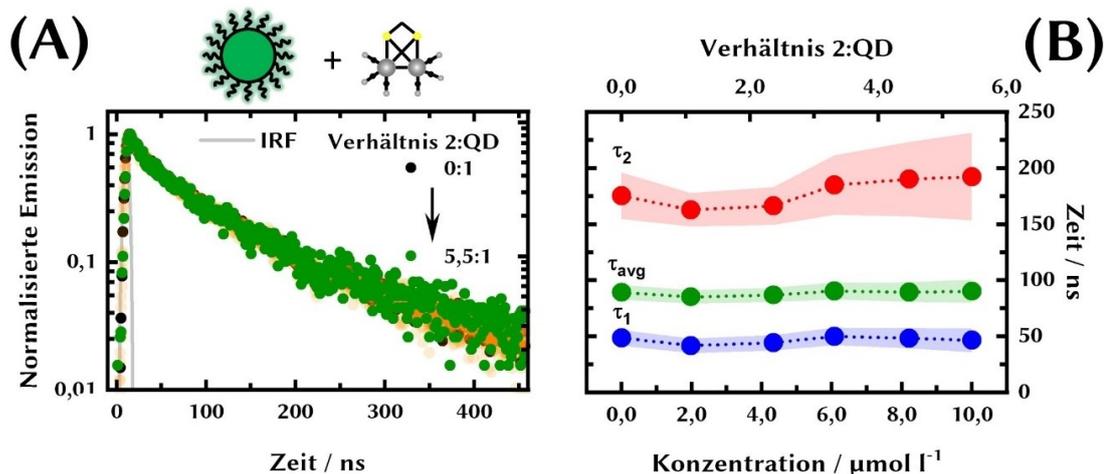


Abbildung 3.6: (A) Kinetik der Bandkantenemission von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm ($1,83 \mu\text{mol l}^{-1}$) bei der Anwesenheit von verschiedenen Mengen des Modellsystems **2** in Toluol ($\lambda_{ex}=390$ nm). Die Kinetiken sind dabei das Ergebnis aus der Mittelung über den Wellenlängenbereich von 410 bis 555 nm. (B) Darstellung der ermittelten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie der gewichtete Mittelwert τ_{avg} in Abhängigkeit von der Konzentration des Modellsystems **2**. Die schattierten Flächen stellen hierbei den durch die Anpassung ermittelten Fehlerbereich der jeweiligen Komponente dar.

$PL_0/PL = \tau_0/\tau$ [98]. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass selbst bei einer Assoziation des Quenchers und des Emitters aufgrund von langsamen Transferprozessen es ebenfalls zu Signaturen eines dynamischen Löschrates kommen kann [159]. Um den Einfluss des Modellsystems **2** auf die Emissionslebensdauer der Quantenpunkte zu untersuchen, wurden an dieser Stelle Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm verwendet. Das Emissionslöschverhalten (*steady state* und zeitaufgelöst) bei der Anwesenheit des Modellsystems **2**, ist dabei ähnlich zu den Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm (vgl. Anhang 3). Beide Datensätze werden später in diesem Abschnitt noch einmal gemeinsam ausgewertet, verglichen und diskutiert.

Abbildung 3.6 A zeigt die Emissionskinetiken von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm bei der Anwesenheit verschiedener Mengen des Modellsystems **2**. Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, erfolgte die Zugabe des Modellsystems **2** nicht kontinuierlich, sondern in separaten Küvetten und wurde spätestens 2 h nach der Herstellung vermessen. Die individuellen Kinetiken wurden entsprechend mit einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen angepasst (vgl. Gl. 13). Eine Zusammenfassung der ermittelten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie von τ_{avg} (Gl. 14) inklusive des jeweiligen Fehlers kann der Tabelle 4 entnommen werden. Wie gut in Abbildung 3.6 A zu erkennen, zeigt sich bei dem Vergleich der Kinetiken kein signifikanter Unterschied. Werden die aus der Anpassung gewonnenen Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie der gewichtete Mittelwert τ_{avg} gegen die Konzentration des Modellsystems aufgetragen, wird ersichtlich, dass insbesondere der gewichtete Mittelwert τ_{avg} weitestgehend unabhängig von der zugegebenen Menge des Modellsystems **2** ist. Vermeintliche Trends der jeweiligen Zeitkonstante sind schwer zu bewerten, da die beobachteten Abweichungen innerhalb des Fehlerbereiches der Anpassung liegen. Die Daten machen somit deutlich das die Zugabe des Modellsystems **2**, im Rahmen der zeitlichen Auflösung des Experiments (~ 1 ns) keinen Einfluss auf die Emissionslebensdauer der Quantenpunkte hat. Wie bereits angemerkt, deutet dieser Umstand in Kombination mit der ermittelten bimolekularen Löschrates k_q darauf hin, dass es sich bei dem zugrunde liegenden Löschrates um einen statischen Mechanismus handelt und somit möglicherweise eine Assoziation zwischen Modellsystem und Quantenpunkte vorliegt. Demzufolge kann die ermittelte Löschrates K_{SY} als Assoziationskonstante K_S interpretiert werden.

Die Unabhängigkeit der Emissionslebensdauer von der Anwesenheit des Modellsystems **2** ist dahingehend interessant, da aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe oder Ladung nicht unmittelbar davon ausgegangen werden kann, dass eine Assoziation zwischen Quantenpunkt und dem Modellsystem **2** vorliegt. Das beobachtete Verhalten ist jedoch in Einklang mit anderen Berichten in der Literatur. Knowles *et al.* stellten in ihren Untersuchungen zum Elektronentransfer von PbS Quantenpunkten zu 1,4-Benzochinon fest, dass das Abklingen des angeregten Zustands der Quantenpunkte bei der

Anwesenheit von 1,4-Benzochinon auf einen statischen und dynamischen Prozess zurückgeführt werden kann. Während der statische Prozess aufgrund absorbierter Spezies auf einer ps-Zeitskala verläuft, ist der dynamische Prozess das Resultat von Kollisionen mit den Quantenpunkten und verläuft auf einer μs -Zeitskala. Dabei zeigte sich, dass nur etwa 0,6 % der Kollisionen zwischen den Quantenpunkten und 1,4-Benzochinon zu einem Elektronentransfer führen. Im Vergleich zu den hier verwendeten CdSe Quantenpunkten mit einer Exziton-Lebensdauer von 89 ns (vgl. Tabelle 4), weisen die in der beschriebenen Studie verwendeten PbS Quantenpunkte eine Exziton-Lebensdauer von 2,6 μs auf [160,166]. Demzufolge ist für die hier verwendeten CdSe Quantenpunkte eine Löschung der Emission infolge von Kollisionen unwahrscheinlich und wird durch die hier ermittelte Löschrage k_q sowie der Unabhängigkeit der Emissionslebensdauer von der zugegebenen Menge des Modellsystems **2**, bestätigt. Da das Stern-Volmer Modell nur in einem niedrigen Konzentrationsbereich die Daten in Abbildung 3.5 C ausreichend gut beschreibt, ist es somit erforderlich, für eine vollständige Beschreibung der Daten weitere Modelle zu testen.

Tabelle 4: Übersicht über die Ergebnisse der Anpassung der Emissionskinetiken von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm bei der Anwesenheit verschiedener Mengen des Modellsystems **2**. Angegeben sind hierbei die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , sowie deren relative Amplitude und der gewichtete Mittelwert τ_{avg} . Zusätzlich sind die einzelnen Kinetiken mit der jeweiligen Anpassung über eine Summe aus zwei exponentiellen Funktionen im Anhang 3 dargestellt.

Verhältnis 2:QD	τ_1 / ns	τ_2 / ns	$\tau_{\text{avg}} / \text{ns}$
	A_1	$1-A_1$	
0:1	49 (± 7)	175 (± 21)	89 (± 7)
	0,68 ($\pm 0,07$)	0,32 ($\pm 0,03$)	
1:1	42 (± 7)	164 (± 15)	86 (± 6)
	0,64 ($\pm 0,06$)	0,36 ($\pm 0,03$)	
2,4:1	44 (± 7)	166 (± 17)	87 (± 6)
	0,65 ($\pm 0,06$)	0,35 ($\pm 0,03$)	
3,3:1	50 (± 8)	185 (± 27)	91 (± 7)
	0,70 ($\pm 0,07$)	0,30 ($\pm 0,03$)	
4,5:1	48 (± 9)	190 (± 33)	89 (± 7)
	0,71 ($\pm 0,08$)	0,29 ($\pm 0,03$)	
5,5:1	46 (± 11)	192 (± 39)	90 (± 10)
	0,70 ($\pm 0,09$)	0,30 ($\pm 0,04$)	

3.4.2 Berücksichtigung statischer Wechselwirkung eines Quantenpunkt mit mehreren Modellsystemen

Abbildung 3.7 A und B zeigt jeweils das Stern-Volmer Diagramm für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm und 2,5 nm bei der Anwesenheit verschiedener Mengen des Modellsystems 2. Für beide Durchmesser kann ein ähnlicher Kurvenverlauf beobachtet werden, mit einem nahezu linearen Verhalten bei niedrigen Konzentrationen und eine deutlich positive Abweichung von einem linearen Verhalten bei höherer Konzentration des Modellsystems 2. Der einzige Unterschied, der zwischen den beiden Kurvenverläufen festgestellt werden kann, ist das bei den Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm bereits bei geringerer Konzentration des Modellsystems 2 bzw. einem kleineren Verhältnis 2:QD eine positive Abweichung beobachtet werden

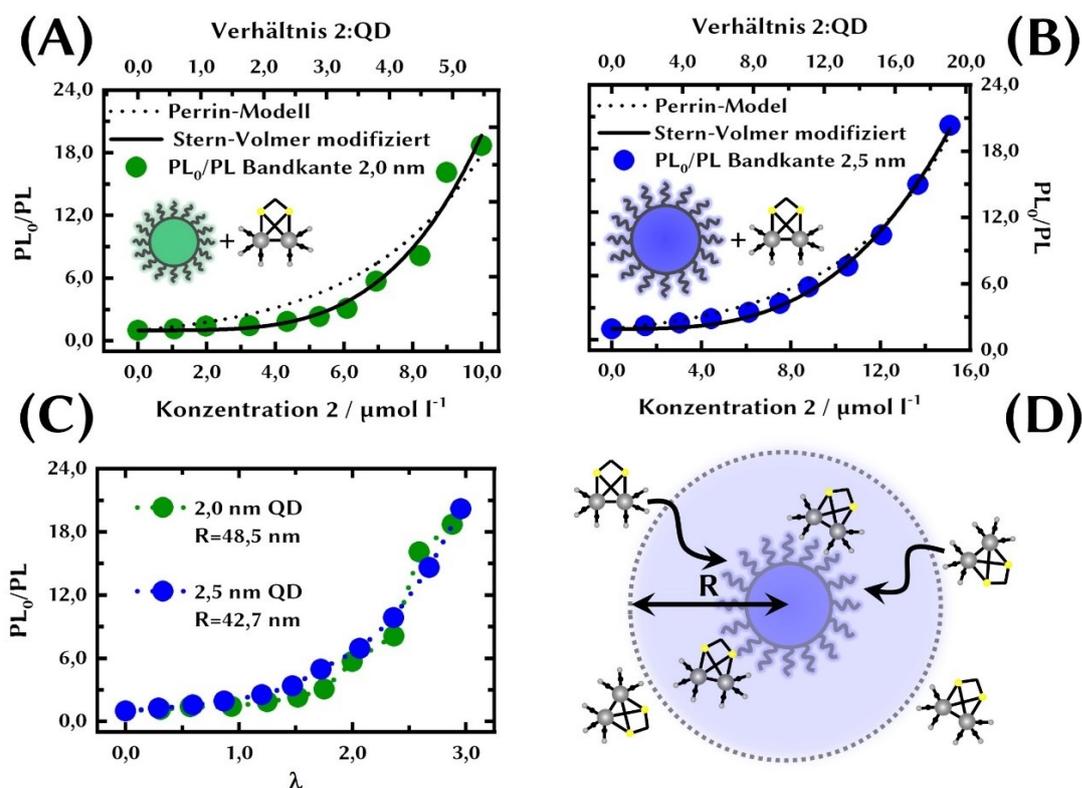


Abbildung 3.7: (A) und (B) Stern-Volmer Diagramm für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm ($1,83 \mu\text{mol l}^{-1}$) und für einen Durchmesser von 2,5 nm ($0,79 \mu\text{mol l}^{-1}$). Die Kurvenverläufe wurden jeweils mit einem, im Text beschriebenen Perrin-Modell (Gl. 30) und einer modifizierten Form der Stern-Volmer Gleichung (Gl. 33) angepasst. Die in (B) dargestellten Daten entsprechen den in Abbildung 3.5 C dargestellten Daten und wurden hier noch einmal zur besseren Übersicht erneut dargestellt. (C) zeigt die Abhängigkeit von PL_0/PL von der mittleren Anzahl der Moleküle des Modellsystems 2 in dem aktiven Volumen λ für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Die schematische Darstellung in (D) repräsentiert das im Text beschriebene Prinzip des aktiven Volumens. Es haben nur diejenigen Modellsysteme Einfluss auf die Emission, welche sich innerhalb des durch den Radius R definierten aktiven Volumens (schattierte Fläche) befinden.

kann. In der Literatur wird eine solche Abweichung von einem linearen Verhalten oft einer Mischung aus dynamischem und statischem Löschen zugeordnet^[98]. Jedoch kann diese Möglichkeit aufgrund der zuvor gewonnen Erkenntnisse ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit, die keine direkte Assoziation zwischen den Quantenpunkten und dem Modellsystem **2** erfordert, besteht darin, dass im Augenblick der Anregung sich das Modellsystem **2** in der unmittelbaren Nähe des Quantenpunkts befindet und aufgrund eines möglichen schnellen Ladungs- oder Energietransferprozesses die Emission der Quantenpunkte löscht. Mit zunehmender Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Modellsystem in der unmittelbaren Nähe eines Quantenpunkts befindet, wodurch es, wie in Abbildung 3.7 A und B zu sehen, zu einer positiven Abweichung des Kurvenverlaufes kommen kann. Gleichzeitig wäre aufgrund der quasi instantanen Löschung der Emission im Rahmen der zeitlichen Auflösung des Experiments die Emissionslebensdauer der Quantenpunkte von der Anwesenheit des Modellsystems **2** unabhängig. Ein solches Szenario wird über das sogenannte Perrin-Modell beschrieben^[167].

Ausgangspunkt für dieses Modell ist die Annahme das, sobald sich das Modellsystem bzw. allgemein formuliert der Quencher in einem durch den Quantenpunkt bzw. Emitter definierten kugelförmigen Volumen befindet, die Effizienz des Löschesprozesses gleich eins beträgt. Die Wahrscheinlichkeit P_n , dass sich n Quencher innerhalb des Volumens befinden, kann über eine Poission-Verteilung (Gl. 28) beschrieben werden, wobei λ für die mittlere Anzahl der Quencher im aktiven Volumen V steht.

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad \text{Gl. 28}$$

Des Weiteren kann die mittlere Anzahl der Quencher in dem aktiven Volumen über $\lambda = VN_A[Q]$ abgeschätzt werden. Dabei steht $[Q]$ für die Konzentration des Quenchers und N_A für die Avogadro-Konstante. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich kein Quencher innerhalb des aktiven Volumens aufhält $P(n = 0)$ lässt sich über Gl. 29 abschätzen.

$$P(n = 0) = e^{-\lambda} = e^{-VN_A[Q]} \quad \text{Gl. 29}$$

Unter der bereits erwähnten Annahme, dass ein sich in dem aktiven Volumen befindlicher Quencher die Emission des Emitters vollständig löscht, ist $P(n = 0)$ proportional zu der beobachteten Emissionsintensität bei der Anwesenheit des Quenchers. Demzufolge kann das Verhältnis der Emissionsintensität bei Ab- und Anwesenheit des Quenchers über Gl. 30 beschrieben werden^[98,100].

$$\frac{PL_0}{PL} = e^{VN_A[Q]} \quad \text{Gl. 30}$$

Typischerweise entspricht der Radius des aktiven Volumens dabei der Summe des Radius des Emitters und des Quenchers ^[161]. Demnach wird davon ausgegangen, dass sich der Quencher und Emitter im direkten Kontakt zueinander befinden. Des Weiteren wird der Quencher während der Emissionslebensdauer des Emitters als unbeweglich betrachtet. Diese Annahmen könnten im vorliegenden Fall dadurch begründet werden, dass sich das Modellsystem **2** in die Ligandenhülle der Quantenpunkte einlagert. Dabei wäre die Distanz zu der Quantenpunktoberfläche vergleichsweise gering und das Modellsystem **2** könnte während der Emissionslebensdauer der Quantenpunkte als weitestgehend unbeweglich betrachtet werden.

Werden die Kurvenverläufe in Abbildung 3.7 A und B auf Basis von Gl. 30 angepasst, wird ersichtlich, dass der Kurvenverlauf für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm durch Gl. 30 gut beschrieben wird. Im Vergleich dazu zeigt sich die Anpassung des Kurvenverlaufs für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm auf Basis des Perrin-Modells als unzureichend. Tabelle 5 kann der sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe gewonnene Wert VN_A , sowie das sich daraus ergebende aktive Volumen V mit dem korrespondierenden Radius des aktiven Volumens R entnommen werden. Der aktive Radius des Volumens berechnet sich für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm, jeweils zu 48,5 und 42,7 nm. Unter der Annahme, dass sich der minimale Abstand des Modellsystems **2** zu den Quantenpunkten aus der Summe der Radien der Quantenpunkte mit TOPO-Ligandenhülle und des Modellsystems abgeschätzt werden kann, ergibt sich für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm jeweils ein minimaler Abstand von 2,15 und 2,40 nm. Der Vergleich der abgeschätzten minimalen Abstände mit dem aus der Anpassung der Kurvenverläufe gewonnenen Radius des jeweiligen aktiven Volumens macht deutlich, dass dieser Radius deutlich größer ist als der theoretische minimale Abstand zwischen dem Modellsystem **2** und den Quantenpunkten.

Aufgrund der Dimensionen des Radius des aktiven Volumens kann dieser offensichtlich nicht dem minimalen Abstand zwischen Modellsystem und den jeweiligen Quantenpunkt zugeordnet werden. Ähnlich große Radien des aktiven Volumens ergaben sich bei den Untersuchungen von Thomas *et al.* zu dem Einfluss von Defektzuständen von CdSe und InP Quantenpunkten auf den Ladungstransferprozess zu einem Viologen-Derivat. Dabei wurden über das Perrin-Modell Radien von 67 und 50 nm jeweils für CdSe und InP Quantenpunkte ermittelt. Die im Vergleich zu den Dimensionen des Quantenpunkts und des Viologen-Derivates viel größerer Radius des aktiven Volumens wurden dabei auf Grundlage des Perrin-Modells erläutert. Das erste Viologen-Derivat, welches sich in dem aktiven Volumen befindet, bindet an die Oberfläche der Quantenpunkte und verursacht das Löschen der Emission aufgrund eines statischen Mechanismus. Demzufolge konnte bei geringen Konzentrationen des Viologen-Derivates keine

Tabelle 5: Ergebnisse der Anpassung der Kurvenverläufe aus Abbildung 3.7 A und B mittels des Perrin-Modells aus Gl. 30. Angegebene ist der direkt aus der Anpassung gewonnene Wert VN_A , das berechnete aktive Volumen V und der sich aus dem aktiven Volumen ergebende Radius R . Der Fehler für V und R ergibt sich dabei aus der Fortpflanzung des sich aus der Anpassung ergebenden Fehlers von VN_A .

Durchmesser / nm	VN_A / M^{-1}	V / cm^3	R / nm
2,0	$2,88 \cdot 10^5 (\pm 7610)$	$4,78 \cdot 10^{-16} (\pm 1,2 \cdot 10^{-20})$	$48,5 (\pm 9,49 \cdot 10^{-4})$
2,5	$1,96 \cdot 10^5 (\pm 1740)$	$3,25 \cdot 10^{-16} (\pm 2,8 \cdot 10^{-21})$	$42,7 (\pm 2,86 \cdot 10^{-4})$

Veränderung der Emissionslebensdauer beobachtet werden. Mit steigender Konzentration des Viologen-Derivates steigt die Anzahl an Molekülen in dem aktiven Volumen, wodurch die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass ein Viologen-Derivat die Emission des Quantenpunkts löscht, bevor dieses erneut aus dem aktiven Volumen diffundiert. Innerhalb der Emissionslebensdauer der Quantenpunkte werden somit die nicht an die Oberfläche gebundenen Viologen-Derivate als unbeweglich betrachtet ^[168]. Im Unterschied zu der in der vorliegenden Arbeit festgestellten Unabhängigkeit der Emissionslebensdauer von der Anwesenheit des Modellsystems **2**, konnten die Autoren in der vorgestellten Studie eine Veränderung der Emissionslebensdauer bei einer mittleren Anzahl der Moleküle im aktiven Volumen von $\lambda > 1$ feststellen.

Mithilfe des durch die Anpassung gewonnenen Wertes VN_A , kann für die jeweiligen Quantenpunkte für jede, in dem Titrationsexperiment eingesetzte Konzentration des Modellsystems **2**, eine mittlere Anzahl an Molekülen in dem jeweiligen aktiven Volumen λ berechnet werden ^[168]. Wird PL_0/PL der jeweiligen Quantenpunkte gegen λ aufgetragen, ergeben sich die in Abbildung 3.7 C dargestellten Kurvenverläufe. Dabei verdeutlichen die Kurvenverläufe das unabhängig von dem Durchmesser der CdSe Quantenpunkte, eine positive Abweichung bei $\lambda > 1$ einsetzt. Da keine Veränderung der Emissionslebensdauer, wie in den Untersuchungen von Thomas *et al.* festgestellt werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass die positive Abweichung das Resultat der statischen Wechselwirkung mit nicht nur einem Modellsystem ist, sondern mit mehreren. Eine der wesentlichen Limitierungen des Perrin-Modells besteht in der Annahme, dass die Effizienz des Löschesprozesses, sobald ein Quencher sich in dem aktiven Volumen befindet, gleich eins beträgt. Demzufolge wird nicht berücksichtigt, dass sich mehr als nur ein Quencher in dem aktiven Volumen aufhalten kann und somit mehrere Quencher gleichermaßen zum Löschesprozess der Quantenpunktemission beitragen.

Unter der zuvor begründeten Annahme, dass die Löschung der Quantenpunktemission eine Folge der statischen Wechselwirkung mit mehr als nur ein Modellsystem **2** ist, kann folgendes Gleichgewicht formuliert werden:



Im Vergleich zu dem zu Beginn formulierten Gleichgewicht für statisches Löschen (Gl. 21) berücksichtigt Gl. 31 die Wechselwirkung des Emitters mit mehreren Quenchern. Demzufolge gilt für die Gleichgewichts- bzw. Assoziationskonstante K_S :

$$K_S = \frac{[EQ_n]}{[E][Q]^n} \quad \text{Gl. 32}$$

Wird analog zur Herleitung der Stern-Volmer Gleichung für statisches Löschen für einen 1:1 Assoziation verfahren (vgl. Gl. 25), ergibt sich Gl. 33 für das statische Löschen bei der Assoziation mehrerer Quencher.

$$\frac{PL_0}{PL} = 1 + K_S[Q]^n \quad \text{Gl. 33}$$

Im Unterschied zu Gl. 25 beschreibt der zusätzlich eingefügte Parameter n in Gl. 33 die mittlere Anzahl des Modellsystems **2** pro Quantenpunkt. Tansakul *et al.* und Chen *et al.* verfolgten bei Ihren Untersuchungen zur Wechselwirkung von Quantenpunkten mit Nitroxidradikalen einen ähnlichen Ansatz ^[169,170]. Die Anpassung der Kurvenverläufe in Abbildung 3.7 mittels Gl. 33 bestätigt aufgrund der guten Anpassung der Daten die Annahme, dass es sich bei dem zugrunde liegenden Mechanismus um die statische Wechselwirkung mit mehr als nur ein Modellsystem **2** pro Quantenpunkt handeln muss. Aus der Anpassung der Daten können für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm die in Tabelle 6 zusammengefassten Werte für K_S und n entnommen werden. Der Vergleich der ermittelten Parameter macht deutlich, dass insbesondere die Assoziationskonstante K_S der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm einen ähnlichen Wert aufweisen. Dieser Umstand ist dahingehend nicht verwunderlich, da die verwendeten Quantenpunkte chemisch identisch sind und in Wechselwirkung mit dem gleichen Quencher treten, wodurch die Assoziationskonstante K_S in der gleichen Größenordnung liegen sollte. Unter der Annahme, dass die Assoziationskonstante unabhängig von dem Durchmesser der verwendeten Quantenpunkte ist, wurden die Daten global angepasst (vgl. Anhang 3), wobei die Assoziationskonstante über die beiden Datensätze geteilt wurde. Der Parameter n ist dabei für

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassung der Kurvenverläufe in Abbildung 3.7 A und B auf Basis von Gl. 33. Mit K_S der Assoziationskonstante und n der mittleren Anzahl des Modellsystems pro Quantenpunkt.

Durchmesser / nm	K_S / M^{-1}	n	K_S / M^{-1} (global)	n (global)
2,0	2640 (± 2410)	3,9 ($\pm 0,4$)	3270 (± 1480)	3,8 ($\pm 0,2$)
2,5	4110 (± 1180)	3,1 ($\pm 0,1$)		3,2 ($\pm 0,2$)

den jeweiligen Quantenpunkt ein frei und unabhängig variierbarer Parameter. Dass der einzige Unterschied bei der Wechselwirkung des Modellsystems **2** mit den jeweiligen Quantenpunkten die mittlere Anzahl des Modellsystems **2** pro Quantenpunkt ist, wird durch Experimente in der Literatur bestätigt, in denen die Struktur der Ligandenhülle in Abhängigkeit des Durchmessers der Quantenpunkte untersucht wurde^[171,172]. Dabei konnte festgestellt werden, dass Quantenpunkte mit kleinerem Durchmesser eine wesentlich ungeordnete Ligandenhülle aufweisen. Eine solche, möglicherweise durch die Oberflächenkrümmung ausgelöste Unordnung führt zu freien, nicht durch Liganden passivierte Stellen an der Oberfläche, mit denen neue Moleküle wie das Modellsystem **2** in Wechselwirkung treten können. Demzufolge sollte auch die mittlere Anzahl des Modellsystems **2** pro Quantenpunkt im Fall der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm größer sein. Tatsächlich liefert die Anpassung der Kurvenverläufe auf Basis von Gl. 33 für die kleineren Quantenpunkte einen tendenziell größeren Wert für n . Weiterhin bestätigt sich die bessere Zugänglichkeit des Modellsystems im Fall der kleineren Quantenpunkte durch das bereits bei geringeren Verhältnissen **2:QD** zu beobachtende ähnliche Maß der Löschung der Emission im Vergleich zu den größeren Quantenpunkten. Der sich durch die globale Anpassung ergebende Wert für K_S ist im Vergleich zu den durch die bisherigen Modelle gefundenen Werte um zwei Größenordnungen kleiner (vgl. Stern-Volmer Gleichung), was darauf zurückgeführt werden könnte, dass dieses Modell einen für das individuelle Modellsystem **2** effektiven Wert für die Assoziationskonstante K_S liefert. Der ermittelte Wert für K_S liegt dabei im Bereich von in der Literatur berichteten Assoziationskonstanten von 10^2 bis 10^5 M^{-1} für Quantenpunkt-Molekül Systeme wie z.B. verschiedenen Amininen oder Viologen, ist aber tendenziell einem Regime der geringen Assoziation ($<10^4 \text{ M}^{-1}$) zuzuordnen^[159,173-177].

Besonders auffällig ist der große Fehler von K_S , welcher sich aufgrund der starken Abhängigkeit der individuellen Parameter ergibt und somit andeutet, dass das vorgestellte Modell die Wechselwirkung mit mehreren Quenchern unzureichend beschreibt. Durchaus werden in diesem Modell mehrere Annahmen getroffen, welche im Fall von Quantenpunkten nicht zwingend zutreffen. Einerseits wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der möglichen Assoziationsstellen für jeden Quantenpunkt im Ensemble gleich ist und dass jede individuelle Assoziationsstelle die gleiche Affinität zu dem Modellsystem **2** aufweist. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Anzahl des Modellsystems **2** an der Quantenpunktoberfläche für jeden Quantenpunkt im Ensemble gleich ist. Nichtsdestotrotz liefert dieses sehr vereinfachte Modell einen Hinweis darauf, dass die Annahme der Wechselwirkung eines Quantenpunktes mit mehr als nur ein Modellsystem tendenziell korrekt ist.

Damit ähnelt die Wechselwirkung mit der Quantenpunktoberfläche den Adsorptionsverhalten von Molekülen an Oberflächen, wodurch die Assoziation des Modellsystems **2** mit der Quantenpunktoberfläche als Physi- oder Chemisorption in Form einer

Monolage von nicht miteinander wechselwirkenden Spezies betrachtet werden kann. Demzufolge sollte sich das beobachtete Löschverhalten über eine Langmuir-Adsorptionsisotherme beschreiben lassen, wie es in der Literatur für ähnliche Quantenpunkt-Molekül-Hybride Anwendung findet ^[134,178–181]. Da wie bereits erwähnt, die Anzahl n des Modellsystems **2** an der Quantenpunktoberfläche nicht für jeden Quantenpunkt im Ensemble identisch sein muss, kann hierbei erneut eine Poisson-Verteilung (Gl. 28) als Ausgangspunkt gewählt werden, mit λ der mittleren Anzahl des Modellsystems **2** an der Oberfläche der Quantenpunkte. Die Annahme, dass in Analogie zu dem Perrin-Modell nur die Quantenpunkte im Ensemble zu der Emission beitragen, die kein adsorbiertes Modellsystem an der Oberfläche aufweisen, ist dahingehend gerechtfertigt, da keine Veränderung der Emissionslebensdauer bei der Anwesenheit des Modellsystems beobachtet werden konnte (vgl. Abbildung 3.6). Demzufolge ist der zugrunde liegende Prozess im Rahmen der zeitlichen Auflösung des Experiments von <1 ns schneller als die strahlende Rekombination des Exzitons. Der Anteil der verbleibenden Emission PL/PL_0 kann somit als die Wahrscheinlichkeit $P(n = 0)$ aufgefasst werden, Quantenpunkte ohne adsorbiertes Modellsystem in dem Ensemble aufzufinden. Durch das Einsetzen von PL/PL_0 für $P(n = 0)$ und umstellen der Gl. 28 nach λ ergibt sich ^[175,179]:

$$\lambda = -\ln\left(\frac{PL}{PL_0}\right) \quad \text{Gl. 34}$$

Wird λ mit der maximalen Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen an der Oberfläche N_{max} in Verhältnis gesetzt, ergibt sich der Bedeckungsgrad θ des Modellsystems **2** an der jeweiligen Quantenpunktoberfläche. Der Bedeckungsgrad θ kann dabei über die bereits erwähnte Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden:

$$\frac{\lambda}{N_{max}} = \theta = \frac{\theta_{max}K_a[Q]_{frei}}{1 + K_a[Q]_{frei}} \quad \text{Gl. 35}$$

In Gl. 35 steht $[Q]_{frei}$ für die Konzentration des nicht an der Oberfläche adsorbierten Modellsystems (Gleichgewichtskonzentration) und K_a für die Adsorptionskonstante. Der Parameter θ_{max} berücksichtigt die Möglichkeit einer unvollständigen Bedeckung der Oberfläche, da die sich ursprünglich auf der Oberfläche befindlichen Liganden bereits einen großen Teil der Oberfläche einnehmen. Die Adsorption des Modellsystems erfolgt dabei am wahrscheinlichsten über Fehlstellen in der Ligandenhülle, die einen Zugang zu der Quantenpunktoberfläche darstellen ^[160]. Die Konzentration des freien Modellsystems kann mit Hilfe von λ , der Konzentration der Quantenpunkte $[QD]$ sowie der eingesetzten Konzentration des Modellsystems $[Q]$ über:

$$[Q]_{frei} = [Q] - \lambda[QD] \quad \text{Gl. 36}$$

abgeschätzt werden. Die maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen kann auf Grundlage der Annahme abgeschätzt werden, dass jedes Modellsystem und die sich ursprünglich auf der Oberfläche befindlichen Liganden ein eigenes Oberflächenatom beanspruchen. Die Anzahl der Oberflächenatome ergibt sich dabei über eine geometrische Überlegung, indem die Oberfläche des jeweiligen Quantenpunkts mit dem Radius R_{QD} durch die Kreisfläche des Seleniumions mit dem Ionenradius $R_{Se^{2-}}$ (0,198 nm, ^[182]) geteilt wird (Gl. 37). Der Faktor $\pi/4$ berücksichtigt die maximale Packungsdichte ^[175].

$$N_{max} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{4\pi R_{QD}^2}{\pi R_{Se^{2-}}^2} \right) \quad \text{Gl. 37}$$

Die Abschätzung von N_{max} führt jeweils zu 80 und 125 maximal mögliche Adsorptionsstellen an der Oberfläche der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm. Wird der Bedeckungsgrad θ gegen die Gleichgewichtskonzentration $[Q]_{frei}$ aufgetragen, ergibt sich für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 und 2,5 nm jeweils der in Abbildung 3.8 A dargestellte Kurvenverlauf. Dabei wird ersichtlich, dass der Verlauf der Adsorptionsisothermen sich für die beiden Durchmesser der Quantenpunkte deutlich unterscheidet. Während der Bedeckungsgrad der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm linear mit $[Q]_{frei}$ zunimmt, zeigt sich für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm nach einem ersten linearen Anstieg eine stark zunehmende Bedeckung mit dem Modellsystem 2. Der höhere Bedeckungsgrad in

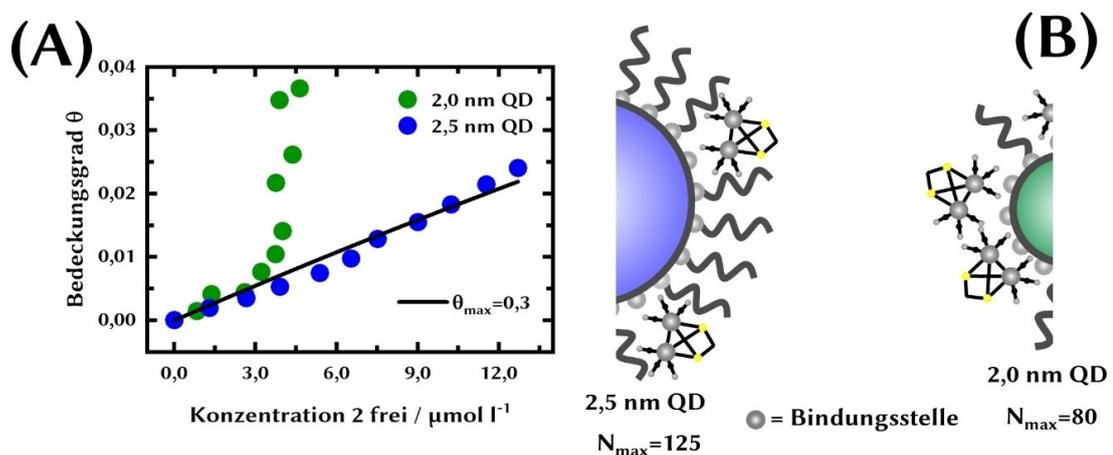


Abbildung 3.8: (A) Bedeckungsgrad θ in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration $[Q]_{frei}$ des Modellsystems 2 für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 (1,83 $\mu\text{mol l}^{-1}$) und 2,5 nm (0,79 $\mu\text{mol l}^{-1}$). Die Anpassung der Daten für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm erfolgte auf Basis einer Langmuir Adsorptionsisotherme (Gl. 35) wobei θ_{max} auf 0,3 festgesetzt wurde. (B) zeigt die schematische Darstellung der Quantenpunkte mit einer unterschiedlichen Anzahl an Defekten in der Ligandenhülle, welche vermutlich zu den sich unterschiedlich verhaltenden Adsorptionsisothermen in A führen.

den untersuchten Konzentrationsbereich im Fall der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm ist dabei auf die geringere maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen ($N_{max} = 80$) im Vergleich zu den Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm zurückzuführen.

Wird jeweils am letzten Datenpunkt in dem untersuchten Konzentrationsbereich (Abbildung 3.8 A) die mittlere Anzahl des Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche über $\lambda = \theta N_{max}$ abgeschätzt, ergibt sich für den jeweiligen Durchmesser der Quantenpunkte ein Wert von $\lambda \approx 3$. Da die Emission bei den letzten Datenpunkten bereits um ~95 % (vgl. Abbildung 3.5 B und Abbildung A 4) gelöscht wurde, ist somit unabhängig von dem Durchmesser der Quantenpunkte eine ähnliche mittlere Anzahl des Modellsystems an der Oberfläche nötig, um die Emission der Quantenpunkte im gleichen Ausmaß zu löschen. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Durchmessern besteht darin, dass die Anzahl von $\lambda \approx 3$ an der Oberfläche der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm bereits bei geringeren Konzentrationen des Modellsystems **2** erreicht wird. Demzufolge scheint die Oberfläche der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm für das Modellsystem **2** eine bessere Zugänglichkeit aufzuweisen. Wie bereits erwähnt, ist die bessere Zugänglichkeit möglicherweise auf die größere Unordnung und der damit einhergehenden größeren Anzahl an Defekten in der Ligandenhülle der kleineren Quantenpunkte zurückzuführen ^[171,172].

Weiterhin wird ersichtlich, dass unabhängig von dem Durchmesser der Quantenpunkte der jeweilige Verlauf des Bedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration des Modellsystems **2** keiner typischen Langmuir-Adsorptionsisotherme nach Gl. 35 entspricht. Erwartet werden würde aufgrund der limitierten Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen, dass die Isotherme ab einen bestimmten Bedeckungsgrad in eine Sättigung verläuft ^[183]. Aufgrund der sich ursprünglich auf der Oberfläche befindlichen Liganden ist bereits ein Großteil der möglichen Adsorptionsstellen für das Modellsystems **2** besetzt. Demzufolge könnte davon ausgegangen werden, dass bei der Adsorption des Modellsystems vorrangig über Defektstellen in der Ligandenhülle der maximale Bedeckungsgrad mit dem Modellsystem vergleichsweise gering seien sollte.

Werden die Parameter θ_{max} und K_a in Gl. 35 nicht festgesetzt, ergibt sich insbesondere für den maximalen Bedeckungsgrad im Rahmen des Langmuir-Modells, welches ausschließlich für die Bildung einer Monolage gültig ist, ein unrealistischer Wert von $\theta_{max} > 1$. Wird dahingegen der maximale Bedeckungsgrad θ_{max} für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm auf mindestens 0,3 festgesetzt, wird eine vergleichsweise gute Anpassung der Datenpunkte erreicht. Das lineare Verhalten ist dabei ein typisches Verhalten für eine Langmuir-Adsorptionsisotherme, wenn die eingesetzte Konzentration gering ist und somit eine Sättigung der Oberfläche erst bei höherer Konzentration eintritt. Die korrespondierende Adsorptionskonstante K_a für

$\theta_{max} = 0,3$ beträgt 6200 M^{-1} ($\pm 218 \text{ M}^{-1}$). Die Konzentration, die für das Erreichen des halben maximalen Bedeckungsgrad benötigt wird, kann über $1/K_a$ abgeschätzt werden [183]. Dabei zeigt sich, dass der halbe maximale Bedeckungsgrad erst bei einer Konzentration des Modellsystems **2** von $\sim 161 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ erreicht wird. Der Vergleich mit der in den Titrationsexperimenten maximal eingesetzten Konzentration von $15 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ im Fall der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von $2,5 \text{ nm}$ zeigt deutlich, dass das beobachtete Regime einer Langmuir-Adsorptionsisotherme bei geringer Konzentration zugeordnet werden kann.

Die für die Quantenpunkte mit einem Durchmesser von $2,5 \text{ nm}$ abgeschätzte Adsorptionskonstante für das Modellsystem **2** von 6200 M^{-1} liegt im Bereich zwischen 1,4-Benzochinon (200 M^{-1}) und einem Viologen-Derivat mit einem Carboxyl-Linker ($2,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) und ist somit erneut einer eher geringen Affinität zu der Quantenpunktoberfläche zuzuordnen [160,175]. Interessant ist dabei das für die beiden erwähnten Literaturberichte, der maximale Bedeckungsgrad θ_{max} bei $\sim 0,01$ liegt demzufolge auch in diesen beiden Beispielen die Annahme, dass die Adsorption hauptsächlich über Defektstellen in der Ligandenhülle erfolgt, valide ist. Im Unterschied dazu bedeutet der hier abgeschätzte maximale Bedeckungsgrad $\theta_{max}=0,3$ entweder, dass das Modellsystem aktiv Liganden von der Oberfläche verdrängt oder dass die Adsorption des Modellsystems zwar vorrangig über Defektstellen in der Ligandenhülle erfolgt, aber sich das Modellsystem zusätzlich in der Ligandenhülle selbst einlagert. Durch einen solchen unspezifischen Adsorptionsprozess des Modellsystems könnte somit ein höherer Bedeckungsgrad erreicht werden. Der aktive Austausch der Liganden an der Oberfläche mit dem Modellsystem **2** ist aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe und Ladung unwahrscheinlich und wird weiterhin durch die geringe Adsorptionskonstante bestätigt. Demzufolge erscheint eine unspezifische Adsorption über Defektstellen in der Ligandenhülle und die Einbettung des Modellsystems in die Ligandenhülle selbst für wahrscheinlicher. Da die Emission der Quantenpunkte am jeweiligen letzten Datenpunkt in den eingesetzten Konzentrationsbereich bereits um $\sim 95 \%$ gelöscht wurde, ist somit auf Basis der Emissionsspektroskopie die Aufzeichnung der vollständigen Adsorptionsisotherme

Tabelle 7: Maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen an der Quantenpunktoberfläche N_{max} und die mittlere Anzahl des Modellsystems **2** an der Quantenpunktoberfläche λ_{obs} am letzten Datenpunkt in Abbildung 3.8 A. Adsorptionskonstante K_a als Ergebnisse der Anpassung des Kurvenverlaufes auf Basis von Gl. 35 in Abbildung 3.8 A bei festgesetztem θ_{max} .

Durchmesser / nm	N_{max}	λ_{obs}	$K_a(\theta_{max}=0,3) / \text{M}^{-1}$
2,0	80	2,9	-
2,5	125	3,0	6200 (± 218)

mit der typischen Sättigung der Kurve nicht möglich und verdeutlicht die Limitierung der durchgeführten Emissionslöschexperimente. Gleichzeitig deutet die hohe Löscheffizienz in den eingesetzten Konzentrationsbereich bereits darauf, dass ein möglicher Transfer von Ladungsträgern zu einem sich in ausreichender Nähe zu der Quantenpunktoberfläche befindlichen Modellsystem sehr effizient verläuft.

Auf Grundlage der in diesen Abschnitt gewonnen Erkenntnisse wird ersichtlich, dass es sich bei der Wechselwirkung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **2** um eine statische Wechselwirkung von mehreren Modellsystemen mit einem Quantenpunkt handelt. Da der Adsorptionsprozess nicht vollständig über ein Langmuir-Modell beschrieben werden kann, ist davon auszugehen, dass die Adsorption des Modellsystems **2** nicht ausschließlich über Defektstellen in der Ligandenhülle erfolgt, sondern auch zu einem Teil durch die Einbettung des Modellsystems in die Ligandenhülle selbst.

3.5 Femtosekunden transiente Absorptionsspektroskopie an einem Quantenpunkt-FeFe-H₂asen-Hybrid

Das beobachtete Verhalten der Löschung der Emission bei der Wechselwirkung des einfachsten Modellsystems in der vorliegenden Arbeit ist äußerst komplex und unterscheidet sich insbesondere durch die Möglichkeit der Einbettung des Modellsystems in die Ligandenhülle von ähnlichen Quantenpunkt-Molekül-Systemen sowie von den wenigen Beispielen in der Literatur über die Wechselwirkung von H₂asen Modellsystemen mit Quantenpunkten [66,69,70,166,173,175,181,184,185]. Die bisher über den Löschprozess gewonnenen Erkenntnisse verdeutlichen, dass es sich um eine statische Wechselwirkung von mehreren Modellsystemen mit einem Quantenpunkt handelt. Wobei der eigentliche Prozess, der zu der Löschung der Emission führt, auf Grundlage der Unabhängigkeit der Emissionslebensdauer von der Anwesenheit des Modellsystems **2** auf einer Zeitskala <1 ns ablaufen muss. Die Untersuchung der Desaktivierungsprozesse der Quantenpunkte bei An- und Abwesenheit des Modellsystems **2** auf einer Zeitskala von <1 ns erfolgt auf Basis der fs-transienten Absorptionsspektroskopie.

Abbildung 3.9 A und B zeigen die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren für Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** nach Anregung bei 390 nm. Um einen Hinweis darauf zu erhalten, ob mehrere Exzitonen pro Quantenpunkt durch den Pump-Puls erzeugt werden, erfolgte die Abschätzung der mittleren Anzahl an Exzitonen pro Pump-Puls und Quantenpunkt N über die im Anhang 4 beschriebene Prozedur [123]. Die Abschätzung von N resultiert in einem Wert von 0,2. Demzufolge können bei der sich anschließenden Zuordnung der Zeitkonstanten zu verschiedenen Prozessen, Multiexzitonen-Prozesse wie z.B. die Auger-Rekombination ausgeschlossen werden [186]. Zusätzlich wurden TA-Experimente mit den identischen Proben bei verschiedenen Pump-Leistungen durchgeführt (vgl. Anhang 4). Da keine Veränderungen der Kinetiken festgestellt werden konnten, ist dieser Umstand als zusätzlicher Hinweis aufzufassen, dass die Experimente in einem Regime ausreichend geringer Anregungsdichte durchgeführt wurden, um Mehrfachanregungen zu vermeiden. Wie bereits in Abschnitt 2.2.5 beschrieben, resultiert das negative Signal bei 450 nm aus der Besetzung des Leitungsbandminimums mit Elektronen. Der Vergleich der beiden transienten Spektren mit den jeweiligen linearen Absorptionsspektren (schattierte Fläche in Abbildung 3.9 A und B) verdeutlicht, dass das negative Signal bei 450 nm nicht exakt mit dem ersten Absorptionsmaximum des linearen Absorptionsspektrums (~463 nm) übereinstimmt. Die Verschiebung des GSB-Signals zu höheren Energien ist dabei am wahrscheinlichsten auf die Überlagerung des GSB-Signals mit dem durch den Biexziton-Effekt hervorgerufenen (~480 nm, vgl. Abschnitt 2.2.5) positiven Signal zurückzuführen.

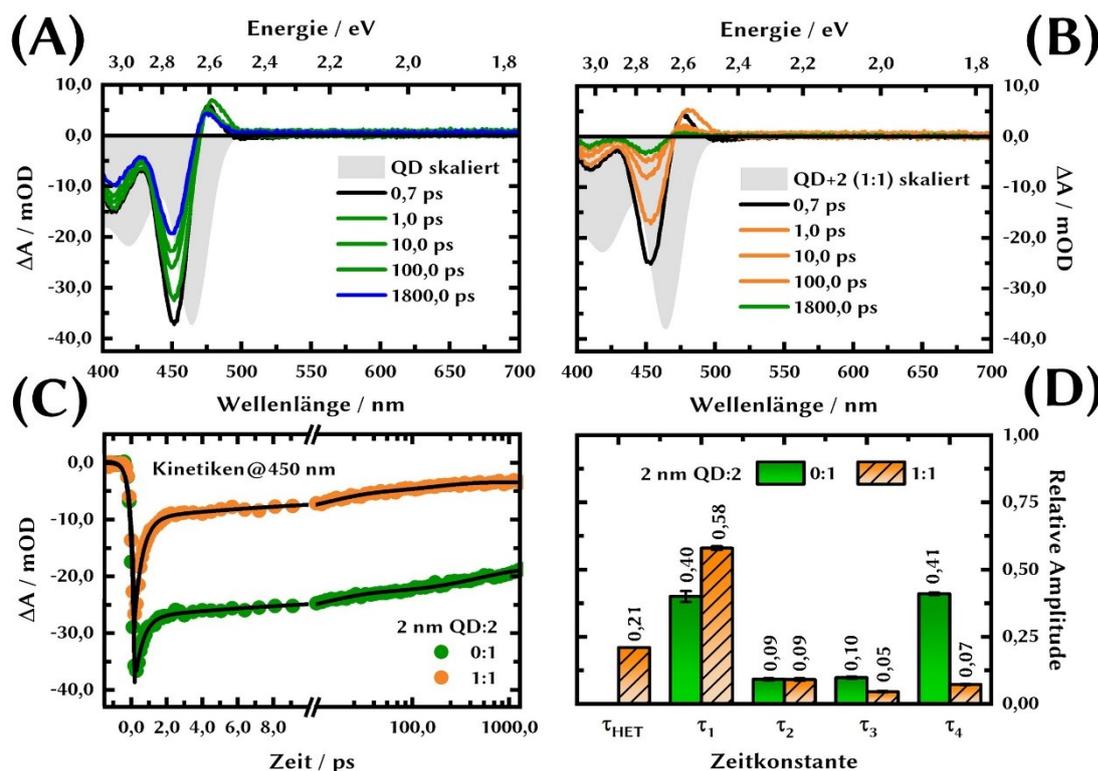


Abbildung 3.9: (A) und (B) zeigen die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren nach Anregung bei ~ 390 nm ($P=0,6$ mW) der CdSe Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,0 nm ($52,2 \mu\text{mol l}^{-1}$) jeweils bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** in einem 1:1 Verhältnis. Die Bedingungen, unter denen beide Datensätze aufgenommen wurden, waren bezüglich der Leistung des Pump-Strahls und der Konzentration der Quantenpunkte identisch. Die schattierte Fläche stellt jeweils das skalierte Absorptionsspektrum bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** dar. (C) zeigt jeweils die Kinetik des GSB-Signals bei 450 nm bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2**. In (D) ist die Gewichtung der verschiedenen, den Zeitkonstanten zugeordneten Prozessen bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** dargestellt.

Literaturberichten zufolge sollten für ähnliche FeFe-H₂ase Modellsysteme auf Basis von transientser Absorptionsspektroskopie und spektroelektrochemischen Untersuchungen typische Banden für die einfach reduzierte Spezies des jeweiligen Modellsystems bei ~ 400 und ~ 550 nm beobachtet werden können [66,187–189]. Spektrale Unterschiede zwischen den beiden transienten Spektren in den beobachteten Zeitfenster von bis zu 1800 ps, die auf die Anwesenheit der reduzierten Spezies deuten, können nicht festgestellt werden. Dass hierbei keine typischen Signaturen der einfach reduzierten Spezies beobachtet werden, ist möglicherweise auf die vergleichsweise geringe Ausgangskonzentration des Modellsystems **2** zurückzuführen, wodurch die intensivere der beiden Banden bei ~ 400 nm von dem GSB-Signal der Quantenpunkte überlagert wird. Weiterhin wäre die Bande bei ~ 550 nm aufgrund der viel geringeren Intensität im Vergleich zu der Bande bei ~ 400 nm nur sehr schwer zu detektieren.

Aufgrund der Sensitivität des GSB-Signals bei 450 nm für die Besetzung des Leitungsbandminimums mit Elektronen kann auch bei der Abwesenheit der oben beschriebenen typischen Signaturen für die reduzierte Spezies eine Aussage über die Dynamiken eines möglichen Elektronentransferprozesses getroffen werden. Demnach wird bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** mit einer schnelleren Entvölkerung des Leitungsbandminimums gerechnet. Abbildung 3.9 C zeigt die Entwicklung des GSB-Signals bei 450 nm bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** bis zu einer maximalen Verzögerungszeit von 1800 ps. Da der Pump-Puls mit einer Wellenlänge von 390 nm (3,18 eV) Elektronen in energetisch höher liegende Zustände im Vergleich zum Leitungsbandminimum ($E_g=2,58$ eV) anregt, ist der Aufbau des Signals der Intrabandrelaxation von „heißen“ Elektronen aus diesen Zuständen zu der Leitungsbandkante zuzuordnen. Die Anpassung des Aufbaus des Signals wird gut über eine monoexponentielle Funktion mit einer korrespondierenden Zeitkonstante von $\tau_{rise}=0,2$ ps beschrieben. Dieser Wert ist dabei in guten Einklang mit verschiedenen Literaturberichten über Quantenpunkte mit ähnlichem Durchmesser [120,190,191].

Das Abklingen des Signals bei der Abwesenheit des Modellsystems **2** kann über eine Summe aus drei exponentiellen Funktionen und einem zusätzlichen *Offset* beschrieben werden. Der *Offset*, im Folgenden als τ_4 bezeichnet, bezieht sich dabei auf eine Zeitkonstante, die außerhalb des Zeitfensters des Experiments von 1800 ps liegt. Die durch die

Tabelle 8: Zusammenfassung der durch die Anpassung der Kinetiken des GSB-Signals in Abbildung 3.9 C ermittelten Zeitkonstanten und ihre korrespondierenden relativen Amplituden A . τ_{rise} beschreibt die Relaxation heißer Elektronen zu der Leitungsbandkante und A_4 beschreibt die Amplitude der Zeitkonstante τ_4 , die außerhalb des Zeitfensters des Experiments liegt. τ_{HET} und A_{HET} beziehen sich auf einen „heißen“ Elektronentransfer von den Quantenpunkten zu dem Modellsystem **2**. Die Anpassung der Kinetik bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** erfolgte durch Festsetzen der Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , welche bei der Abwesenheit des Modellsystems **2** ermittelt wurden. Demzufolge stellen nur die Amplituden dieser beiden Komponenten freie Parameter für die Anpassung der Kinetik bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** dar. Die angegebenen Fehler der jeweiligen Komponenten ergeben sich aus der Anpassung der Daten.

	$\tau_{rise} /$ ps	$\tau_{HET} /$ ps A_{HET}	$\tau_1 /$ ps A_1	$\tau_2 /$ ps A_2	$\tau_3 /$ ps A_3	$\tau_4 /$ ps A_4
QD	0,2±0,1	-	0,5±0,1	12,5±1,3	490,1±58,7	>1800
		-	0,40±0,02	0,09±0,01	0,10±0,01	0,41±0,01
QD+2	0,2±0,1	<0,2	0,5	12,5	167,2±27,8	>1800
		0,21	0,58±0,01	0,09±0,01	0,05±0,01	0,07±0,01

Anpassung der Kinetiken bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** ermittelten Zeitkonstanten sowie die dazugehörigen relativen Amplituden können der Tabelle 8 entnommen werden.

Die beiden Zeitkonstanten τ_1 (0,5 ps) und τ_2 (12,5 ps) können auf Basis von Literaturberichten am wahrscheinlichsten auf den Transfer eines sich an der Leitungsbandkante befindlichen Elektrons zu Fehlstellen an der Oberfläche und im Kristallgitter der Quantenpunkte zurückgeführt werden [120,192,193]. Die radiative Rekombination eines sich an der Leitungsbandkante befindlichen Elektrons mit einem im Valenzband lokalisierten Lochs wird vermutlich über die beiden Zeitkonstanten τ_3 und τ_4 beschrieben. Dabei werden im folgenden τ_4 alle Relaxionsprozesse zugeordnet, die langlebiger als 1800 ps sind. Demnach können auch die beiden durch die Emissionslebensdauer der Quantenpunkte ermittelten Zeitkonstanten (49 und 175 ns, vgl. Abschnitt 3.1) τ_4 zugeordnet werden. Gleichzeitig wäre τ_3 mit 490,1 ps aufgrund der geringen zeitlichen Auflösung des Experiments zur Bestimmung der Emissionslebensdauer von ~ 1 ns, nicht sichtbar. Interessant ist, dass die relativen Amplituden von τ_1 und τ_4 das höchste Gewicht aufweisen (Abbildung 3.9 D). Demzufolge erfolgt die Relaxation eines großen Teils der Quantenpunkte nicht nur über die radiative Rekombination von Leitungsbandelektronen mit Valenzbandlöchern, sondern auch zu einem großen Teil über den Transfer von Elektronen zu Fehlstellen. Indirekt wird somit die bereits in den vorherigen Abschnitten vermutete Anwesenheit von Fehlstellen an der Oberfläche durch beispielsweise nicht vollständig durch die Liganden abgesättigte Bindungen sowie deren Bedeutung für die Assoziation mit dem Modellsystem **2** bestätigt.

Da der Transfer von Elektronen in Fehlstellen den schnellsten Prozess bei der Abwesenheit des Modellsystems **2** darstellt, sollte für einen effizienten Elektronentransfer von den Quantenpunkten zu dem Modellsystem **2** dieser Transferprozess auf einer schnelleren, jedoch aber mindestens auf der gleichen Zeitskala verlaufen wie der Transfer von Elektronen in Fehlstellen. Bei der Betrachtung der Entwicklung des GSB-Signals bei 450 nm bei der Anwesenheit des Modellsystems **2**, wird ersichtlich, dass der Abklingprozess im Vergleich zu der Abwesenheit des Modellsystems beschleunigt ist (Abbildung 3.9 C). Aufgrund der bereits mehrfach erwähnten Sensitivität des GSB-Signals für Elektronen an der Leitungsbandkante ist diese Beobachtung ein erster Hinweis auf einen Elektronentransferprozess zu dem Modellsystem **2**. Die Anpassung des abklingenden GSB-Signals erfolgt in Analogie zu der Abwesenheit des Modellsystems **2** über eine Summe aus insgesamt vier exponentiellen Funktionen. Werden alle Parameter während der Anpassungsroutine frei gelassen, zeigt sich, dass innerhalb des Fehlers des jeweiligen Parameters die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 zu den Zeitkonstanten bei der Abwesenheit des Modellsystems **2** identisch sind (vgl. Anhang 4). Um die Anpassung der Kinetik weiter einzuschränken, wurden die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 während der Anpassungsroutine festgesetzt, wobei die jeweiligen Amplituden frei gelassen wurden. Der

einzigste Prozess, der durch die Zugabe des Modellsystems **2**, eine signifikante Veränderung aufweist, ist der mit der Zeitkonstante τ_3 verbundene Prozess (490,1 auf 167,2 ps).

Auch wenn die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 sich durch die Zugabe des Modellsystems **2** nicht verändern, ist es die Gewichtung insbesondere des mit τ_1 verbundenen Prozesses (vgl. relative Amplituden in Abbildung 3.9 D), der zu der Beschleunigung des abklingenden GSB-Signals führt. In der Anwesenheit des Modellsystems **2** steigt die relative Amplitude von τ_1 von 0,41 auf 0,58, während die relative Amplitude von τ_4 von 0,41 auf 0,07 sinkt. Die Abnahme der relativen Amplitude A_4 und die Zunahme von A_1 verdeutlicht, dass das Elektron im Leitungsband für den größten Teil der Quantenpunkte auf einer Zeitskala von <1800 ps aus diesem Zustand entfernt wird. Diese Beobachtung wird durch die Löschung der Emission und der Unabhängigkeit der Emissionslebensdauer von der zugegebenen Menge des Modellsystems **2** zusätzlich bestätigt (vgl. Abschnitt 3.4.1). Im Vergleich dazu kann keine Veränderung in der Gewichtung des τ_2 zugeordneten Prozesses festgestellt werden, womit dieser Prozess weitestgehend unabhängig von der Anwesenheit des Modellsystems **2** erscheint.

Neben diesen durch die Anpassung des abklingenden GSB-Signals bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** gewonnenen Erkenntnisse kann ein weiterer Aspekt beobachtet werden. Werden die Intensitäten nach beendetem Aufbau des GSB-Signals miteinander verglichen, zeigt sich, dass die Intensität des GSB-Signals bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** kleiner ist als bei der Abwesenheit des Modellsystems **2**. Da die Experimente bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden und der Beitrag des Modellsystems **2** zu dem Absorptionsspektrum in einem 1:1 Verhältnis vernachlässigbar gering ist (vgl. Anhang 3), ist davon auszugehen, dass hierbei ein weiterer Prozess eine Rolle spielen muss. Der Pump-Puls besitzt mit 390 nm ausreichend Energie, um ein Elektron der hier verwendeten Quantenpunkte in einen Zustand über der Leitungsbandkante anzuregen, wodurch das beobachtete Verhalten auf den Transfer eines Elektrons aus diesen „heißen“ Zuständen zu dem Modellsystem **2** hindeutet. Aufgrund des Transfers von „heißen“ Elektronen zu dem Modellsystem **2** sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron zum Leitungsbandminimum relaxiert, wodurch die Intensität des GSB-Signals reduziert wird (vgl. Abbildung 3.9 C). Ein solcher „heißer“ Elektronentransferprozess (HET) ist für verschiedene Halbleiter-Molekül oder -Metallnanopartikel Systeme bekannt und ist dahingehend interessant, da durch einen solchen Prozess die überschüssige Energie nicht als Wärme abgeführt wird, sondern in Form von „heißen“ Elektronen auf einen potenziellen Akzeptor übertragen werden kann [194–197].

Die Zunahme der relativen Amplitude von τ_1 bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** deutet darauf, dass das Elektron eines Teils der angeregten Quantenpunkte erst nach der Relaxation zu der Leitungsbandkante zu dem Modellsystem **2** transferiert wird.

Dieser Transferprozess scheint dabei auf einer nahezu identischen Zeitskala zu verlaufen wie der zuvor erwähnte Transfer von Elektronen in Fehlstellen. Ein ähnliches Verhalten konnten auch Harvie *et al.* in einem System aus CdTe/CdS-Kern-Schale Quantenpunkte mit einem Chinon-Liganden als Elektronenakzeptor beobachten [197]. Ob dieser Transferprozess direkt ausgehend von der Leitungsbandkante oder mediiert durch Fehlstellen zu dem Modellsystem **2** erfolgt, kann auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden. Weiterhin zeigt sich, dass wie bereits angemerkt die Geschwindigkeit des mit τ_3 verbundenen Prozesses bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** deutlich reduziert ist und somit einen Hinweis darauf liefert, dass der Transferprozess auf verschiedenen Zeitskalen verläuft. Dieser Umstand ist dahingehend nicht verwunderlich, da bereits die Emissionslöschexperimente einen Hinweis darauf lieferten, dass es aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe und Ladung des Modellsystems zu einer unspezifischen Assoziation mit den Quantenpunkten kommen kann (vgl. Abschnitt 3.4.2). Eine solche unspezifische Wechselwirkung in Form der Einbettung des Modellsystems in die Ligandenhülle hätte verschiedene Abstände, aber auch Assoziationsgeometrien zur Folge und könnte somit diesen auf verschiedenen Zeitskalen verlaufenden Transferprozess erklären [198–200]. Das bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** innerhalb der maximalen zeitlichen Auflösung des Experiments von 1800 ps kein vollständiges Abklingen des GSB-Signals beobachtet werden kann, ist darauf zurückzuführen, dass selbst bei den hier eingesetzten 1:1 Verhältnis immer noch Quantenpunkte in dem Ensemble existieren, die nicht mit einem Modellsystem assoziiert sind und demnach über andere Desaktivierungspfade in den Grundzustand relaxieren.

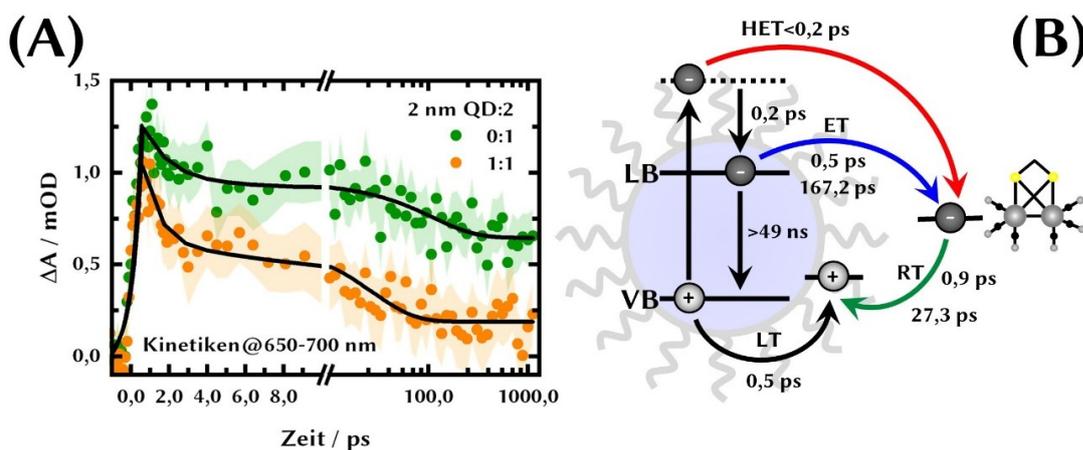


Abbildung 3.10: (A) zeigt jeweils die Kinetik bei An- und Abwesenheit des Modellsystems **2** die der Dynamik von in Fehlstellen gefangenen Löchern zugeordnet werden kann. Die jeweiligen Kinetiken wurden dabei durch die Mittelung des positiven Signals zwischen 650 und 700 nm erhalten (vgl. Abbildung 3.9 A und B). Die schattierte Fläche repräsentiert den durch die Mittelung der Signale erhaltenen Fehler. In (B) ist das auf den TA-Experimenten basierende vorläufige Modell für den Transfer eines Elektrons (HET und ET) auf das Modellsystem **2** sowie dessen Rücktransfer (RT) schematisch dargestellt.

Auf Basis des GSB-Signals konnten die verschiedenen Zeitkonstanten verschiedenen Transferprozesse des Elektrons zugeordnet werden. Ein weiteres Signal in den transienten Spektren in Abbildung 3.9 A und B gibt Aufschluss über die Dynamik von in Fehlstellen gefangenen Löchern. Dabei zeigen verschiedene experimentelle, aber auch theoretische Untersuchungen, dass das im Vergleich zum GSB-Signal rot verschobene schwache positive Signal den in Fehlstellen gefangenen Löchern zugeordnet werden kann [120,201,202]. Durch die Mittelung des Signals zwischen 650 und 700 nm wird die in Abbildung 3.10 A dargestellte Kinetik erhalten. Der Aufbau des Signals kann unabhängig von der Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2**, monoexponentiell angepasst werden. Mit τ_{rise} von 0,5 ps beschreibt der Aufbau des Signals den Transfer eines im Valenzband lokalisierten Lochs in Fehlstellen (LT). Das Abklingen des Signals kann bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** mit einer Summe aus drei exponentiellen Funktionen angepasst werden (Tabelle 9). Die letzte Zeitkonstante τ_3 beschreibt hierbei erneut einen Prozess, der außerhalb des Zeitfensters des Experiments von 1800 ps liegt. Bei der Abwesenheit des Modellsystems **2** ergeben sich für die beiden Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 jeweils 1,5 und 112,2 ps. Dabei können τ_1 und τ_2 keiner Zeitkonstante der durch das abklingenden GSB-Signals ermittelten Zeitkonstanten zugeordnet werden. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die beiden ermittelten Zeitkonstanten für die Lochdynamiken am wahrscheinlichsten der Rekombination mit in Fehlstellen gefangenen Elektronen zuzuordnen sind.

In der Anwesenheit des Modellsystems **2** kann eine Beschleunigung der mit τ_1 und τ_2 verbundenen Prozesse beobachtet werden. Des Weiteren ist eine Zunahme der relativen Amplituden zu verzeichnen. Gleichzeitig sinkt die relative Amplitude des mit τ_3 verbundenen Prozesses von 0,46 auf 0,13. Da aufgrund der Lage des Valenzbandes der

Tabelle 9: Zusammenfassung ermittelten Zeitkonstanten und ihre korrespondierenden relativen Amplituden für die Dynamiken von in Fehlstellen gefangenen Löchern. τ_{rise} beschreibt den Transfer von Löchern zu Fehlstellen. A_3 beschreibt die Amplitude der Zeitkonstante τ_3 , die außerhalb des beobachteten Zeitfenster des Experiments liegt. Die Fehler der jeweiligen Zeitkonstante und Amplitude ergeben sich aus der Anpassung der jeweiligen Kinetik.

	τ_{rise} / ps	τ_1 / ps A_1	τ_2 / ps A_2	τ_3 / ps A_3
QD	0,5±0,1	1,5±0,6	112,2±38,9	>1800
		0,32±0,11	0,22±0,03	0,46±0,02
QD+2	0,5±0,1	0,9±0,3	27,3±6,0	>1800
		0,57±0,14	0,30±0,029	0,13±0,01

Quantenpunkte zu der Lage des HOMO-Niveaus des Modellsystems **2** ein Lochtransfer weitestgehend ausgeschlossen werden kann (vgl. Abschnitt 3.3) ist somit die hier beobachtete Beschleunigung auf die Rekombination des auf das Modellsystem **2** übertragenen Elektrons mit den in den Fehlstellen gefangenen Löchern zurückzuführen. Dass die Rekombination der Ladungsträger auf verschiedenen Zeitskalen beobachtet werden kann, könnte dabei erneute auf verschiedene Abstände und Assoziationsgeometrien des Modellsystems **2** hindeuten. Weiterhin könnte die energetische Verteilung der Fehlstellen, in denen die Löcher gefangen werden, zu dem beobachteten Verhalten führen. Die Rekombination auf einer so kurzen Zeitskala verdeutlicht die Wichtigkeit, dass nicht nur das Elektron, sondern auch das Loch aus dem System extrahiert wird, um einen möglichst langlebigen ladungsgetrenten Zustand zu garantieren. In Analogie zu dem GSB-Signal bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** ist die Intensität des Signals nach beendetem Aufbau etwas geringer als bei der Abwesenheit des Modellsystems **2**. Dieser Effekt könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Assoziation des Modellsystems **2** mit den Quantenpunkten dazu führt, dass ein Teil der Fehlstellen abgesättigt wird. Demzufolge sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch in diese Fehlstellen transferiert wird. Problematisch ist jedoch die geringe Signalintensität in den Bereich zwischen 650 und 700 nm und der damit verbundene große Fehler, der eine endgültige Aussage über diesen Effekt nicht ermöglicht.

Auf Grundlage der in diesen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse der TA-Experimente in Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2**, kann das in Abbildung 3.10 B dargestellte vorläufige Modell aufgestellt werden. Nach Anregung eines Elektrons in einen „heißen“ Zustand wird das Elektron eines Teils der Quantenpunkte direkt auf das Modellsystem **2** übertragen (HET). Das Elektron der restlichen Quantenpunkte in diesen „heißen“ Zuständen relaxiert innerhalb von $\sim 0,2$ ps zu dem Leitungsbandminimum. Aufgrund der unspezifischen Wechselwirkung des Modellsystems **2** mit den Quantenpunkten erfolgt der Elektronentransferprozess von dem Leitungsbandminimum mit 0,5 und 167,2 ps auf zwei verschiedenen Zeitskalen (ET). Da das durch die Anregung generierte Loch nicht aus dem System abgeführt wird, kommt es zur schnellen Rekombination des auf das Modellsystem **2** übertragenen Elektrons mit dem in Fehlstellen gefangenen Lochs (RT). Da es sich hierbei nur um ein vorläufiges Modell handelt, sollten weitere Untersuchungen erfolgen, indem insbesondere die Abhängigkeit des GSB-Signals von der Konzentration des Modellsystems überprüft wird. Solche Experimente könnten weiterhin dazu führen, dass Signaturen des einfach reduzierten Modellsystems detektiert werden, wodurch genauere Aussagen über Transfer- und Rekombinationsprozesse getroffen werden könnten. Weiterhin sollte für eine Bestätigung des „heißen“ Elektronentransferprozesses Experimente durchgeführt werden, bei denen die Quantenpunkte bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** bei verschiedenen Pump-Energien angeregt werden. Die Anregung eines Elektrons direkt zu der Leitungsband-

kante sollte einen „heißen“ Elektronentransferprozesses verhindern, wodurch kein Unterschied zwischen der Signalintensität bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **2** mehr festgestellt werden sollte.

3.6 Einfluss von FeFe-H₂asen Modellsystemen mit Kopplungsgruppen auf das Emissionslöschverhalten von CdSe Quantenpunkten

In den vorherigen Abschnitten 3.4 und 3.5 konnte gezeigt werden, dass die Emission der Quantenpunkte aufgrund der unspezifischen Wechselwirkung mit mehreren einfachen Modellsystemen ohne potenzielle Kopplungsgruppe und Ladung gelöscht wird. Die Löschung der Emission kann dabei auf Grundlage von TA-Experimenten auf einen Elektronentransferprozess zurückgeführt werden. Dieser Transferprozess verläuft dabei vermutlich aufgrund der unspezifischen Assoziation des einfachen Modellsystems **2** mit den Quantenpunkten auf verschiedenen Zeitskalen < 1 ns. Da es sich bei der Reduktion von zwei Protonen zu Wasserstoff um einen Zwei-Elektronen-Prozess handelt, ist es erforderlich, dass das katalytische Zentrum während der ablaufenden Reaktion an der Oberfläche verbleibt bzw. dessen Position relativ zu der Oberfläche nicht verändert. Aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe des Modellsystems **2** sind diese Voraussetzungen nicht zwingend gegeben. Um eine stabile Anbindung in Form einer Chemisorption an die Quantenpunktoberfläche zu gewährleisten, wurde das katalytische Zentrum insgesamt um vier verschiedene potenzielle Kopplungsgruppen erweitert¹¹. Abbildung 3.11 A zeigt die verschiedenen Strukturen der Kopplungsgruppen, wobei das katalytische Zentrum unabhängig von der Kopplungsgruppe unverändert bleibt.

Bei dem Modellsystem **4**, handelt es sich um einen Ester der Liponsäure. Die beiden Schwefelatome sind dabei über eine Ringstruktur miteinander verbunden (Dithiolan-Gruppe). Die Öffnung dieser Ringstruktur führt zu zwei möglichen Kopplungsgruppen, wodurch eine stabilere Anbindung an die Quantenpunktoberfläche ermöglicht werden könnte. Liganden mit ähnlichen Strukturmerkmalen werden bereits in der Literatur zum Austausch der hydrophoben TOPO-Liganden eingesetzt, um die Quantenpunkte von unpolaren Lösungsmitteln in polare zu überführen. Die Öffnung dieser Ringstruktur erfolgt laut verschiedenen Literaturberichten häufig durch die Reduktion mit NaBH₄ oder durch die UV-Bestrahlung einer Mischung aus Liganden in der geschlossenen Form und Quantenpunkten [203–206]. Die Kombination dieses Strukturmerkmals mit einem katalytischen Zentrum wie die hier zum Einsatz kommende FeFe-H₂ase ist jedoch nicht bekannt. Das Modellsystem **8**, mit einer Carboxylgruppe als potenzielle Kopplungsgruppe ist bereits in der Literatur beschrieben. Dabei wurde es jedoch im Vergleich zu der vorliegenden Arbeit nicht an die Oberfläche von Quantenpunkten gekoppelt, sondern in einen Proteinkäfig (Ferritin) unter anderem zusammen mit einem Ru-Komplex als Lichtsammelteinheit immobilisiert [207,208]. Das Modellsystem **6** weist mit den

¹¹ Die Synthese und strukturelle Charakterisierung der hier vorgestellten Modellsysteme wurde von Stefan Benndorf (AG Weigand, Institut für anorganische und analytische Chemie, FSU Jena) durchgeführt.

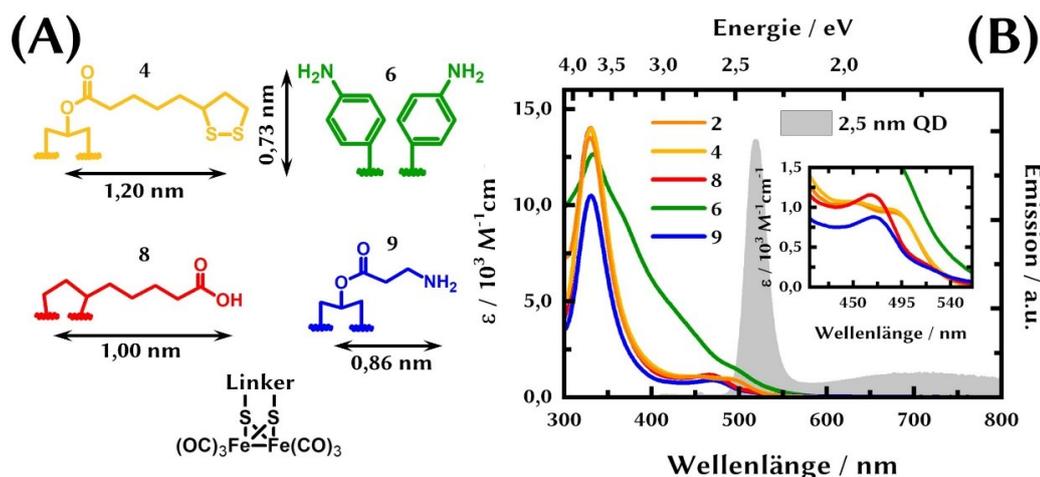


Abbildung 3.11: (A) Schematische Darstellung des katalytischen Zentrums und den verschiedenen in diesen Abschnitt untersuchten Kopplungsgruppen. Zusätzlich sind die Abstände zwischen der jeweiligen Kopplungsgruppe und dem katalytischen Zentrum eingezeichnet. (B) Extinktionsspektren der verschiedenen Modellsysteme mit und ohne Kopplungsgruppe im Vergleich zu dem Emissionsspektrum ($\lambda_{ex}=400$ nm) von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Toluol. Der Einschub zeigt den vergrößerten MMCT-Bereich der Modellsysteme.

beiden Anilingruppen insgesamt zwei potenzielle Kopplungsgruppen auf, die möglicherweise eine stabilere Anbindung des Modellsystems an die Quantenpunktoberfläche erlauben. Des Weiteren könnten die beiden aromatischen Gruppen aufgrund der höheren Steifigkeit dafür sorgen, dass die Position relativ zu der Quantenpunktoberfläche während des katalytischen Prozesses unverändert bleibt. Im Vergleich zu den anderen hier beschriebenen Modellsystemen wurde das Modellsystem 6 bereits zusammen mit halbleitenden ZnS Nanopartikeln hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität untersucht [73]. Als Ester von β -Alanin weist das Modellsystem 9 eine strukturelle Ähnlichkeit zu dem Modellsystem 4 auf, unterscheidet sich jedoch in der Länge der aliphatischen Kette und der eigentlichen Kopplungsgruppe. In Analogie zu dem Modellsystem 4 ist auch das Modellsystem 9 in der Literatur bislang noch nicht beschrieben. Weiterhin wurde keines der hier beschriebenen Modellsysteme hinsichtlich des Einflusses auf das Emissionsverhalten von CdSe Quantenpunkten bzw. deren Stabilität an der Quantenpunktoberfläche untersucht.

Abbildung 3.11 B kann das Extinktionsspektrum des jeweiligen Modellsystems in Toluol im Vergleich zu dem Emissionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm entnommen werden. Der Vergleich der Modellsysteme mit Kopplungsgruppe mit dem Modellsystem 2 verdeutlicht, dass sich die Lage des Absorptionsmaximums bei ~ 330 nm sowie der dazugehörige Extinktionskoeffizient durch die Einführung der jeweiligen Kopplungsgruppe kaum verändern. Unterschiede in den Absorptionsspektren werden nur in der Position der MMCT-Bande im Bereich von 450 bis 500 nm beobachtet. Dabei verschieben sich insbesondere die Banden des Modellsystems

Tabelle 10: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten der verschiedenen Modellsysteme mit Kopplungsgruppe im Vergleich zu dem Modellsystem **2** ohne Kopplungsgruppe in Toluol. Mit ϵ_{max} dem Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum λ_{max} , λ_{MMCT} der Lage der MMCT-Bande, J dem Überlappintegral mit dem korrespondierenden Förster-Radius R_0 und der Rate eines möglichen RET-Prozesses k_{ENT} .

Modellsystem	$\epsilon_{max} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{MMCT} / \text{nm}$	$J / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{nm}^4$	k_{ENT} / s^{-1}
	$\lambda_{max} / \text{nm}$		R_0 / nm	
2	13513	491	$1,27 \times 10^{13}$	$1,22 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	330		1,49	
4	13994	488	$1,61 \times 10^{13}$	$1,36 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	331		1,55	
6	12648	496	$3,46 \times 10^{13}$	$1,05 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
	333		1,76	
8	14020	467	$1,01 \times 10^{13}$	$1,43 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	330		1,43	
9	10499	469	$1,17 \times 10^{13}$	$2,42 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	331		1,47	

8 und **9** zu höheren Energien im Vergleich zu dem Modellsystem **2** (vgl. Tabelle 10 und Einschub Abbildung 3.11 B). Wie bereits für das einfache Modellsystem **2** ohne Kopplungsgruppe konnte auch für die Modellsysteme mit Kopplungsgruppe keine Emission beobachtet werden.

Der Vergleich des jeweiligen Extinktionsspektrums mit dem Emissionsspektrum der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm verdeutlicht, dass auch bei den Modellsystemen mit Kopplungsgruppe der Überlapp der Spektren vergleichsweise gering ist. Für das Modellsystem **2** wurde bereits in Abschnitt 3.3 aufgrund des kleinen Überlappintegrals (Gl. 6) und Förster-Radius (Gl. 7) ein RET-Prozess als Ursache für die Löschung der Emission ausgeschlossen. Signifikante Unterschiede des Überlappintegrals und Förster-Radius der Modellsysteme **4** bis **9**, im Vergleich zu dem Modellsystem **2** können nicht festgestellt werden (vgl. Tabelle 10). Zusätzlich kann erneut die Rate k_{ENT} für einen möglichen RET-Prozess über Gl. 9 abgeschätzt werden. Für die Abschätzung von k_{ENT} wird hierbei angenommen, dass das Modellsystem mit der jeweiligen Kopplungsgruppe an die Quantenpunktoberfläche bindet. Demnach ergibt sich der maximale Abstand zwischen einem Quantenpunkt und dem jeweiligen Modellsystem aus der Summe des Quantenpunktradius ($\sim 1,25$ nm) und dem Abstand der Kopplungsgruppe zu

dem katalytischen Zentrum¹² (Abbildung 3.11 A). Der Vergleich der abgeschätzten RET-Raten in Tabelle 10 mit der Desaktivierungsrate des Exzitons von $2,12 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 3.3) verdeutlicht, dass ein RET-Prozess für die verschiedenen Modellsysteme mit Kopplungsgruppe unwahrscheinlich ist. Demzufolge ist auch hierbei die Ursache für die Löschung der Quantenpunktemission bei der Anwesenheit des jeweiligen Modellsystems mit Kopplungsgruppe am wahrscheinlichsten auf einen Elektronentransferprozess zurückzuführen.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Modellsysteme **4** bis **9** auf das Emissionslöschverhalten der CdSe Quantenpunkte erfolgte wie bereits schon für das Modellsystem **2** als Titrationsexperiment (vgl. Abschnitt 3.4.1 und 2.2.2). Abbildung 3.12 A bis D zeigt jeweils die Stern-Volmer Diagramme für die Modellsysteme **4** bis **9**. Die korrespondierenden Absorptions- und Emissionsspektren können dem Anhang 5 entnommen werden. Signifikante Verschiebungen der Banden in den Absorptions- und Emissionsspektren der Quantenpunkte bei der Anwesenheit des Modellsystems **4** (Verhältnis 24:1) und **6** (Verhältnis 25:1) konnten nicht festgestellt werden. Jedoch wird bei der sukzessiven Zugabe des Modellsystems **8** und **9** eine Verschiebung des Absorptionsspektrums der Quantenpunkte zu höheren Energien beobachtet. Die Verschiebung ist mit 4,8 und 14,5 meV jeweils für das Modellsystem **8** (Verhältnis 11:1) und **9** (Verhältnis 21:1) zwar vergleichsweise gering, liefert aber bereits einen ersten Hinweis auf eine mögliche Anbindung der Modellsysteme an die Quantenpunktoberfläche (Anhang 5).

Bei der Betrachtung der Stern-Volmer Diagramme in Abbildung 3.12 A und B für das Modellsystem **4** und **6** wird ersichtlich, dass ähnlich zu dem Modellsystem **2** (vgl. Abschnitt 3.4.1) auch bei diesen Modellsystemen der Kurvenverlauf deutlich von einem linearen Verhalten abweicht. Unterschiede in dem Löschverhalten der Bandkanten- und Fehlstellenemission der Quantenpunkte können nicht festgestellt werden. Aufgrund der positiven Abweichung der Stern-Volmer Diagramme kann der Kurvenverlauf mit der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen modifizierten Form der Stern-Volmer Gleichung angepasst werden und deutet somit darauf, dass mehr als nur ein Modellsystem pro Quantenpunkt nötig ist, um die Emission in dem beobachteten Ausmaß zu löschen. Demzufolge ergibt sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe für das Modellsystem **4** und **6** eine mittlere Anzahl des jeweiligen Modellsystems pro Quantenpunkt von 3,7 und 3,2 (vgl. Tabelle 11). Der Vergleich der Assoziationskonstante des Modellsystems **4** von 1340 M^{-1} mit der in Abschnitt 3.4.2 für das Modellsystem **2** ermittelten Assoziationskonstante von 3270 M^{-1} zeigt, dass die beiden Konstanten in der gleichen Größenordnung liegen (vgl. Tabelle 11). Demnach ist auch für das Modellsystem **4** die Assoziation mit den Quantenpunkten eher einem Regime geringer Assoziation zuzuordnen. Das

¹² Die Abschätzung der Abstände zwischen der Kopplungsgruppe und dem katalytischen Zentrum erfolgte aus kristallographischen Daten durch Stefan Benndorf (AG Weigand, Institut für anorganische und analytische Chemie, FSU Jena).

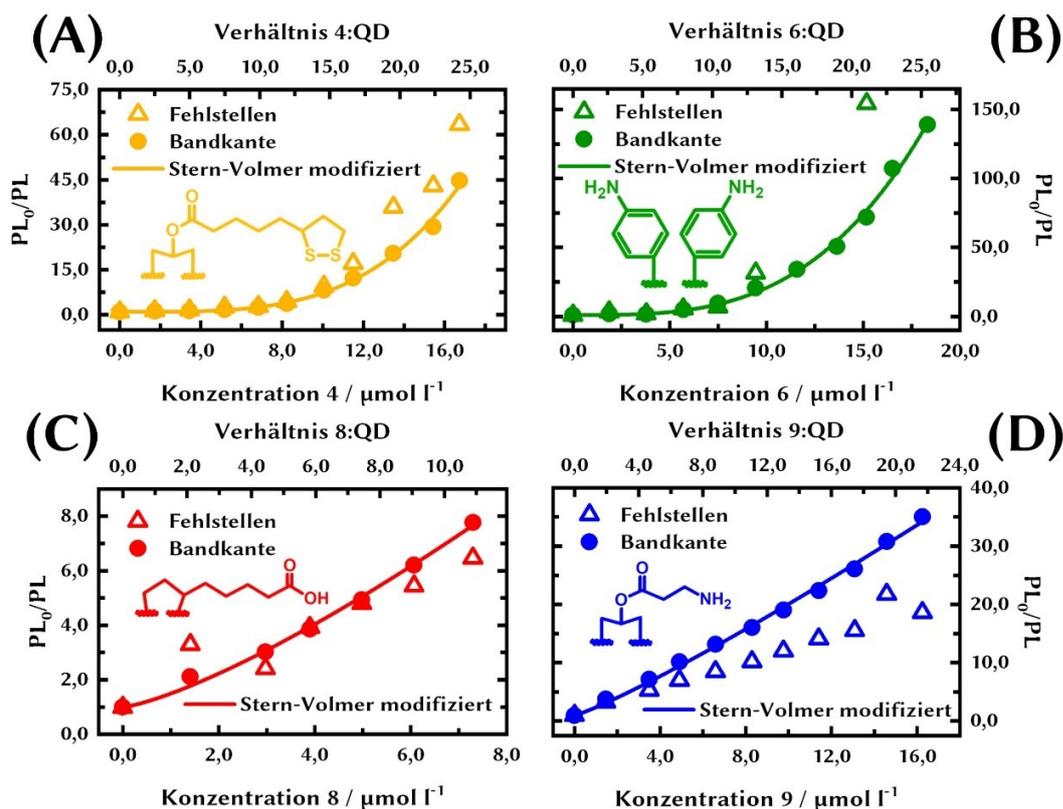


Abbildung 3.12: (A) bis (D) zeigt jeweils das Stern-Volmer Diagramm für die verschiedenen Modellsysteme mit Kopplungsgruppen. Die Experimente wurden als Titrationsexperiment in Toluol mit einer Quantenpunktkonzentration von $\sim 0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$ durchgeführt. Dabei wurde die Bandkanten- (465 bis 565 nm) und Fehlstellenemission (565 bis 800 nm) jeweils separat ausgewertet und dargestellt. Die Anpassung der Kurvenverläufe erfolgte auf Basis der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen modifizierten Stern-Volmer Gleichung.

hierbei trotz der potenziellen Kopplungsgruppe in Form einer Dithiolan-Gruppe die Affinität zu der Quantenpunktoberfläche vergleichsweise gering ausgeprägt ist, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass diese Gruppe nicht in ihrer aktiven, reduzierten Form vorliegt. Einen möglichen Ansatz, um die Ringstruktur der Kopplungsgruppe des Modellsystems 4 zu öffnen, um somit eine höhere Affinität zu der Quantenpunktoberfläche zu gewährleisten, wird in dem Abschnitt 3.8.2 untersucht.

Im Vergleich zu dem Modellsystem 4 weist das Modellsystem 6 mit 12090 M^{-1} eine mehr um das doppelt so hohe Assoziationskonstante zu den Quantenpunkten auf (vgl. Tabelle 11). Jedoch kann auch diese Assoziationskonstante nur einem Regime geringer bis moderate Affinität zu der Quantenpunktoberfläche zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 3.4.2). Eine mögliche Ursache für die geringe Affinität des Modellsystems 6 zu der Quantenpunktoberfläche ist wahrscheinlich auf die im Vergleich zu den anderen hier zum Einsatz kommenden Kopplungsgruppen sterisch anspruchsvolleren Anilinderivat-Gruppe des Modellsystems zurückzuführen. Unter der bereits in Abschnitt 3.4.2 geäußerten Annahme, dass die Assoziation des Modellsystems vorrangig über Defektstellen

Tabelle 11: Zusammenfassung der durch die Anpassung der Stern-Volmer Diagramme der verschiedenen Modellsysteme mit Kopplungsgruppe in Abbildung 3.12 ermittelten Assoziationskonstanten K_S und die mittlere Anzahl der Modellsysteme pro Quantenpunkt n . Der jeweilige Fehler ergibt sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe.

Modellsystem	K_S / M^{-1}	n
4	1340 (± 683)	3,7 ($\pm 0,2$)
6	12090 ($\pm 0,44 \times 10^4$)	3,2 ($\pm 0,1$)
8	$4,99 \times 10^5$ ($\pm 5,7 \times 10^4$)	1,3 ($\pm 0,1$)
9	$1,38 \times 10^6$ ($\pm 1,2 \times 10^5$)	1,1 ($\pm 0,1$)

in der Ligandenhülle erfolgt, ist somit davon auszugehen, dass der Zugang des Modellsystems **6** zu der Quantenpunktoberfläche aufgrund der beiden sterisch anspruchsvollen Anilin-Gruppen eingeschränkt ist. Bestätigt wird diese Überlegung durch Literaturberichte, in denen verschiedene alkyl-substituierte Benzochinon-Derivate hinsichtlich ihrer Fähigkeit untersucht wurden, die Ligandenhülle von PbS Quantenpunkten zu penetrieren und ein Elektron zu akzeptieren. Dabei führten die Autoren dieser Studien die geringere Elektronentransferrate von sterisch anspruchsvolleren Benzochinon-Derivaten auf die eingeschränkte Zugänglichkeit dieser Derivate zu der Quantenpunktoberfläche zurück [162,166].

Die Modellsysteme **8** und **9** zeigen ein sich deutlich von den Modellsystemen **4** und **6** unterscheidendes Verhalten und weisen in den jeweiligen untersuchten Konzentrationsbereich ein lineares Verhalten¹³ auf (Abbildung 3.12 C und D). Die Anpassung der Kurvenverläufe mit der modifizierten Form der Stern-Volmer Gleichung liefert Assoziationskonstanten für das Modellsystem **8** und **9** jeweils von $4,99 \times 10^5$ und $1,38 \times 10^6 M^{-1}$ (vgl. Tabelle 11). Die im Vergleich zu dem Modellsystem **6** und **4** jeweilige hohe Assoziationskonstante des Modellsystems **8** und **9** können einem Regime hoher Affinität zu der Quantenpunktoberfläche zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 3.4.2). Demzufolge ist auch die mittlere Anzahl der Modellsysteme, die benötigt wird, um die Emission in dem beobachteten Ausmaß zu Löschen mit 1,3 und 1,1 für das Modellsystem **8** und **9** im Vergleich zu den Modellsystemen **4** und **6** geringer. Weiterhin zeigt sich das trotz der identischen Kopplungsgruppe der Modellsysteme **6** und **9** in Form einer NH_2 -Gruppe die Assoziationskonstante um zwei Größenordnungen unterscheidet. Der Unterschied ist dabei vermutlich auf die geringere Nucleophilie von aromatischen Aminen im Vergleich

¹³ Die Auswertung der Kurvenverläufe auf Basis der klassischen Stern-Volmer Gleichung liefert im Vergleich zu der diffusionskontrollierten Ratenkonstante von $k_0 = 1,4 \times 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ hohe bimolekulare Löschraten von jeweils $1,8 \times 10^{13}$ und $4,2 \times 10^{13} M^{-1}s^{-1}$ für das Modellsystem **8** und **9**. Demzufolge kann von vorherrein ein diffusionskontrollierter Löschprozess ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.4.1).

zu aliphatischen zurückzuführen, wodurch die Wechselwirkung mit freien Cadmiumvalenzen an der Oberfläche beeinflusst wird. Weiterhin ist wie bereits erwähnt, möglicherweise die Zugänglichkeit zu der Quantenpunktoberfläche des Modellsystems **6** aufgrund der sterisch anspruchsvollen Anilin-Gruppen im Vergleich zu der kurzen und flexiblen Gruppe des Modellsystems **9** eingeschränkt. Im Vergleich zu allen anderen hier untersuchten Modellsystemen zeigt sich bei dem Modellsystem **9**, dass die Fehlstellenemission weniger stark gelöscht wird als die Bandkantenemission (Abbildung 3.12 D). Das beobachtete Verhalten ist nicht eindeutig und bedarf weitere Untersuchungen, könnte aber einen Hinweis darauf liefern, dass die Rate des Elektronentransfers zu Fehlstellen und zu dem Modellsystem **9** in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

Das Modellsystem **4** und **8** besitzen beide eine flexible aliphatische Kette zwischen der Kopplungsgruppe und dem katalytischen Zentrum. Demzufolge sollte auch die Zugänglichkeit der Modellsysteme **4** und **8** zu der Quantenpunktoberfläche ähnlich sein. Dass sich hierbei die Assoziationskonstanten ebenfalls um etwa zwei Größenordnungen unterscheiden, ist wie bereits angemerkt darauf zurückzuführen, dass die Dithiolan-Gruppe des Modellsystems **4** nicht in ihrer aktiven reduzierten Form vorliegt. Im Vergleich dazu kann die Carboxylgruppe des Modellsystems **8** direkt mit der Quantenpunktoberfläche in Wechselwirkung treten. Dieser Umstand wird durch verschiedene Literaturberichte bestätigt, in denen freie Carboxylgruppen häufig als Kopplungsgruppe für verschiedene katalytische Zentren zum Einsatz kommen [169,209–212].

Um weitere Informationen über die Adsorption der Modellsysteme an die Quantenpunktoberfläche aus den Emissionslöschexperimenten abzuleiten, werden in Analogie zu der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Prozedur die Daten in Form einer Langmuir-Adsorptionsisotherme ausgewertet. Bei dem hier verwendeten *Batch* an Quantenpunkten handelt es sich um den identischen *Batch*, welcher bereits für die Löschexperimente mit dem Modellsystem **2** verwendet wurde. Demzufolge kann erneut die maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen pro Quantenpunkt auf $N_{max}=125$ festgesetzt werden (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die Auftragung des Bedeckungsgrades gegen die Gleichgewichtskonzentration führt zu den in Abbildung 3.13 A und B dargestellten Kurvenverläufen für das jeweilige Modellsystem.

Der Vergleich der Kurvenverläufe in Abbildung 3.13 A und B macht deutlich, dass der Bedeckungsgrad mit dem Modellsystem **4** und **6** einen nahezu linearen Verlauf aufweist, während der Bedeckungsgrad für das Modellsystem **8** und **9** in eine Sättigung verläuft. Der Vergleich der Adsorptionsisothermen für das Modellsystem **4** und **6** mit der Adsorptionsisotherme des Modellsystems **2** aus Abschnitt 3.4.2 macht deutlich, dass es sich hierbei um ein ähnliches Verhalten handelt. Demzufolge wurde auch bei den Modellsystemen **4** und **6** für die Anpassung der Kurvenverläufe auf Grundlage einer Langmuir-Adsorptionsisotherme (Gl. 35) der maximale Bedeckungsgrad θ_{max} während

der Anpassungsroutine auf 0,30 festgesetzt. Damit beträgt die maximale Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche $\lambda_{max} = 37,5$ (vgl. Tabelle 12). Dieser Umstand deutet dabei erneut auf eine unspezifische Assoziation der Modellsysteme 4 und 6 mit den Quantenpunkten hin. Demnach erfolgt die Adsorption der Modellsysteme nicht nur vorrangig über Defektstellen in der Ligandenhülle, sondern möglicherweise auch durch die Einbettung der Modellsysteme in die Ligandenhülle, wodurch ein höherer Bedeckungsgrad der Quantenpunkte mit den Modellsystemen erreicht wird. Das beobachtete Verhalten bestätigt damit, wie bereits zuvor erläutert, dass die Zugänglichkeit des Modellsystems 6 zu der Quantenpunktoberfläche aufgrund der sterisch anspruchsvollen Anilin-Gruppen eingeschränkt ist sowie die nicht in ihrer aktiven, reduzierten Form vorliegenden Dithiolan-Gruppe des Modellsystems 4 nur eine geringe Affinität zu der Quantenpunktoberfläche aufweist.

Die Anpassung der Kurvenverläufe für das Modellsystem 8 und 9 auf Basis der Langmuir-Adsorptionsisotherme in Abbildung 3.13 B führt im Vergleich zu den Modellsystemen 4 und 6 zu einer guten Anpassung der Kurvenverläufe in dem untersuchten Konzentrationsbereich. Die durch die Anpassung ermittelten Adsorptionskonstanten liegen mit $2,40 \times 10^5$ und $6,30 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für das Modellsystem 8 und 9 in einem Regime hoher Affinität zu der Quantenpunktoberfläche. Der maximale Bedeckungsgrad θ_{max} beträgt für das Modellsystem 8 und 9 jeweils 0,027 und 0,030, was einer maximalen Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche von 3,4 und 3,8 entspricht

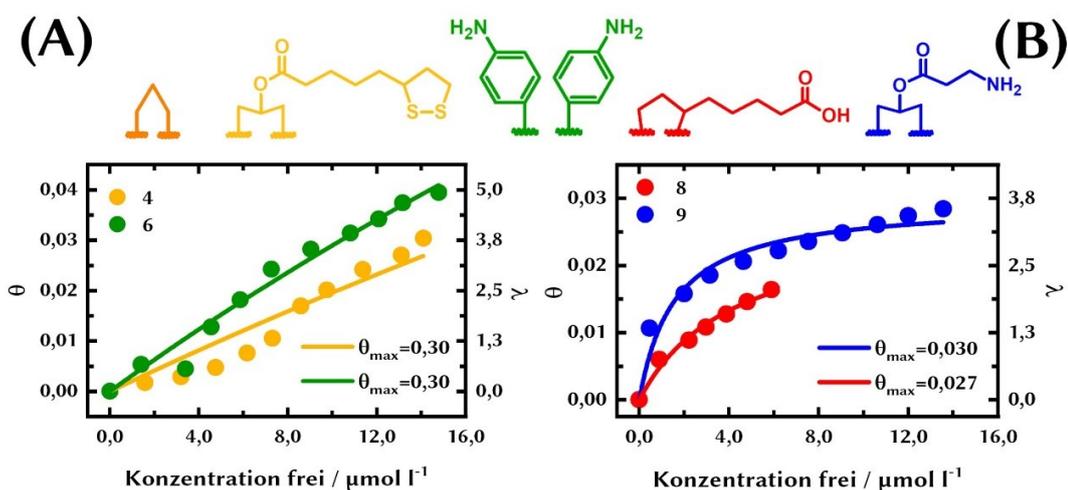


Abbildung 3.13: (A) und (B) zeigt den Bedeckungsgrad θ der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration $[Q]_{free}$ des jeweiligen Modellsystems. Die Y-Achse auf der rechten Seite repräsentieren jeweils die mittlere Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche ($\lambda = \theta N_{max}$). Die Anpassung der Datenpunkte erfolgte auf Grundlage der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Langmuir-Adsorptionsisotherme (Gl. 35).

(vgl. Tabelle 12). Da sich das Adsorptionsverhalten über das Langmuir-Modell ausreichend gut beschreiben lässt, ist somit im Fall der Modellsysteme **8** und **9** davon auszugehen, dass diese beiden Modellsysteme vorrangig in Form einer Monolage an die Oberfläche der Quantenpunkte adsorbieren. Der vergleichsweise geringe maximale Bedeckungsgrad ist dabei darauf zurückzuführen, dass ein Großteil der Oberfläche bereits durch die ursprünglichen Liganden (TOPO- und Phosphonsäure-Liganden) besetzt ist. Demzufolge findet die Adsorption der Modellsysteme hauptsächlich über Defekte in der Ligandenhülle statt, wodurch der Bedeckungsgrad mit dem jeweiligen Modellsystem entsprechend niedrig ist.

Weiterhin wird ersichtlich dass die Kurvenverläufe für das Modellsystem **8** und **9** nicht vollständig in eine Sättigung übergehen. Dabei könnte neben der Anbindung des jeweiligen Modellsystems ähnlich zu den Modellsystemen **2** und **4** die Einlagerung in die Ligandenhülle eine Rolle spielen. Weiterhin ist zu beachten, dass alle Versuche bislang als Titrationsexperiment durchgeführt wurden und somit zwischen der Zugabe des jeweiligen Modellsystems und der Messung des Emissionsspektrums nur etwa 5 bis 10 min lagen. Demnach besteht die Möglichkeit, dass sich das Gleichgewicht zwischen adsorbierten und desorbierten Modellsystemen an dem jeweiligen Messpunkt noch nicht vollständig eingestellt hat. Um diesen Umstand zu überprüfen, wurden separate Quantenpunkt-lösungen mit verschiedenen Konzentrationen des jeweiligen Modellsystems versetzt und mindestens für 12 h unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff gerührt. Abbildung 3.14 A und B zeigen die Adsorptionsisotherme des jeweiligen Modellsystems nach 12 h der Gleichgewichtseinstellung. Die entsprechenden Absorptions- und Emissionsspektren sowie die korrespondierenden Stern-Volmer Diagramme können dem Anhang 5 entnommen werden.

Tabelle 12: Zusammenfassung der aus der Anpassung der Adsorptionsisothermen in Abbildung 3.13 gewonnene Adsorptionskonstante K_a und der maximale Bedeckungsgrad θ_{max} . Die maximale Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche λ_{max} ergibt sich über $\lambda_{max} = \theta_{max}N_{max}$, wobei sich N_{max} auf die maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen an der Quantenpunktoberfläche bezieht (vgl. Abschnitt 3.4.2). Der jeweilige Fehler ergibt sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe. Die mit * markierten Werte wurden während der Anpassungsroutine festgesetzt.

Modellsystem	N_{max}	K_a / M^{-1}	θ_{max}	λ_{max}
4	125	$0,70 \times 10^4 (\pm 0,04 \times 10^4)$	0,300*	37,5
6	125	$1,07 \times 10^4 (\pm 0,03 \times 10^4)$	0,300*	37,5
8	125	$2,40 \times 10^5 (\pm 0,60 \times 10^5)$	0,027 ($\pm 0,004$)	3,4 ($\pm 0,5$)
9	125	$6,30 \times 10^5 (\pm 1,50 \times 10^5)$	0,030 ($\pm 0,002$)	3,8 ($\pm 0,3$)

Wird der Bedeckungsgrad in dem untersuchten Konzentrationsbereich mit dem des Titrationsexperimentes in Abbildung 3.13 verglichen, wird ersichtlich, dass der Bedeckungsgrad im Fall von Abbildung 3.14 für alle untersuchten Modellsysteme geringer ist. An dieser Stelle sei angemerkt, dass für das beschriebene Experiment ein anderer *Batch* Quantenpunkte verwendet wurde. Dieser unterscheidet sich in den optischen Eigenschaften nur geringfügig von dem bisher für die Löschexperimente verwendeten *Batch*, jedoch besteht die Möglichkeit, dass sich insbesondere die Anzahl der Defektstellen in der Ligandenhülle unterscheidet. Weiterhin stellten Morris-Cohen *et al.* in ihren Untersuchungen zum Löschverhalten von CdS Quantenpunkten bei der Anwesenheit eines Viologen-Derivates fest, dass die Anzahl der Defektstellen in der Ligandenhülle mit zunehmender Verdünnung der Quantenpunkte zunimmt^[179]. Die Autoren dieser Studie führten das beobachtete Verhalten darauf zurück, dass durch die zunehmende Verdünnung der Quantenpunkte das Gleichgewicht zwischen adsorbierten und desorbierten Liganden (Ölsäure im Fall der zitierten Studie) auf die Seite der desorbierten Liganden verschoben wird. Da sich durch diesen Effekt weniger Liganden an der Quantenpunktoberfläche befinden, nimmt somit die Anzahl an Defektstellen in der Ligandenhülle zu. Ein ähnlicher Effekt könnte auch im vorliegenden Fall für den geringeren Bedeckungsgrad in Abbildung 3.14 verantwortlich sein. Im Unterschied zu der Konzentration der Quantenpunkte von $\sim 0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ in dem Titrationsexperiment (Abbildung 3.13) beträgt die Konzentration für das Löschexperiment nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung $\sim 1,1 \mu\text{mol l}^{-1}$. Auf Grundlage der von Morris-Cohen *et al.* gewonnenen Erkenntnisse wäre somit die Anzahl an Defektstellen in der Ligandenhülle aufgrund der höheren Konzentration der Quantenpunkte im Fall des Löschexperiments nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung in Abbildung 3.14 geringer. Aufgrund dieser

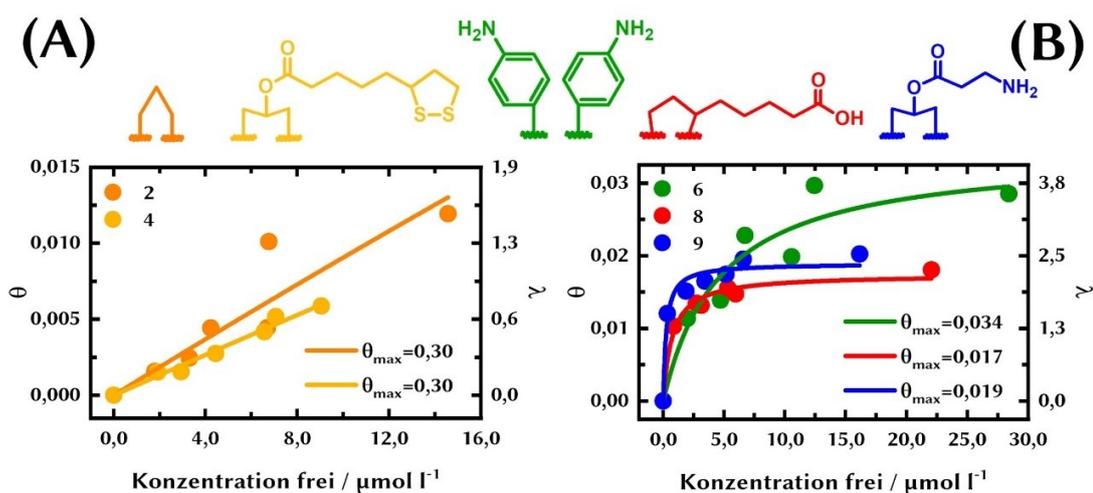


Abbildung 3.14: (A) und (B) zeigen die Adsorptionsisothermen für die Modellsysteme 2 bis 9 nach 12 h der Gleichgewichtseinstellung. Die Konzentration der Quantenpunkte beträgt $\sim 1,1 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die Anpassung der Kurvenverläufe erfolgte auf Grundlage einer Langmuir-Adsorptionsisotherme (Gl. 35).

Überlegungen soll im folgenden nur auf den generellen Trend der Adsorptionsisothermen in Abbildung 3.14 im Vergleich zu dem Titrationsexperiment in Abbildung 3.13 eingegangen werden.

Der Vergleich der Adsorptionsisothermen in Abbildung 3.14 A und B zeigt deutlich, dass der Trend, der bereits durch die Titrationsexperimente in Abbildung 3.13 und in Abschnitt 3.4.2 für das Modellsystem **2** gefunden wurde, konsistent ist. Demnach wird aufgrund der geringen Affinität der Modellsysteme **2** und **4** ein nahezu lineares Verhalten in dem untersuchten Konzentrationsbereich beobachtet, während die jeweilige Adsorptionsisotherme für das Modellsystem **8** und **9** aufgrund der hohen Affinität bereits bei geringer Konzentration in eine Sättigung verläuft. Im Unterschied zu dem Titrationsexperiment wird für das Modellsystem **8** und **9** ersichtlich, dass der Bedeckungsgrad beider Modellsysteme vollständig in eine Sättigung verläuft. Demnach scheint im Fall des Titrationsexperiments die Zeit zwischen den jeweiligen Zugaben des Modellsystems nicht auszureichen, damit der Adsorptionsprozess an die Quantenpunktoberfläche abgeschlossen ist. Die Adsorptionsisotherme des Modellsystems **6** zeigt bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von $\sim 7 \mu\text{mol l}^{-1}$ einen ähnlichen Verlauf wie für das Titrationsexperiment, tendiert jedoch anschließend in eine Sättigung. Weiterhin wird ersichtlich, dass der maximale Bedeckungsgrad der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **6**, im Vergleich zu den Modellsystemen **8** und **9** größer ist (vgl. Abbildung 3.14 B und Tabelle 13). Dieser Effekt ist nicht eindeutig und ist möglicherweise auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Zum einen könnte erneut die Einlagerung in der Ligandenhülle zu einem höheren Bedeckungsgrad der Oberfläche mit dem Modellsystem **6**

Tabelle 13: Zusammenfassung der aus der Anpassung der jeweiligen Adsorptionsisotherme in Abbildung 3.14 nach 12 h der Gleichgewichtseinstellung gewonnenen Adsorptionskonstante K_a^{GG} und der maximale Bedeckungsgrad θ_{max}^{GG} . Die maximale Anzahl des jeweiligen Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung λ_{max}^{GG} ergibt sich über $\lambda_{max}^{GG} = \theta_{max}^{GG} N_{max}$, wobei sich N_{max} auf die maximale Anzahl an möglichen Adsorptionsstellen an der Quantenpunktoberfläche bezieht (vgl. Abschnitt 3.4.2). Der jeweilige Fehler ergibt sich aus der Anpassung der Kurvenverläufe. Die mit * markierten Werte wurden während der Anpassungsroutine festgesetzt.

Modellsystem	N_{max}	K_a^{GG} / M^{-1}	θ_{max}^{GG}	λ_{max}^{GG}
2	125	$0,31 \times 10^4 (\pm 0,04 \times 10^4)$	0,300*	37,5
4	125	$0,22 \times 10^4 (\pm 0,01 \times 10^4)$	0,300*	37,5
6	125	$2,12 \times 10^5 (\pm 0,96 \times 10^5)$	0,034 ($\pm 0,005$)	4,3 ($\pm 0,6$)
8	125	$1,39 \times 10^6 (\pm 0,33 \times 10^6)$	0,017 ($\pm 0,001$)	2,1 ($\pm 0,1$)
9	125	$4,13 \times 10^6 (\pm 1,40 \times 10^6)$	0,019 ($\pm 0,001$)	2,4 ($\pm 0,1$)

führen. Zum anderen ist nicht auszuschließen, dass die Modellsysteme **6** bis **9** aufgrund der aktiven Kopplungsgruppen die sich ursprünglich an der Quantenpunktoberfläche befindlichen Liganden verdrängen. Da es sich bei dem Modellsystem **6** mit den beiden Anilin-Gruppen um ein sterisch anspruchsvolleres Molekül mit zwei potenziellen Kopplungsgruppen handelt, könnten unter Umständen mehr Liganden von der Oberfläche verdrängt werden. Gleichzeitig beansprucht das Modellsystem mehr Platz an der Oberfläche der Quantenpunkte, wodurch der Bedeckungsgrad im Vergleich zu dem Modellsystem **8** und **9** zunimmt. Demzufolge ist auch nicht auszuschließen, dass die sich aus dem maximalen Bedeckungsgrad ableitenden maximale Anzahl des Modellsystems an der Quantenpunktoberfläche für die Modellsysteme **6** bis **9** identisch ist.

Auf Basis der Emissionslöschexperimente können jedoch keine genaueren Aussagen getroffen werden, da sowohl die Anbindung der als Elektronenakzeptoren fungierenden Modellsysteme als auch die Desorption von Liganden und der damit einhergehenden Bildung von Defektstellen an der Oberfläche zu der Löschung der Emission beitragen. Dieser Umstand bestätigt sich, wenn verschiedene Mengen von Anilin und Liponsäure als Beispiele für die Kopplungsgruppen des Modellsystems **6** und **8** in einem Titrationsexperiment zu einer Quantenpunktlösung gegeben werden (vgl. Anhang 5). Die zu beobachtende Löschung der Emission deutet auf die Desorption von Liganden und der damit einhergehenden Generierung von Defektstellen an der Oberfläche. Gleichzeitig wird durch dieses Experiment jedoch ersichtlich, dass die Emission bei der Anwesenheit der korrespondierenden Modellsysteme **6** und **8** im Vergleich zu Anilin und Liponsäure stärker gelöscht wird. Demzufolge bestätigt sich der Einfluss des katalytischen Zentrums auf das Emissionslöschverhalten.

Auf Grundlage einfacher Emissionslöschexperimente konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die Modellsysteme **8** und **9** die höchste Affinität zu der Quantenpunktoberfläche aufweisen. Im Vergleich dazu liegt die Affinität des Modellsystems **4** in einer ähnlichen Größenordnung wie für das Modellsystem **2** ohne potenzielle Kopplungsgruppe. Die geringe Affinität des Modellsystems **4** ist dabei am wahrscheinlichsten auf die nicht in ihrer aktiven, reduzierten Form vorliegenden Dithiolan-Gruppe zurückzuführen. Aufgrund des ähnlichen Lösungsverhaltens des Modellsystems **4** im Vergleich zu dem Modellsystem **2** ist somit auch bei dem Modellsystem **4** davon auszugehen, dass es sich bei der Wechselwirkung mit der Quantenpunktoberfläche um eine unspezifische Wechselwirkung über Defektstellen in der Ligandenhülle und mit der Ligandenhülle selbst handelt. Bestätigt wird dieser Umstand durch das sich deutlich von dem Modellsystem **4** unterscheidende Lösungsverhalten der Modellsysteme **8** und **9**. Die strukturell ähnlichen Modellsysteme **8** und **9** weisen im Unterschied zu dem Modellsystem **4** mit einer Amino- und Carboxylgruppe jeweils eine Kopplungsgruppe auf, die aktiv mit der Quantenpunktoberfläche in Wechselwirkung treten kann. Im Vergleich dazu wird für

das Modellsystem **6** mit zwei potenziellen Kopplungsgruppen nur eine moderate Affinität beobachtet. Die geringere Affinität insbesondere im Vergleich zu dem Modellsystem **9** ist dabei am wahrscheinlichsten darauf zurückzuführen, dass aufgrund der beiden Anilingruppen das Modellsystem **6** sterisch anspruchsvoller ist als das Modellsystem **9**. Demzufolge scheint die Zugänglichkeit des Modellsystems **6** zu der Quantenpunktoberfläche eingeschränkt zu sein. Weiterhin ist der geringere nukleophile Charakter der aromatischen Kopplungsgruppe im Fall des Modellsystems **6** im Vergleich zu der aliphatischen Kopplungsgruppe des Modellsystems **9**, als Ursache für die geringere Affinität ebenfalls nicht auszuschließen.

3.7 Desorption der FeFe-H₂asen Modellsysteme von der Quantenpunktoberfläche

Neben den durch die Kopplungsgruppe der Modellsysteme beeinflussten Adsorptionsprozess an die Quantenpunktoberfläche spielt weiterhin die Stabilität der Modellsysteme gegen die Desorption von der Oberfläche insbesondere in einem photokatalytischen Kontext eine wichtige Rolle. Um eine Aussage über die Desorptionsstabilität der Modellsysteme von der Quantenpunktoberfläche zu treffen, wurden die Modellsysteme mit den Quantenpunkten in einem Verhältnis von 40:1 miteinander vermischt und unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff für drei Tage gerührt. Der sich anschließende Reinigungszyklus (vgl. Abschnitt 2.1.4) diente der Abtrennung von nicht an die Quantenpunktoberfläche gebundenen Modellsystemen. Der Reinigungszyklus wurde insgesamt zweimal wiederholt, wobei nach jedem Zyklus die Evaluierung der Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem durch die Aufnahme eines Absorptions- und Emissionsspektrums evaluiert wurde.

Unabhängig von dem Modellsystem konnte bereits nach dem ersten Reinigungszyklus festgestellt werden, dass die Absorptionsspektren der Quantenpunkte bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems sich nur geringfügig voneinander unterscheiden (vgl. Anhang 6). Weiterhin wird durch den Vergleich der Absorptionsspektren der Quantenpunkte bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **8**, sowie einem simulierten Summenspektrum ersichtlich, dass die Spektren insbesondere am ersten Absorptionsmaximum nicht exakt übereinstimmen (Abbildung 3.15 A). Demzufolge variiert die Konzentrationen der Quantenpunkte infolge der Reinigung in gewissen Grenzen. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurden die Absorptionsspektren bei Ab- und Anwesenheit der verschiedenen Modellsysteme auf das erste Absorptionsmaximum der Quantenpunkte normalisiert. Anschließend wurde die Differenz zwischen den normalisierten Absorptionsspektren bei Ab- und Anwesenheit des jeweiligen Modellsystems gebildet, um eine qualitative Aussage über die Beladung der Quantenpunktoberfläche mit dem jeweiligen Modellsystem nach den verschiedenen Reinigungszyklen zu treffen.

Bei der Betrachtung der Differenzspektren nach dem ersten Reinigungszyklus in Abbildung 3.15 B wird ersichtlich, dass die höchste Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **8** erreicht wird. Im Vergleich dazu können keinerlei Banden des Modellsystems **2** in dem Differenzspektrum beobachtet werden. Die Intensitäten der Banden für die Modellsysteme **4**, **6** und **9** liegen in etwa der gleichen Größenordnung. Des Weiteren wird die Beladung der Quantenpunkte mit den Modellsystemen nach dem ersten Reinigungszyklus durch ATR-FTIR-Spektren bestätigt, indem die für das katalytische Zentrum typischen CO-Banden (2100 bis 1900 cm⁻¹) beobachtet werden können (Anhang 6) [46,146,208,213].

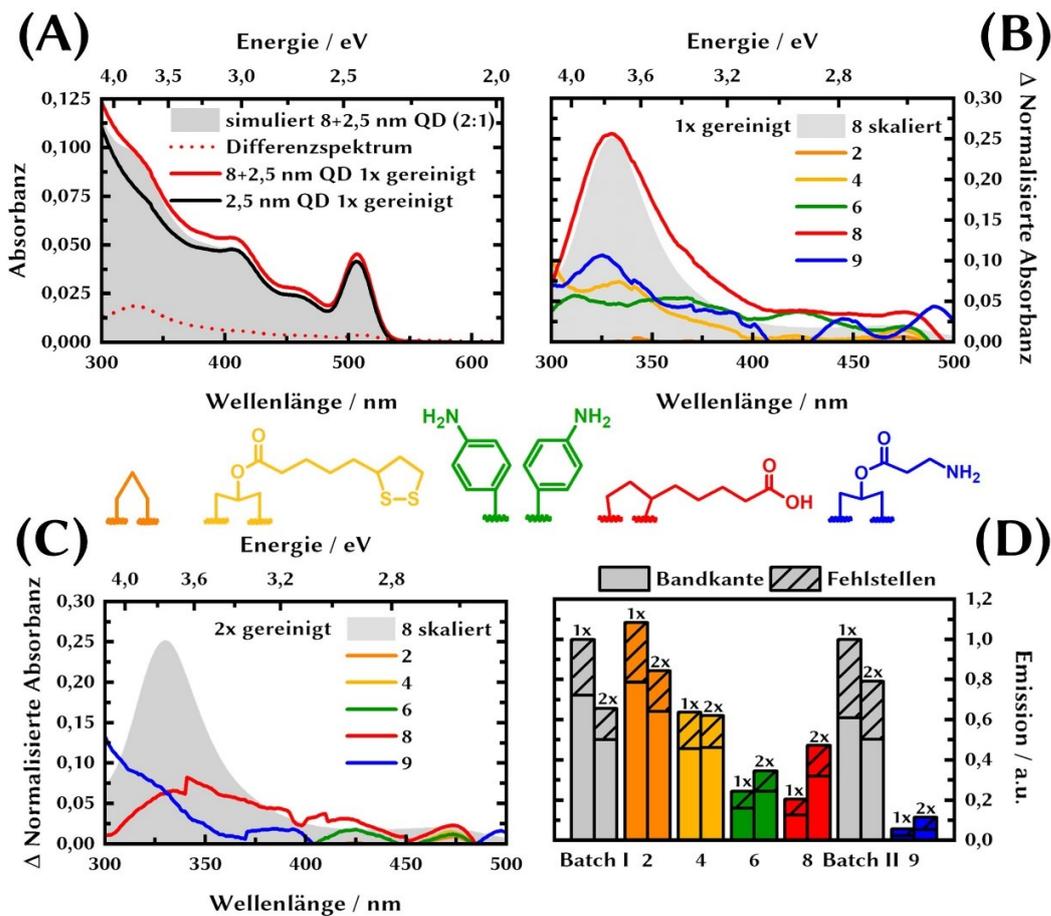


Abbildung 3.15: (A) vergleicht die UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 2,5 nm bei Ab- und Anwesenheit des Modellsystems **8** nach dem ersten Reinigungszyklus zu einem simulierten Absorptionsspektrum der Quantenpunkte und des Modellsystems **8** in einem Verhältnis von 2:1. Zusätzlich ist das Differenzspektrum zwischen den Quantenpunkten bei An- und Abwesenheit des Modellsystems **8** dargestellt. (B) und (C) zeigen die Differenzspektren zwischen den Quantenpunkten bei An- und Abwesenheit des jeweiligen Modellsystems nach den verschiedenen Reinigungszyklen. Weiterhin ist das skalierte Absorptionsspektrum des Modellsystems **8** in Toluol dargestellt. In (D) ist die relative Emissionsintensität der Quantenpunkte bei der Ab- und Anwesenheit der verschiedenen Modellsysteme nach dem ersten (1x) und zweiten (2x) Reinigungszyklus dargestellt.

Der Trend, der in den Intensitäten der CO-Banden gefunden werden kann, stimmt dabei mit dem Trend der Intensität der Banden in den Differenzspektren in Abbildung 3.15 B überein. Weitere Aussagen, wie z.B. über die Verschiebung der Banden können aufgrund der geringen Intensität und des damit einhergehenden großen Fehlers bei der Bestimmung der exakten Position der Banden jedoch nicht getroffen werden. Nach dem zweiten Reinigungszyklus wird ersichtlich, dass die Intensität der Banden in den Differenzspektren in Abbildung 3.15 C für das Modellsystem **8** und **9** abnimmt, während die Banden für die Modellsysteme **4** und **6** vollständig aus dem Differenzspektrum verschwinden.

Generell kann bei der Betrachtung der Absorptions- (vgl. Anhang 6 und Abbildung 3.15 A) und Differenzspektren (Abbildung 3.15 B) festgestellt werden, dass die Beladung mit dem jeweiligen Modellsystem bereits nach dem ersten Reinigungszyklus gering ist. Als Beispiel seien hier das Modellsystem **8** und **9** angebracht. Auf Basis von simulierten Absorptionsspektren kann das Verhältnis zwischen dem jeweiligen Modellsystem und den Quantenpunkten auf maximal 2:1 und 0,5:1 abgeschätzt werden. Somit ist die Beladung der Quantenpunktoberfläche insbesondere im Fall des Modellsystems **9** nach dem ersten Reinigungszyklus deutlich geringer als durch die Adsorptionsisothermen in Abschnitt 3.6 ermittelt (zwischen 2,4 und 3,8). Die geringe Beladung ist dabei vermutlich darauf zurückzuführen, dass durch die Verdünnung der Lösungen während des Reinigungszyklus das Gleichgewicht zwischen adsorbierten und desorbierten Modellsystem in Richtung des desorbierten Modellsystems verschoben wird (Prinzip von Le Chatelier)^[179]. Durch die Desorption der Modellsysteme und der anschließenden Abtrennung des Überstandes sinkt somit die Beladung der Quantenpunktoberfläche mit zunehmender Anzahl an Reinigungszyklen. Interessant ist dabei das trotz ähnlicher Affinität des Modellsystems **8** und **9** zu der Quantenpunktoberfläche die Beladung mit dem Modellsystem **8** im Vergleich zu dem Modellsystem **9** höher ist. Die Ursache hierfür ist am wahrscheinlichsten auf die geringere Löslichkeit des Modellsystems **8** in MeOH im Vergleich zu den anderen untersuchten Modellsystemen zurückzuführen. Aufgrund der bereits in Abschnitt 3.4.2 und 3.6 festgestellten geringen Affinität des Modellsystems **2** zu der Quantenpunktoberfläche können weder in dem Differenz- noch in den ATR-FTIR-Spektrum typische Signaturen beobachtet werden, die auf die Präsenz des Modellsystems **2** hinweisen. Das für das Modellsystem **4** im Vergleich zu dem Modellsystem **2** trotz eines nahezu identischen Adsorptionsverhaltens Signaturen des Modellsystems in den Differenz- und ATR-FTIR-Spektrum nach dem ersten Reinigungszyklus beobachtet werden können, ist nicht eindeutig und bedarf weiteren Untersuchungen. Eine mögliche Ursache könnte jedoch auf die große Fehleranfälligkeit der beschriebenen Reinigungsprozedur zurückgeführt werden.

Im Unterschied zu den Absorptionsspektren können deutlichere Unterschiede in den Emissionsspektren in Abhängigkeit von dem jeweiligen Modellsystem festgestellt werden (vgl. Anhang 6). Es sei angemerkt, dass ein dynamischer Lösprozess auf Basis der in den Abschnitten 3.4 bis 3.6 gewonnenen Erkenntnisse ausgeschlossen werden kann. Demnach ist die Löschung der Emission bei der Anwesenheit eines Modellsystems darauf zurückzuführen, dass sich das jeweilige Modellsystem in der unmittelbaren Nähe zu der Quantenpunktoberfläche befindet. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Daten ist in Abbildung 3.15 D die relative Emissionsintensität¹⁴ der Quantenpunkte bei der Ab-

¹⁴ Entspricht dem Verhältnis zwischen der Emissionsintensität der Quantenpunkte nach dem ersten Reinigungszyklus in der Abwesenheit eines Modellsystems und der Emissionsintensität der Quantenpunkte nach dem ersten oder zweiten Reinigungszyklus in der Anwesenheit eines Modellsystems.

und Anwesenheit eines Modellsystems nach dem ersten und zweiten Reinigungszyklus dargestellt. Zusätzlich wurde die dargestellte Gesamtemission (465 bis 800 nm) in den Anteil der Bandkanten- (465 bis 565 nm) und Fehlstellenemission (565 bis 800 nm) aufgeteilt. Es sei weiterhin angemerkt, dass im Fall des Modellsystems **9** ein anderer *Batch* an Quantenpunkten verwendet wurde, weshalb sich die dargestellte relative Emissionsintensität auf die Emissionsintensität diesen *Batches* bezieht (*Batch II* in Abbildung 3.15 D). Der Tabelle 14 können die Zahlenwerte der relativen Emissionsintensität bei der Anwesenheit der verschiedenen Modellsysteme nach dem ersten und zweiten Reinigungszyklus entnommen werden.

Bei dem Vergleich der relativen Emissionsintensitäten nach dem ersten Reinigungszyklus wird ersichtlich, dass im Fall des Modellsystems **2** keine Löschung der Quantenpunktemission festgestellt werden kann. Dieser Umstand ist dahingehend nicht verwunderlich, da bereits durch das Differenzspektrum in Abbildung 3.15 B ersichtlich wird, dass das Modellsystem **2** aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe und der damit einhergehenden geringen Affinität zu der Quantenpunktoberfläche bereits nach dem ersten Reinigungszyklus vollständig von der Quantenpunktoberfläche desorbiert. Im Unterschied zu dem Modellsystem **2** kann für die anderen Modellsysteme nach dem ersten Reinigungszyklus eine Reduzierung der Quantenpunktemission beobachtet werden. Dabei wird ersichtlich, dass die relative Emissionsintensität der Quantenpunkte nicht mit der Beladung der Quantenpunkte mit dem jeweiligen Modellsystem korreliert.

Tabelle 14: Zusammenfassung der relativen Emissionsintensität bei der Ab- und Anwesenheit der verschiedenen Modellsysteme nach dem ersten (1x) und zweiten (2x) Reinigungszyklus. Weiterhin wurde die Gesamtemission (465 bis 800 nm) in den jeweiligen Anteil der Bandkanten- (465 bis 565 nm) und Fehlstellenemission (565 bis 800 nm) aufgeteilt.

Modellsystem	Gesamtemission 1x / 2x	Anteil	Anteil
		Bandkantenemission 1x / 2x	Fehlstellenemission 1x / 2x
<i>Batch I</i>	1,00 / 0,66	0,72 / 0,50	0,28 / 0,16
2	1,08 / 0,85	0,78 / 0,64	0,30 / 0,21
4	0,64 / 0,62	0,46 / 0,46	0,18 / 0,16
6	0,24 / 0,35	0,16 / 0,25	0,08 / 0,10
8	0,21 / 0,47	0,13 / 0,32	0,08 / 0,15
<i>Batch II</i>	1,00 / 0,79	0,61 / 0,50	0,39 / 0,29
9	0,056 / 0,11	0,023 / 0,053	0,032 / 0,061

Dieser Effekt zeigt sich insbesondere bei dem Vergleich der Beladung und der relativen Emissionsintensität des Modellsystems **6** und **9** mit dem Modellsystem **8**. Trotz der deutlich höheren Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **8** liegt die relative Emissionsintensität in der Größenordnung bei der Anwesenheit des Modellsystems **6**. Demnach beeinflusst die Kopplungsgruppe nicht nur die Affinität des Modellsystems zu der Quantenpunktoberfläche und damit das Gleichgewicht zwischen adsorbierten und desorbierten Modellsystem, sondern möglicherweise auch zu einem gewissen Teil den Löschmechanismus selbst. Dieser Umstand verdeutlicht die Limitierung der in den Abschnitten 3.4.2 und 3.6 vorgestellten Modelle (modifiziertes Stern-Volmer und Langmuir), bei denen angenommen wird, dass die Löscheffizienz nur von der Anzahl der Modellsysteme an der Quantenpunktoberfläche beeinflusst wird.

In Analogie zu verschiedenen Literaturberichten ist weiterhin zu beachten, dass während der Reinigungszyklen neben dem jeweiligen Modellsystem auch die sich ursprünglich an der Quantenpunktoberfläche befindlichen Liganden von der Oberfläche desorbieren. Durch diesen Desorptionsprozess kommt es zu einer Zunahme an Oberflächendefekten und damit zu einer Reduktion der Emissionsintensität der Quantenpunkte [165,214–216]. Dass die Desorption von sich ursprünglich an der Oberfläche befindlichen Liganden auch in dem vorliegenden Fall eine Rolle spielen muss, wird durch die Reduktion der relativen Emissionsintensität der Quantenpunkte bei der Abwesenheit eines Modellsystems nach dem zweiten Reinigungszyklus ersichtlich (identische Beobachtung für *Batch I* und *II*). Da die beschriebene Desorption von Liganden auch während des ersten Reinigungszyklus zu erwarten ist, besteht somit die Möglichkeit, dass die zuvor erwähnte fehlende Korrelation zwischen der Beladung der Quantenpunkte und der Emissionsintensität zusätzlich von der Desorption der Liganden überlagert wird.

Im Unterschied zu der Reduktion der Emissionsintensität nach dem zweiten Reinigungszyklus im Fall der Quantenpunkte bei der Abwesenheit eines Modellsystems (*Batch I* und *II*) kann für die Modellsysteme **6**, **8** und **9** eine teilweise Erholung der Emissionsintensität beobachtet werden. Die Erholung der Emissionsintensität scheint dabei mit dem durch den zweiten Reinigungszyklus induzierten Verlust des jeweiligen Modellsystems zu korrelieren. Dass eine teilweise Erholung der Emissionsintensität beobachtet werden kann und keine weitere Reduktion, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Desorption des jeweiligen Modellsystems nicht mit der zusätzlichen Generierung von Defektstellen an der Quantenpunktoberfläche verbunden ist. Dies könnte insbesondere dann der Fall sein, wenn die Adsorption der Modellsysteme hauptsächlich, wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, über bereits vorhandene Defekte in der Ligandenhülle erfolgt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass falls durch die Desorption des jeweiligen Modellsystems wiedererwartet erneut Defektstellen an der Oberfläche generiert werden, dass diese durch mögliche Reste

an freien Liganden in der Lösung erneut passiviert werden, wodurch die Emissionsintensität sich zumindest teilweise wieder erholen könnte.

Unter der Annahme, dass der Anteil an desorbierten Liganden nach dem zweiten Reinigungszyklus für die verschiedenen Proben nahezu identisch ist, sollte sich die Emissionsintensität bei der Anwesenheit des jeweiligen Modellsystems auf ein ähnliches Niveau erholen wie bei der Abwesenheit eines Modellsystems (*Batch I* und *II* nach zweiten Reinigungszyklus). Das im Fall der Modellsysteme **8** und **9** keine vollständige Erholung beobachtet werden kann, ist darauf zurückzuführen, dass laut dem jeweiligen Differenzspektrum nach dem zweiten Reinigungszyklus (Abbildung 3.15 C) die Modellsysteme nicht vollständig von der Oberfläche desorbieren. Im Unterschied zu den Modellsystemen **8** und **9** können jedoch keinerlei Signaturen des Modellsystems **6** in dem Differenzspektrum nach dem zweiten Reinigungszyklus beobachtet werden. Demzufolge scheint das Modellsystem nach dem zweiten Reinigungszyklus vollständig von der Oberfläche zu desorbieren. Anders als durch die zuvor geäußerte Annahme zu erwarten, zeigt sich jedoch keine vollständige Erholung der Emissionsintensität auf das Niveau der Quantenpunkte bei der Abwesenheit eines Modellsystems nach dem zweiten Reinigungszyklus. Dieser Umstand liefert einen Hinweis darauf, dass das Modellsystem **6** während der ursprünglichen Adsorption an die Quantenpunktoberfläche zusätzlich Liganden verdrängt. Diese Möglichkeit wurde bereits in Abschnitt 3.6 aufgrund des für das Modellsystem **6** ermittelten höheren maximalen Bedeckungsgrades θ_{max} geäußert. Im Unterschied zu den anderen Modellsystemen kann im Fall des Modellsystems **4** nach dem zweiten Reinigungszyklus weder eine Erholung noch eine Reduktion der Emissionsintensität beobachtet werden. Da auch für dieses Modellsystem nach dem zweiten Reinigungszyklus keine typischen Signaturen in dem Differenzspektrum beobachtet werden können, ist somit davon auszugehen, dass sich die durch die Desorption des Modellsystems zu erwartende Erholung der Emissionsintensität gerade mit der durch die Desorption der Liganden induzierte Reduktion der Emissionsintensität ausgleicht. Des Weiteren liefert dieses Verhalten einen Hinweis darauf, dass durch die Adsorption des Modellsystems **4** keine zusätzlichen Defekte an der Quantenpunktoberfläche generiert werden. Demzufolge bestätigt sich somit indirekt die auf Basis der Adsorptionsisothermen in Abschnitt 3.6 geäußerte Überlegung, dass das Modellsystem **4** infolge einer unspezifischen Adsorption über Defekte in der Ligandenhülle oder der Ligandenhülle selbst mit den Quantenpunkten in Wechselwirkung tritt.

Ein wesentliches Ergebnis des hier vorgestellten Experimentes ist das infolge von wiederholten Reinigungszyklen, die Modellsysteme zunehmend von der Quantenpunktoberfläche desorbieren. Das Ausmaß, mit dem die Modellsysteme von der Oberfläche desorbieren, korreliert dabei mit der zuvor durch die Adsorptionsisothermen ermittelten Affinität des jeweiligen Modellsystems zu der Quantenpunktoberfläche. Des Weiteren zeigt sich, dass die Beladung der Quantenpunktoberfläche mit dem jeweiligen

Modellsystem nicht zwingend mit dem Ausmaß der Löschung der Quantenpunktemission übereinstimmt. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich auf mehrere sich überlagernde Effekte zurückzuführen. Zum einen desorbieren mit zunehmender Anzahl an Reinigungszyklen die sich ursprünglich an der Oberfläche befindlichen Liganden, was mit einer gleichzeitigen Zunahme an Defektstellen an der Oberfläche einhergeht, zu denen Ladungsträger transferiert werden können. Zum anderen konnte bislang nicht geklärt werden, inwiefern die Kopplungsgruppe selbst einen möglichen Elektronentransfer auf das katalytische Zentrum des Modellsystems beeinflusst. Des Weiteren ist zu beachten, dass in Abhängigkeit von der jeweiligen Kopplungsgruppe neben der Adsorption über Defektstellen in der Ligandenhülle weiterhin zusätzliche Liganden von der Quantenpunktoberfläche verdrängt werden können. Da wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, die Desorption des Modellsystems in einen späteren photokatalytischen Kontext zu einer reduzierten Effizienz der entsprechenden Reaktion führen kann, ist es somit erforderlich, weitere Bindungsstrategien mit einer höheren Stabilität gegen Desorption zu entwickeln.

3.8 Weitere Bindungsstrategien für FeFe-H₂asen Modellsysteme - *in situ* Modifikation der Kopplungsgruppe

3.8.1 Kopplung mittels Dithiocarbamat (DTC) Gruppen

Zweizählige Kopplungsgruppen mit zwei chelatisierenden Schwefel-Gruppen wie Dithiocarbamat (DTC-) Gruppen sind vielversprechende Kandidaten für eine stabilere Anbindung zu der Quantenpunktoberfläche. DTC-Liganden, ursprünglich in der Koordinationschemie eingesetzt, finden in den letzten Jahren aufgrund ihrer hohen Affinität zu Metallen immer mehr als Liganden für halbleitende Quantenpunkte Anwendung [217–219]. Aufgrund der hohen Affinität der DTC-Gruppe z.B. zu freien Cadmiumvalenzen an der Oberfläche von CdSe Quantenpunkten weisen DTC-Gruppen beinhaltende Liganden eine höhere Stabilität gegenüber Desorption auf. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die vergleichsweise einfache Umwandlung von bereits an den Liganden existierenden NH₂-Gruppen in der Anwesenheit von CS₂ zu DTC-Gruppen. Bislang existieren nur wenige Beispiele in der Literatur, in denen katalytische Zentren über DTC-Gruppen an die Oberfläche von halbleitenden Nanostrukturen gekoppelt wurden. Wolff *et al.* beschreiben die Kopplung eines Ru-basierten Wasseroxidationskatalysators zu CdS-Nanostäbchen durch die *in situ* Umwandlung der sekundären Aminogruppen an den Piperazin-Einheiten des Katalysators zu DTC-Gruppen [44]. Eine indirekte Methode zu der Kopplung eines Zink-Porphyrin-Komplexes zu der Oberfläche von CdSe Quantenpunkten stellten Jin *et al.* vor. Durch den teilweisen Austausch der ursprünglichen Octylphosphonsäure-Liganden gegen Phenyl-bis-Dithiocarbamat (PBTC), konnte aufgrund der höheren Affinität der freien DTC-Gruppe zu dem Zink-Zentrum des Porphyrins die Anzahl der Moleküle an der Quantenpunktoberfläche im Vergleich zu der Abwesenheit der PBTC-Liganden erhöht werden. Durch die Zunahme der Anzahl an Zink-Porphyrinen konnte weiterhin eine Zunahme der Quantenausbeute des Elektronentransfers von den Zink-Porphyrinen zu den Quantenpunkten beobachtet werden [220]. Demnach erscheint insbesondere für die Modellsysteme **6** und **9** die Umwandlung der primären NH₂- zu DTC-Gruppen als eine vielversprechende Methode, um eine stabilere Anbindung an die Oberfläche der Quantenpunkte zu gewährleisten (Abbildung 3.16 A).

Die Evaluierung über den Erfolg der Umwandlung der NH₂-Gruppen der Modellsysteme zu DTC-Gruppen erfolgte über UV/Vis Absorptionsspektroskopie. Die Bildung der DTC-Gruppen geht mit dem Aufbau von zwei charakteristischen Banden in dem Absorptionsspektrum bei ~260 und ~290 nm einher [91,93]. DeMartino *et al.* ordnen die beiden Banden auf Basis von TDDFT-Rechnungen einen $\pi - \pi^*$ Übergang an der NCS₂-Funktionalität zu [221]. Um den Aufbau der charakteristischen Banden während der Bildung der DTC-Gruppen beobachten zu können, wurde sich dazu entschieden, das Lösungsmittel von Toluol zu MeOH zu wechseln. Die Löslichkeit der Modellsysteme in MeOH ist dabei ähnlich zu der Löslichkeit in Toluol.

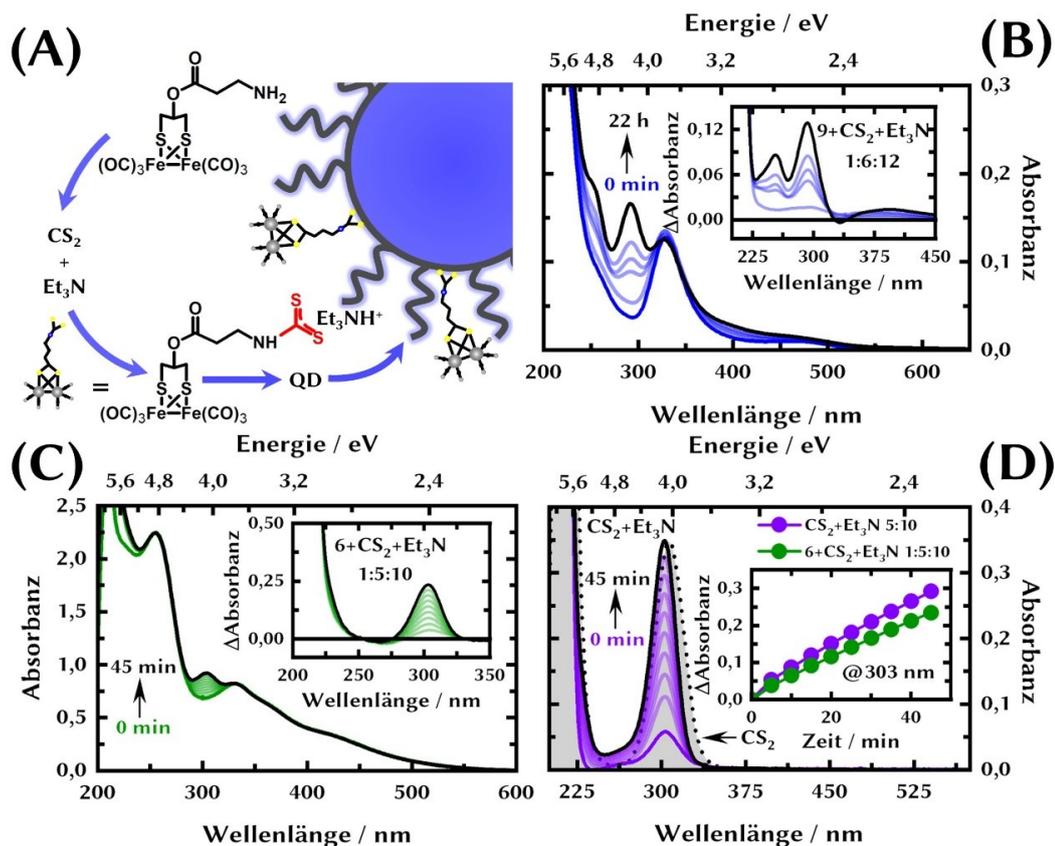


Abbildung 3.16: (A) Schematische Darstellung der Umsetzung der NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** mit CS_2 zu einer DTC-Gruppe und die anschließende Kopplung zu einem Quantenpunkt. (B) zeigt die zeitliche Entwicklung des UV/Vis Absorptionsspektrums des Modellsystems **9** nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 1:6:12 in MeOH. Der Aufbau der beiden Banden bei 253 und 292 nm kann der Umsetzung der NH_2 -Gruppe zu einer DTC-Gruppe zugeordnet werden. Der Einschub zeigt die Differenzspektren zwischen dem Modellsystem **9** vor und nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N zu verschiedenen Zeitpunkten. (C) Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **6** nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 1:5:10 in MeOH. Der Einschub zeigt die Differenzspektren zwischen dem Modellsystem **6** vor und nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N zu verschiedenen Zeitpunkten. (D) kann die zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 5:10 in MeOH entnommen werden. Die schattierte Fläche repräsentiert das skalierte Absorptionsspektrum von CS_2 mit $\lambda_{\text{max}}=307$ nm in MeOH. Der Einschub zeigt die zeitliche Entwicklung der Bande bei 303 nm für die in (C) und (D) dargestellten Absorptionsspektren.

Die genauen experimentellen Bedingungen für die Umsetzung der NH_2 -Gruppe können dem Abschnitt 2.1.4 entnommen werden. Abbildung 3.16 B zeigt die Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **9** in MeOH zu verschiedenen Zeitpunkten (5, 45, 90, 135 min und 22 h) nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 1:6:12. Bei der Betrachtung der Absorptionsspektren wird ersichtlich, dass mit zunehmender Reaktionszeit der Aufbau von zwei Banden bei 253 und 292 nm

beobachtet werden kann. Wie bereits erwähnt, können diese beiden Banden der Bildung der DTC-Gruppe zugeordnet werden, wodurch die Modifikation der NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** bestätigt wird. Darüber hinaus können insbesondere in dem Differenzspektrum in Abbildung 3.16 B zwei weitere Aspekte beobachtet werden. Zum einen ist eine geringe Abnahme der Bande bei 331 nm des Modellsystems **9** mit zunehmender Reaktionszeit zu verzeichnen. Zum anderen baut sich eine neue breite und unstrukturierte Bande bei ~ 395 nm auf. Lee *et al.* sowie Zhu *et al.* ordneten in ihren Untersuchungen zu der Reaktion von Aminen mit CS_2 eine sich bei 330 nm aufbauende Bande Trithiocarbonat (CS_3^-) zu [91,93]. Der Aufbau dieser Bande könnte mit dem Abbau der Bande bei 331 nm überlagert sein, wodurch es zu der scheinbaren Verschiebung der CS_3^- -Bande zu 395 nm kommen könnte.

Da während der Reaktion eine geringfügige Ablagerung von einem schwarzen Feststoff an der Wandung des Reaktionsgefäßes beobachtet werden konnte, ist der Abbau der Bande bei 331 nm möglicherweise auch auf eine zumindest teilweise stattfindende Degradation zurückzuführen. Dabei könnte aufgrund der hohen Affinität der DTC-Gruppe zu Metallen diese in einer intermolekularen Substitution einen Teil der CO-Liganden an dem katalytischen Zentrum austauschen. Die sich unter Umständen bildenden Dimere oder Oligomere könnten somit zu der sich bei 395 nm aufbauenden Bande führen. Einen ähnlichen Effekt konnten Wolff *et al.* in der bereits erwähnten Studie feststellen. Längere Reaktionszeiten führten zu der Fällung des Ru-basierten Wasseroxidationskatalysators als eine Folge der intermolekularen Substitution des Chlorido-Liganden durch die DTC-Gruppe [44]. Die beobachteten Effekte, die unter Umständen einer Degradation aufgrund der beschriebenen Substitutionsreaktion zugeordnet werden können, scheinen jedoch eine eher untergeordnete Rolle zu spielen, da keine signifikante Abnahme bzw. Aufbau der Banden bei 331 und 395 nm nach einer Reaktionszeit von bis zu 22 h beobachtet werden kann. Um die beschriebenen Nebenreaktionen zu vermeiden, erscheinen jedoch insbesondere kürzere Reaktionszeiten von Vorteil zu sein.

Die zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **6** nach der Zugabe von CS_2 und Et_3N in einem Verhältnis von 1:5:10 kann der Abbildung 3.16 C entnommen werden. Im Unterschied zu dem Modellsystem **9**, bei dem eine bestimmte Menge der Reaktionsmischung zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Reaktionsgefäß entnommen wurde, erfolgte die Verfolgung der Reaktion für das Modellsystem **6** direkt in der Küvette unter Rühren. Dabei wurde über einen Zeitraum von 45 min alle 5 min ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Bei der Betrachtung von Abbildung 3.16 C wird ersichtlich, dass die Zugabe von CS_2 und Et_3N zu dem Modellsystem **6** mit dem Aufbau einer Bande bei 303 nm einhergeht. Weitere Veränderungen, die beispielsweise auf die Degradation des Modellsystems hinweisen, können nicht festgestellt werden.

Der Vergleich mit der zeitlichen Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **9** verdeutlicht jedoch, dass sich die aufbauenden Banden signifikant in der spektralen Lage unterscheiden. Da das Modellsystem **6** im Unterschied zu dem Modellsystem **9**, aromatische Kopplungsgruppe aufweist, könnte sich somit auch die spektrale Lage der Banden der sich bildeten DTC-Gruppe unterscheiden. Jedoch geht nach einem Literaturbericht von Frederick *et al.*, die Umsetzung von Anilin (Kopplungsgruppen des Modellsystems **6**) zu Phenyl-Dithiocarbamat (PDTC) mit dem Aufbau von zwei Banden bei ~257 und ~292 nm einher ^[222]. Demnach scheint die Bande bei 303 nm im Fall des Modellsystems **6** in Abbildung 3.16 C einen anderen Ursprung zu haben.

Wird das beschriebene Experiment in der Abwesenheit des Modellsystems **6**, ausschließlich mit CS₂ und Et₃N durchgeführt, kann ebenso der Aufbau einer Bande bei 303 nm beobachtet werden (Abbildung 3.16 D). Die Geschwindigkeit, mit der sich die Bande bei 303 nm bei der An- und Abwesenheit des Modellsystems **6** aufbaut, ist nahezu identisch, wodurch der Aufbau dieser Bande nicht der Umsetzung der NH₂-Gruppen des Modellsystems **6** zu DTC-Gruppen zugeordnet werden kann (Einschub in Abbildung 3.16 D). Der Ursprung dieser Bande ist nicht eindeutig, insbesondere da diese bereits nach der Aufnahme des ersten Absorptionsspektrums (0 min) vorhanden ist und nicht mit der Bande für CS₂ in MeOH bei 307 nm übereinstimmt (vgl. Abbildung 3.16 D). Drozed *et al.* untersuchten die Stabilität von CS₂ in einer Wasser-Ethanol-Mischung bei verschiedenen pH-Werten. Dabei stellten die Autoren fest, dass bei einem pH-Wert >9,5 die in ihren Experimenten für CS₂ charakteristische Bande bei 315 nm sich zu 305 nm verschiebt und an Intensität zunimmt. Die Ursache der sich aufbauenden Bande wurde dabei auf das Addukt zwischen OH⁻-Ionen und CS₂ als ein Zwischenprodukt der oxidativen Degradation zurückgeführt ^[223]. Im vorliegenden Fall könnte die Bildung eines solchen Zwischenproduktes auf das Vorhandensein geringer Mengen an Wasser in der Reaktionslösung zurückgeführt werden. Dass die Präsenz von OH⁻-Ionen für den Aufbau der bei 303 nm beobachteten Bande entscheidend ist, wird ersichtlich, wenn Et₃N in der Reaktionslösung gegen TMAH ausgetauscht wird. Unmittelbar nach dem Ansetzen der Reaktionslösung, bestehend aus dem Modellsystem **6**, CS₂ und TMAH in einem Verhältnis von 1:5:10, kann eine deutlich intensivere Bande bei 303 nm im Vergleich zu der Reaktionslösung mit Et₃N unter sonst identischen Reaktionsbedingungen beobachtet werden (vgl. Anhang 7).

Die Aufklärung des exakten Mechanismus, der zu dem Aufbau der Bande bei 303 nm führt, liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, verdeutlicht aber das insbesondere in wässrigen Systemen Nebenreaktionen des CS₂ bei der in situ Modifikation der NH₂-Gruppen berücksichtigt werden müssen. Des Weiteren lassen die Beobachtungen die Schlussfolgerung zu, dass die Umsetzung der NH₂-Gruppen des Modellsystems **6** zu DTC-Gruppen unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht möglich ist. Dabei ist die geringe Reaktivität der Anilineinheiten des Modellsystems **6** auf die geringere

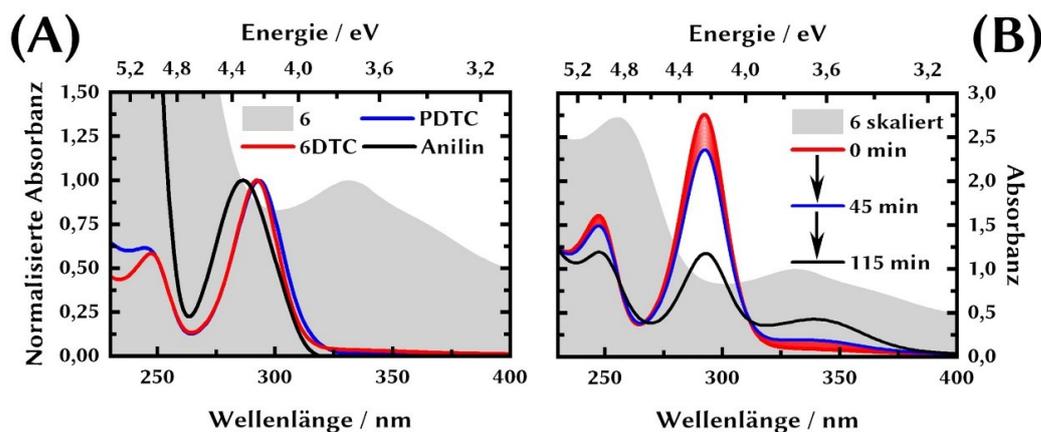


Abbildung 3.17: (A) Normalisierte UV/Vis Absorptionsspektren von PDTc, **6DTC**, Anilin und dem Modellsystem **6** in MeOH. (B) zeigt die zeitliche Entwicklung des UV/Vis Absorptionsspektrums von **6DTC** in MeOH über einen Zeitraum von insgesamt 115 min.

Nucleophilie von aromatischen Aminen im Vergleich zu aliphatischen Aminen zurückzuführen^[91]. Bestätigt wird diese Überlegung dadurch, dass der Versuch der Umsetzung von Anilin zu PDTc unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ebenfalls nur zu dem Aufbau einer Bande bei 303 nm führt (vgl. Anhang 7). Demzufolge sind andere Reaktionsbedingungen nötig, um die NH₂-Gruppen aromatischer Verbindungen zu DTC-Gruppen umzusetzen.

In einem ersten Test wurde für die Umsetzung von Anilin zu PDTc die Methode von La Croix *et al.* adaptiert. Die Autoren setzten die NH₂-Gruppe ihres modifizierten 2,2-bipyridin-Liganden in MeOH mit einem deutlichen Überschuss an CS₂ und NH₄OH zu einer DTC-Gruppe um^[94]. Für Details zu der Umsetzung von Anilin zu PDTc sei hierbei erneut auf den Abschnitt 2.1.4 verwiesen. Das Absorptionsspektrum des Reaktionsproduktes PDTc in MeOH kann der Abbildung 3.17 A entnommen werden. Dabei liegen die beiden Absorptionsmaxima bei 248 und 293 nm in guter Übereinstimmung mit Literaturberichten^[222,224]. Motiviert durch den Erfolg der Umsetzung von Anilin zu PDTc wurde versucht, unter identischen Reaktionsbedingungen die NH₂-Gruppen des Modellsystems **6** umzusetzen (**6DTC**). Bereits während der Reaktion konnte jedoch festgestellt werden, dass sich die Lösung schwarz verfärbt. Der Vergleich der Absorptionsspektren von **6DTC** mit PDTc zeigen keine signifikanten Unterschiede in der spektralen Lage der beiden Banden. Des Weiteren können keine typischen Banden des Modellsystems **6** beobachtet werden. Wird die Entwicklung des Absorptionsspektrums von **6DTC** in MeOH über einen Zeitraum von insgesamt 115 min verfolgt, wird ersichtlich, dass bei einem gleichzeitigen Aufbau einer neuen Bande bei 340 nm die Intensität der beiden Banden bei 248 und 293 nm abnimmt (Abbildung 3.17 B). Der Ursprung dieses Verhalten ist nicht eindeutig und sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein, indem weitere Reaktionsbedingungen getestet werden. Jedoch zeigt sich auf Basis der durchgeführten Versuche, dass es bei der Umsetzung der NH₂-Gruppen des Modellsystems **6**

unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu der Degradation des Modellsystems kommt. Aufgrund der erfolgreichen Umsetzung der NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** zu einer DTC-Gruppe (**9DTC**) wird im Folgenden ausschließlich dieses modifizierte Modellsystem für weitere Untersuchungen eingesetzt.

Die Kopplung des modifizierten Modellsystems **9DTC** erfolgte, wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes beschrieben, durch die *in situ* Umsetzung der NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** mit CS_2 und Et_3N in der Anwesenheit von Quantenpunkten mit einem

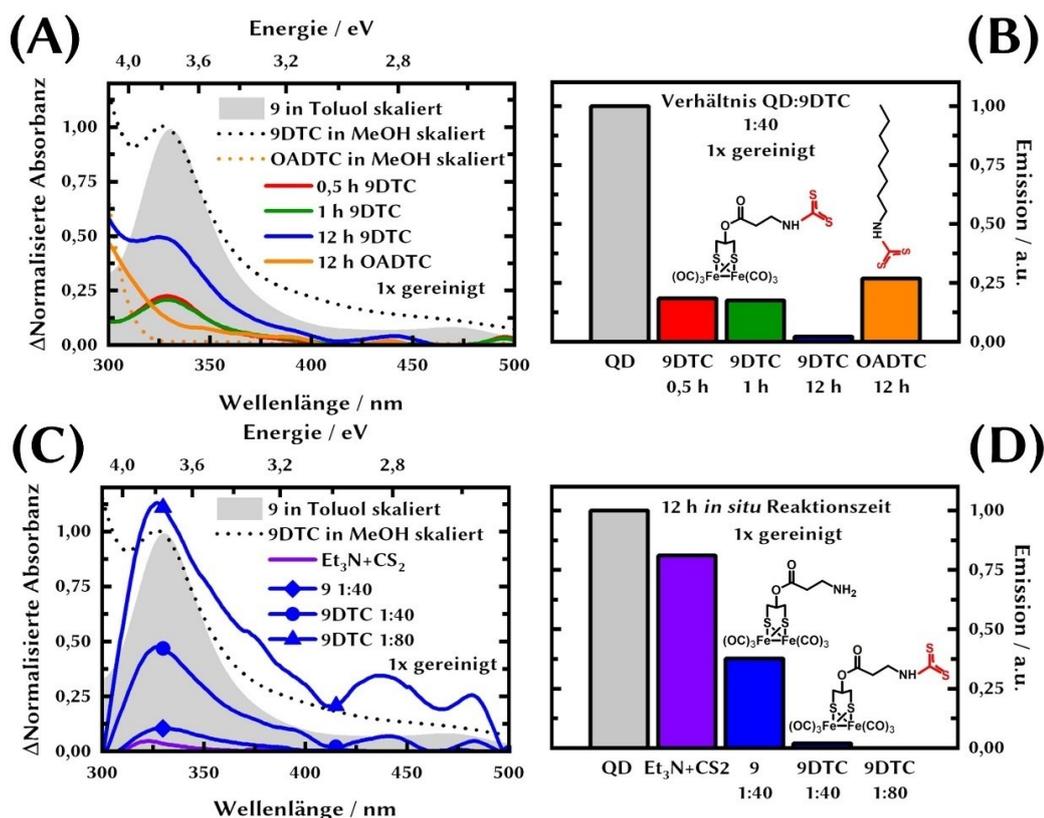


Abbildung 3.18: (A) Normalisierte Differenzspektren nach verschiedenen Zeiten der *in situ* Umsetzung der NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** und OA mit CS_2 und Et_3N bei der Anwesenheit von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm in Toluol. (B) zeigt die relative Intensität der Bandkantenemission (465 bis 565 nm, $\lambda_{ex}=400$ nm) der Quantenpunkte nach der für verschiedenen Zeiten durchgeführten *in situ* Umsetzung des Modellsystems **9** und OA. (C) Normalisierte Differenzspektren nach der *in situ* Umsetzung der NH_2 -Gruppe (12 h) in Abhängigkeit von dem initial eingesetzten Verhältnis zwischen dem Modellsystem **9** und den Quantenpunkten (1:40 und 1:80). Weiterhin ist das Differenzspektrum bei der Abwesenheit des Modellsystems **9** und bei Abwesenheit von CS_2 und Et_3N dargestellt. (D) kann die relative Intensität der Bandkantenemission (465 bis 565 nm, $\lambda_{ex}=400$ nm) der Quantenpunkte für die in (C) erläuterten Reaktionsbedingungen entnommen werden. Die zu den dargestellten Differenzspektren und relativen Emissionsintensitäten korrespondierenden UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren können dem Anhang 7 entnommen werden.

Durchmesser von 2,5 nm in Toluol. Zur Abtrennung von nicht an die Oberfläche gekoppelten **9DTC** sowie Resten von nicht umgesetzten Modellsystem **9**, CS₂ und Et₃N wurden die Quantenpunkte durch die Zugabe von MeOH gefällt und anschließend durch Zentrifugation von der Reaktionslösung getrennt (vgl. Abschnitt 2.1.4 für Details).

In einem ersten Versuch wurde die Beladung der Quantenpunkte mit dem *in situ* erzeugten **9DTC** in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Zusätzlich wurde Octylamin (OA) *in situ* zu OADTC umgesetzt, um den Einfluss der DTC-Gruppe auf die Quantenpunktemission bei der Abwesenheit des katalytischen Zentrums zu untersuchen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Spektren wurden erneut, wie bereits in Abschnitt 3.7 erläutert, Differenzspektren der normalisierten Absorptionsspektren gebildet. Aufgrund der Absorption des Lösungsmittels Toluol in dem Wellenlängenbereich <300 nm können die der DTC-Gruppe zugeordneten typischen Banden in den Differenzspektren in Abbildung 3.18 A nicht beobachtet werden (~260 und ~290 nm). Jedoch ist vermutlich die Absorbanz in den Differenzspektren von **9DTC** und OADTC zwischen 300 und 325 nm der in diesen Wellenlängenbereich auslaufenden DTC-Bande bei ~290 nm zuzuordnen (vgl. Differenzspektren und skalierte Absorptionsspektren **9DTC** und OADTC in MeOH in Abbildung 3.18 A). Darüber hinaus verdeutlichen die Differenzspektren in Abbildung 3.18 A, dass im Vergleich zu einer Reaktionszeit von 0,5 und 1 h bei einer Reaktionszeit von 12 h eine höhere Beladung der Quantenpunkt mit **9DTC** beobachtet werden kann. Diese auf den ersten Blick trivial wirkende Beobachtung zeigt jedoch, dass das Modellsystem während der *in situ* Umsetzung bei der Anwesenheit der Quantenpunkte in Toluol nicht bzw. nur zu einem geringen Maß degradiert und somit auch längere Reaktionszeiten ermöglicht werden.

Zu der Abschätzung der Beladung der Quantenpunkte mit **9DTC** wurde das Absorptionsspektrum der Quantenpunkte bei der Abwesenheit von **9DTC** so lange linear skaliert, bis das erste Absorptionsmaximum dem ersten Absorptionsmaximum bei der Anwesenheit von **9DTC** entspricht. Unter der Annahme, dass der Extinktionskoeffizient des Modellsystems **9** durch die Umsetzung der NH₂-Gruppe nahezu unverändert bleibt und die Absorbanz des Modellsystems am ersten Absorptionsmaximum der Quantenpunkte vernachlässigbar gering ist, kann die Konzentration von **9DTC** durch die Bildung des Differenzspektrums ermittelt werden (vgl. Anhang 7). Wird die so ermittelte Konzentration von **9DTC** mit der Konzentration der Quantenpunkte in ein Verhältnis gesetzt, kann somit ein oberer Grenzwert für die Beladung der Quantenpunkte mit **9DTC** abgeschätzt werden. Durch die beschriebene Prozedur ergibt sich nach den jeweiligen Reaktionszeiten die Anzahl von **9DTC** pro Quantenpunkt zu 1,2 (0,5 h), 1,1 (1 h) und 2,7 (12 h). Die ähnliche Beladung mit **9DTC** nach einer Reaktionszeit von 0,5 und 1 h liefert möglicherweise einen Hinweis darauf, dass der eigentliche Adsorptionsprozess von **9DTC** vergleichsweise langsam verläuft. Eine mögliche Ursache könnte dabei

darauf zurückgeführt werden, dass nach erfolgter Besetzung der frei verfügbaren Assoziationsstellen an der Quantenpunktoberfläche für eine weitere Adsorption zunehmend Liganden von der Oberfläche verdrängt werden müssen. Um die Ladungsneutralität in einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel wie Toluol zu gewährleisten, ist insbesondere für den Austausch der Phosphonsäure-Liganden ein Protonentransfer erforderlich. Da davon auszugehen ist, dass auch **9DTC** nicht dissoziiert vorliegt, sondern zusammen mit Et_3N als Ionenpaar, könnte somit der benötigte Protonenaustausch zwischen Et_3NH^+ und den Phosphonsäure-Liganden erfolgen. Aufgrund eines solchen mehrstufigen Prozesses besteht somit die Möglichkeit, dass der Austauschprozess trotz der hohen Affinität der DTC-Gruppe zu der Quantenpunktoberfläche vergleichsweise langsam verläuft. Weiterhin kann auch eine geringere Löslichkeit des gebildeten **9DTC** in Toluol im Vergleich zu MeOH als mögliche Ursache nicht ausgeschlossen werden.

Abbildung 3.18 B zeigt die zu den Differenzspektren in Abbildung 3.18 A korrespondierenden relativen Intensitäten der Bandkantenemission der Quantenpunkte. Die entsprechenden Emissionsspektren können dem Anhang 7 entnommen werden. Der Vergleich der Emissionsintensitäten nach einer Reaktionszeit von 0,5 und 1 h zeigt, dass in sehr guter Übereinstimmung mit der Beladung der Quantenpunkte mit **9DTC** kein Unterschied in der Emissionsintensität nach der jeweiligen Reaktionszeit festgestellt werden kann. Nach einer Reaktionszeit von 12 h ist aufgrund der höheren Beladung mit **9DTC** die Quantenpunktemission nahezu vollständig gelöscht. Demzufolge sinkt aufgrund der höheren Beladung die Wahrscheinlichkeit, in dem Ensemble von Quantenpunkten einen Quantenpunkt ohne gekoppelten **9DTC** aufzufinden. Interessant ist weiterhin der Einfluss von OADTC auf die Emission der Quantenpunkte im Vergleich zu **9DTC**. Da in dem Fall von OADTC bei identischer Konzentration und Reaktionszeit ebenfalls eine Reduktion der relativen Emissionsintensität beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass die Adsorption der DTC-Gruppe an die Quantenpunktoberfläche mit der Einführung von zusätzlichen Fehlstellen verbunden ist. Azzoaro *et al.* begründeten die Einführung von Fehlstellen im Fall von PDTC mit den verschiedenen Adsorptionsgeometrien der DTC-Gruppe, wobei die einzählige Geometrie im Vergleich zu der zweizähligen Geometrie mit der Erzeugung von Fehlstellen einhergeht, zu denen Löcher transferiert werden können^[190]. Nichtsdestotrotz zeigt sich durch die nahezu vollständig gelöschte Emission bei der Anwesenheit von **9DTC** im Vergleich zu OADTC der Einfluss des katalytischen Zentrums auf die Emission der Quantenpunkte durch einen möglichen Elektronentransferprozess.

Den Einfluss der DTC-Gruppe im Vergleich zu der NH_2 -Gruppe auf die Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem wurde in einem direkten Vergleich bei der An- und Abwesenheit von CS_2 und Et_3N unter sonst identischen Reaktionsbedingungen untersucht. Der Vergleich der Differenzspektren in Abbildung 3.18 C verdeutlicht, dass durch die in situ erzeugte DTC-Gruppe im Vergleich zu der NH_2 -Gruppe eine höhere

Beladung mit dem Modellsystem erzielt wird. Dabei steigt die Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem von 0,6 für die NH₂-Gruppe auf 2,6 für die DTC-Gruppe (vgl. Tabelle 15). Wird weiterhin das initial eingesetzte Verhältnis zwischen den Quantenpunkten und dem Modellsystem **9** von 1:40 auf 1:80 bei der Anwesenheit von CS₂ und Et₃N erhöht, kann eine weitere Zunahme der Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem auf 6,0 beobachtet werden.

Der Einfluss der Beladung auf die relative Emissionsintensität der Quantenpunkte kann der Abbildung 3.18 D entnommen werden. Dabei zeigt sich das die unterschiedliche Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **9** und dem modifizierten Modellsystem **9DTC** sehr gut mit der relativen Emissionsintensität der Quantenpunkte korreliert. Die beobachtete teilweise Löschung der Emission bei der Abwesenheit des Modellsystems **9** (CS₂+Et₃N in Abbildung 3.18 D), ist am wahrscheinlichsten auf die Wechselwirkung von Et₃N mit der Quantenpunktoberfläche zurückzuführen, indem Et₃N einen Teil der Liganden an der Oberfläche austauscht [225].

Ein wesentlicher Nachteil, der sich während der Kopplungsexperimente mit **9DTC** zeigte, ist die kolloidale Instabilität der Quantenpunkte in Abhängigkeit von der Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem. Abbildung 3.19 A können die zu den Differenzspektren in Abbildung 3.18 C korrespondierenden Absorptionsspektren entnommen werden. Die geringere Absorbanz über den gesamten Wellenlängenbereich der Quantenpunkte bei der Anwesenheit von **9DTC** ist dabei darauf zurückzuführen, dass nach dem Reinigungsprozess der Quantenpunkte diese nicht mehr vollständig re-dispergiert werden konnten.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Reaktionsparameter zur Umsetzung des Modellsystems **9** zu **9DTC**. Weiterhin ist die für die jeweiligen Reaktionsparameter abgeschätzte Anzahl von **9DTC** bzw. **9** pro Quantenpunkt (siehe Text) und die jeweilige relative Intensität der Bandkantenemission angegeben (465 bis 565 nm).

Verhältnis QD:9	Reaktionszeit / h	Verhältnis 9:CS ₂ :Et ₃ N	Anzahl 9DTC pro QD	Relative Intensität Bandkantenemission
1:40	0,5	1:6:12	1,2	0,18
1:40	1	1:6:12	1,1	0,18
1:40	12	1:6:12	2,7	0,02
1:40	12	-	0,6	0,38
1:40	12	1:6:12	2,6	0,02
1:80	12	1:6:12	6,0	0,00

Dass es sich dabei um die Aggregation der Partikel handelt, wird des Weiteren durch die bathochrome Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums und den vollständigen Verlust der Feinstruktur insbesondere im Fall des initial eingesetzten Verhältnisses von 1:80 ersichtlich. Da die Abnahme der Absorbanz und damit die Abnahme der Konzentration der Quantenpunkte mit der Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem korreliert, ist davon auszugehen, dass die Kopplung des Modellsystems insbesondere über die DTC-Gruppe eine kritische Menge an Liganden von der Oberfläche verdrängt. Jedoch scheint dieser Austauschprozess allein nicht unmittelbar zu einer Aggregation zu führen, da auch nach einer Reaktionszeit von 12 h keine offensichtliche Aggregation der Quantenpunkte in dem Reaktionsgefäß beobachtet werden konnte. Erst in Kombination mit der durch den Reinigungsprozess verbundenen Desorption von weiteren Liganden (vgl. Abschnitt 3.7) zeigen die Quantenpunkte die beobachtete kolloidale Instabilität (vgl. Abbildung 3.19 B). Weiterhin liefert die nahezu identische Konzentration der Quantenpunkte nach dem Reinigungsprozess im Fall des Modellsystems **9** einen Hinweis darauf, dass die NH₂-Gruppe neben der geringeren Stabilität gegen Desorption von der Oberfläche auch eine geringere Anzahl an Liganden während des Adsorptionsprozesses verdrängt, andernfalls sollte ein ähnliches Aggregationsverhalten beobachtet werden können. Auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse scheint somit die maximale Anzahl des Modellsystems bei gleichzeitigem Erhalt der kolloidalen Stabilität, die über eine DTC-Gruppe an die Oberfläche der hier verwendeten Quantenpunkte gekoppelt werden können, zwischen 2 und 3 zu liegen. Eine höhere Anzahl führt in Kombination mit einem sich anschließenden Reinigungsprozess zu der Aggregation der Quantenpunkte.

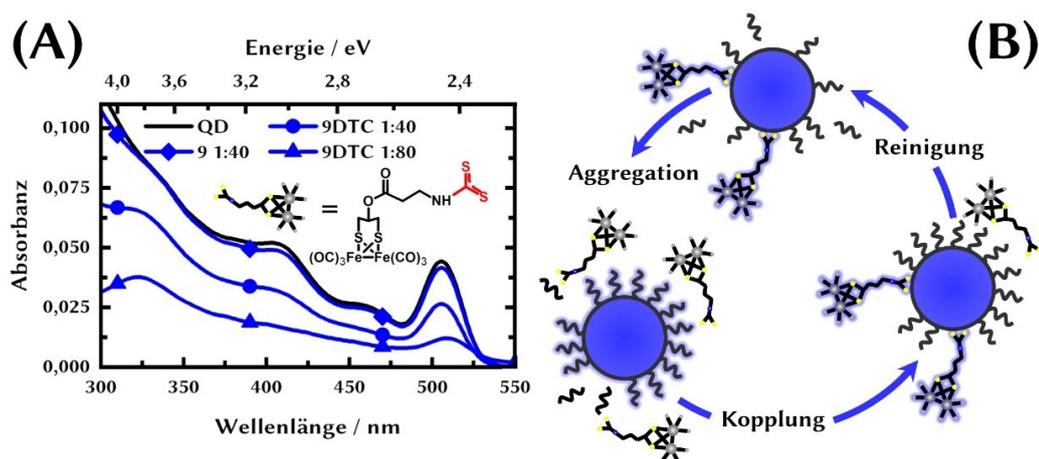


Abbildung 3.19: (A) UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte nach erfolgreicher Kopplung des Modellsystems **9** und des modifizierten Modellsystems **9DTC**. (B) Schematische Darstellung der durch die Kopplung von **9DTC** und den sich anschließenden Reinigungsprozess induzierten Desorption einer kritischen Anzahl an Liganden.

Ein weiterer interessanter Punkt ergibt sich bei der Betrachtung der korrespondierenden Absorptionsspektren der in Abbildung 3.18 A dargestellten Differenzspektren (vgl. Abbildung 3.20 A). Im Unterschied zu den in Abbildung 3.19 A dargestellten Spektren ist dabei keine auf eine Aggregation deutende Abnahme der Konzentration der Quantenpunkte zu beobachten (**9DTC** und OADTC 1:40 nach 12 h). Der Unterschied zwischen diesen beiden Experimenten liegt in dem verwendeten *Batch* an Quantenpunkten. Trotz ähnlicher Lage des ersten Absorptionsmaximums und damit eines nahezu identischen Durchmessers der Quantenpunkte kann sich die Anzahl der Liganden sowie die Zusammensetzung der Ligandenhülle unterscheiden. Befinden sich mehr Liganden an der Oberfläche der Quantenpunkte, sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Quantenpunkte infolge der Desorption von Liganden aggregieren. Diese Überlegung liefert möglicherweise einen Hinweis darauf, dass durch die zusätzliche Zugabe von Liganden wie z.B. TOPO, Fehlstellen in der Ligandenhülle nach oder noch während der Kopplung von **9DTC** abgesättigt werden könnten, um somit die kolloidale Stabilität weiterhin zu gewährleisten. Dabei sollte aufgrund der geringeren Affinität von TOPO-Liganden zu der Quantenpunktoberfläche das bereits Gekoppelte **9DTC** nicht verdrängen.

Der Versuch, den beschriebenen Kopplungsansatz auf Quantenpunkte mit MPA-Liganden in MeOH zu übertragen, führte bislang zu keiner erfolgreichen Anbindung des Modellsystems. Bereits direkt nach der Zugabe des Modellsystems **9** konnte eine beginnende Aggregation der Quantenpunkte beobachtet werden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte auf die Protonierung der Carboxylgruppe der MPA-Liganden durch das zusammen mit dem Modellsystem **9** vorliegende Trifluoressigsäure (TFA) zurückgeführt werden. Dieser Effekt kann zwar durch die Zugabe eines Überschusses an Et₃N zu Beginn der Kopplungsreaktion kompensiert werden, führt jedoch im Verlauf der Reaktion (12 h) erneut zu der Aggregation der Quantenpunkte. Werden die Quantenpunkte durch die Zugabe einer Aceton:Toluol-Mischung (1:1) vollständig gefällt und durch Zentrifugation von der Reaktionslösung getrennt, zeigt sich das neben den Quantenpunkten ein weiterer schwarzer Feststoff, in dem Niederschlag vorhanden ist. Der schwarze Feststoff liefert hierbei erneut einen Hinweis darauf, dass das Modellsystem unter den gewählten Reaktionsbedingungen in MeOH degradiert. Neben den bereits zu Beginn des Abschnittes beschriebenen Mechanismus der intramolekularen Substitution der CO-Liganden des Modellsystems durch die gebildete DTC-Gruppe besteht weiterhin die Möglichkeit, dass die Thiol-Gruppe von in der Lösung vorhandenen freien MPA-Liganden eine ähnliche Substitutionsreaktion mit dem Modellsystem eingehen. Indirekt bestätigt sich diese Überlegung durch die in Abbildung 3.20 B dargestellte zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **6** nach der Zugabe von CS₂ und Et₃N in einem Verhältnis 1:20:60 bei der Anwesenheit von Quantenpunkten mit MPA-Liganden in MeOH. Neben dem erneuten Aufbau der Bande bei 303 nm kann weiterhin

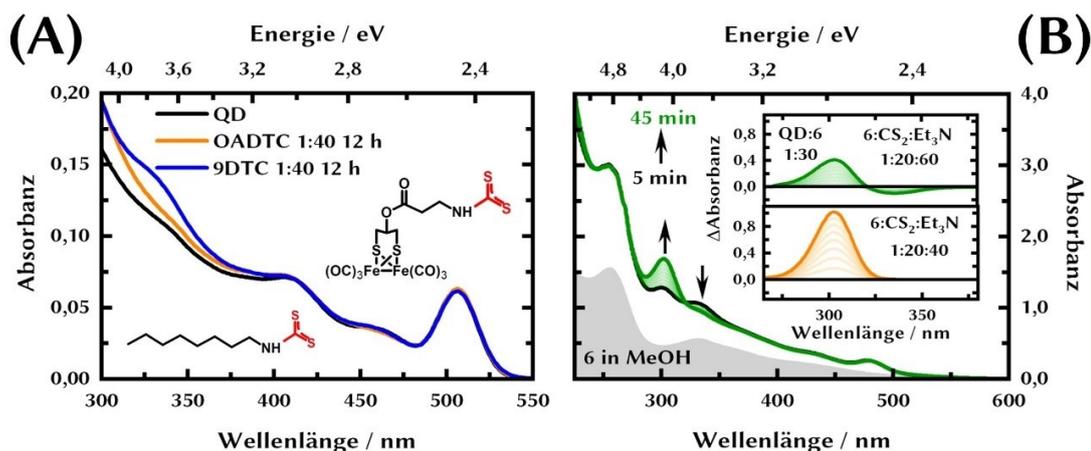


Abbildung 3.20: (A) UV/VIS Absorptionsspektrum der Quantenpunkte nach erfolgter Kopplung von **9DTC** und **OADTC**. Im Unterschied zu den Abbildung 3.19 A dargestellten Absorptionsspektren werden keine Signaturen beobachtet, die auf eine Aggregation der Quantenpunkte deuten. (B) zeigt die zeitliche Entwicklung des UV/VIS Absorptionsspektrum des Modellsystems **6** in der Anwesenheit von mit MPA-Liganden modifizierten Quantenpunkten (1:30) nach der Zugabe von CS₂ und Et₃N (1:20:60) in MeOH. Die beiden Einschübe zeigen jeweils das Differenzspektrum bei der An- und Abwesenheit der MPA-funktionalisierten Quantenpunkte zu verschiedenen Zeitpunkten.

der Abbau, der dem Modellsystem **6** zuzuordnenden Bande bei 333 nm beobachtet werden. Bereits zu Beginn des Abschnittes konnte gezeigt werden, dass die NH₂-Gruppen des Modellsystems **6** unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu DTC-Gruppen umgesetzt werden können. Des Weiteren konnten keine auf eine mögliche Degradation hinweisenden Veränderungen in den Absorptionsspektren des Modellsystems **6** festgestellt werden. Wird der Versuch in der Abwesenheit der Quantenpunkte mit MPA-Liganden mit einem ähnlichen Verhältnis zwischen dem Modellsystem **6**, CS₂ und Et₃N durchgeführt, kann wie in dem Differenzspektrum in Abbildung 3.20 B gut zu erkennen der Abbau der Bande bei 333 nm nicht beobachtet werden (entsprechende Absorptionsspektren können dem Anhang 7 entnommen werden). Demzufolge scheint die Anwesenheit der mit MPA-Liganden funktionalisierten Quantenpunkte eine entscheidende Rolle bei der Degradation der Modellsysteme zu spielen. Da MPA-Liganden häufig in einem photokatalytischen Kontext zum Einsatz kommen, um die Quantenpunkte in wässrigen Lösungsmitteln zu dispergieren, könnte das beobachtete Verhalten darauf deuten, dass andere Ligandensysteme wie z.B. PEI für die hier eingesetzten FeFe-H₂asen-Modellsysteme besser geeignet sind.

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass durch die einfache *in situ* Modifikation der NH₂-Gruppe des Modellsystems **9** eine höhere Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem gewährleistet werden kann. Demzufolge weist die erzeugte

DTC-Gruppe aufgrund der höheren Affinität zu der Quantenpunktoberfläche im Vergleich zu der NH₂-Gruppe eine höhere Stabilität gegenüber Desorption auf. Insbesondere der Einfluss der DTC-Gruppe und die möglicherweise durch diese Gruppe erzeugten Defekte an der Quantenpunktoberfläche sollten in weiterführenden Experimenten hinsichtlich des Einflusses auf einen möglichen Elektronentransferprozess untersucht werden.

3.8.2 Photochemisch induzierte Kopplung

Die Löschexperimente aus den Abschnitten 3.6 lassen die Schlussfolgerung zu, dass das Modellsystem **4** ähnlich zu dem Modellsystem **2** keine aktive Assoziation mit der Quantenpunktoberfläche eingeht. Vielmehr scheint das Modellsystem **4** infolge der Physisorption über Defektstellen in der Ligandenhülle oder in der Ligandenhülle selbst mit den Quantenpunkten in Wechselwirkung zu treten. Aufgrund der geringen Affinität des Modellsystems zu der Quantenpunktoberfläche kommt es infolge von mehreren Reinigungszyklen zu der Desorption des Modellsystems von der Oberfläche (vgl. Abschnitt 3.7). Um die Affinität des Modellsystems **4** zu der Quantenpunktoberfläche zu erhöhen, ist es demnach erforderlich, die Dithiolan-Gruppe des Modellsystems in ihre aktive reduzierte Form zu überführen. Palui *et al.* berichteten in ihren durch Bucher *et al.* inspirierten Untersuchungen zum Austausch der sich ursprünglich an der Quantenpunktoberfläche befindlichen Liganden gegen Liponsäure-Derivate, dass die zum Austausch notwendige Öffnung der Ringstruktur der Dithiolan-Gruppe durch die Bestrahlung der Derivate bei ~ 350 nm erfolgen kann [226,227]. Der Vorteil dieser Methode besteht im Wesentlichen in der hohen Selektivität der durch die Bestrahlung induzierten Ringöffnung der Möglichkeit, diese Reaktion *in situ* durchzuführen und die nicht erforderlichen zusätzlichen Chemikalien, die unter Umständen zu Nebenreaktionen führen oder selbst mit den Quantenpunkten in Wechselwirkung treten.

Aufgrund der genannten Vorteile erscheint somit die *in situ* durchgeführte photochemische Öffnung der Ringstruktur als eine vielversprechende Methode, die Affinität und damit die Stabilität gegen Desorption des Modellsystems **4** zu erhöhen (Abbildung 3.21

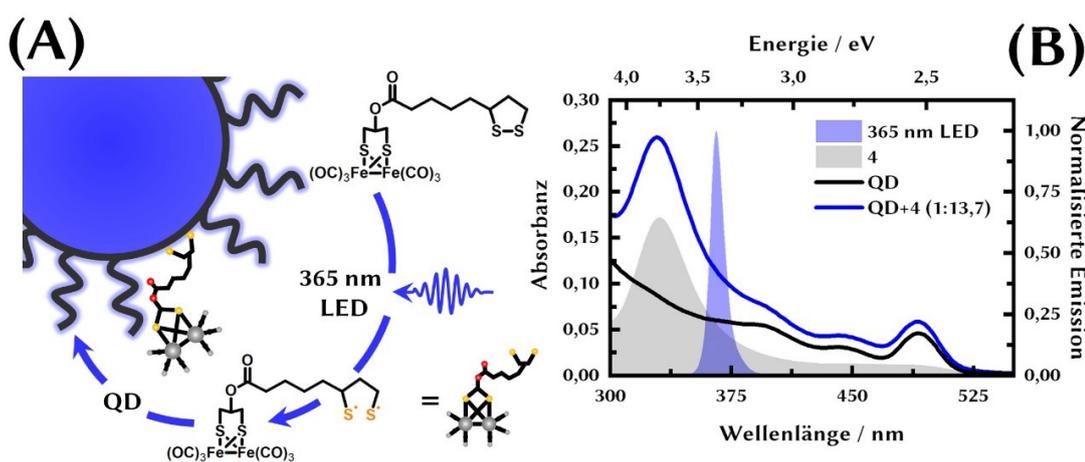


Abbildung 3.21: (A) Schematische Darstellung der Aktivierung der Dithiolan-Gruppe des Modellsystems **4** unter 365 nm Bestrahlung und der anschließenden Kopplung zu der Quantenpunktoberfläche. (B) UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte ($0,9 \mu\text{mol l}^{-1}$) mit einem Durchmesser von 2,3 nm, dem Modellsystem **4** ($12,4 \mu\text{mol l}^{-1}$) und der Mischung der beiden Komponenten in einem Verhältnis von 1:13,7 in Toluol. Weiterhin ist das spektrale Profil der für die Bestrahlung verwendeten 365 nm LED dargestellt.

A). Die UV/Vis Absorptionsspektren der entsprechenden Mischungen vor der Bestrahlung sowie das Emissionsprofil der verwendeten LED können der Abbildung 3.21 B entnommen werden. Um die Möglichkeit der photochemisch induzierten Ringöffnung zu untersuchen, wurden das Modellsystem **4** zusammen mit den Quantenpunkten in einem Verhältnis von 1:1,4 und 1:13,7 vermischt und für 48 h unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff gerührt. Anschließend wurden die Proben in 1 cm Küvetten transferiert und bis zu 15 min mit einer 365 nm LED (3,4 mW) unter Rühren bestrahlt. Zu verschiedenen Zeitpunkten (0,5, 1, 2, 5 und 15 min) wurde die Bestrahlung gestoppt, um ein Absorptions- und Emissionsspektrum der jeweiligen Probe aufzunehmen.

In der bereits erwähnten Studie von Palui *et al.* konnte die durch die Bestrahlung induzierte Öffnung der Dithiolan-Gruppe auf Basis einfacher UV/Vis Absorptionsspektren durch den Abbau der charakteristischen Dithiolan-Bande bei ~330 nm verfolgt werden [226]. Im vorliegenden Fall wird diese Bande jedoch durch die vergleichsweise intensive MLCT-Bande des Modellsystems **4** bei 331 nm überlagert. Um Veränderungen in dem Absorptionsspektrum des Modellsystems **4** besser interpretieren zu können, wurden weiterhin die Quantenpunkte mit dem Modellsystem **2** in einem Verhältnis von 1:17,4 (1:1,7) vermischt und unter identischen Bedingungen bestrahlt. Aufgrund der fehlenden photoaktivierbaren Kopplungsgruppe des Modellsystems **2** sollten sich somit die durch die Bestrahlung induzierten Veränderungen in dem Absorptionsspektrum von dem Modellsystem **4** unterscheiden.

Abbildung 3.22 A und B zeigen die zeitliche Entwicklung des UV/Vis Absorptionsspektrums der Mischungen aus den Quantenpunkten und des jeweiligen Modellsystems während der Bestrahlung mit einer 365 nm LED. Der Vergleich der Absorptionsspektren verdeutlicht, dass unabhängig von dem jeweiligen Modellsystem die Bestrahlung mit dem Abbau der charakteristischen MLCT-Bande und dem Aufbau eines Streuuntergrundes verbunden ist. Die einzigen Unterschiede, die in der Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **2** im Vergleich zu dem Modellsystem **4** beobachtet werden können, ist die sich langsamer abbauende MLCT-Bande sowie die mit dem Abbau einhergehende Verschiebung dieser Bande von 330 zu 343 nm (vgl. Differenzspektren Anhang 7). Die Bestrahlung der Modellsysteme in der Abwesenheit der Quantenpunkte führt zu ähnlichen Veränderungen in den Absorptionsspektren, wodurch der Einfluss der Quantenpunkte auf den Abbau der MLCT-Bande und den Aufbau des Streuuntergrundes vernachlässigt werden kann (Anhang 7). Aufgrund der fehlenden photoaktivierbaren Kopplungsgruppe des Modellsystems **2** ist somit davon auszugehen, dass neben einer möglichen Öffnung der Dithiolan-Gruppe des Modellsystems **4**, weitere durch die Bestrahlung ausgelöste Nebenreaktionen zu den beobachteten Veränderungen in den Absorptionsspektren führen. Insbesondere der sich unabhängig von dem

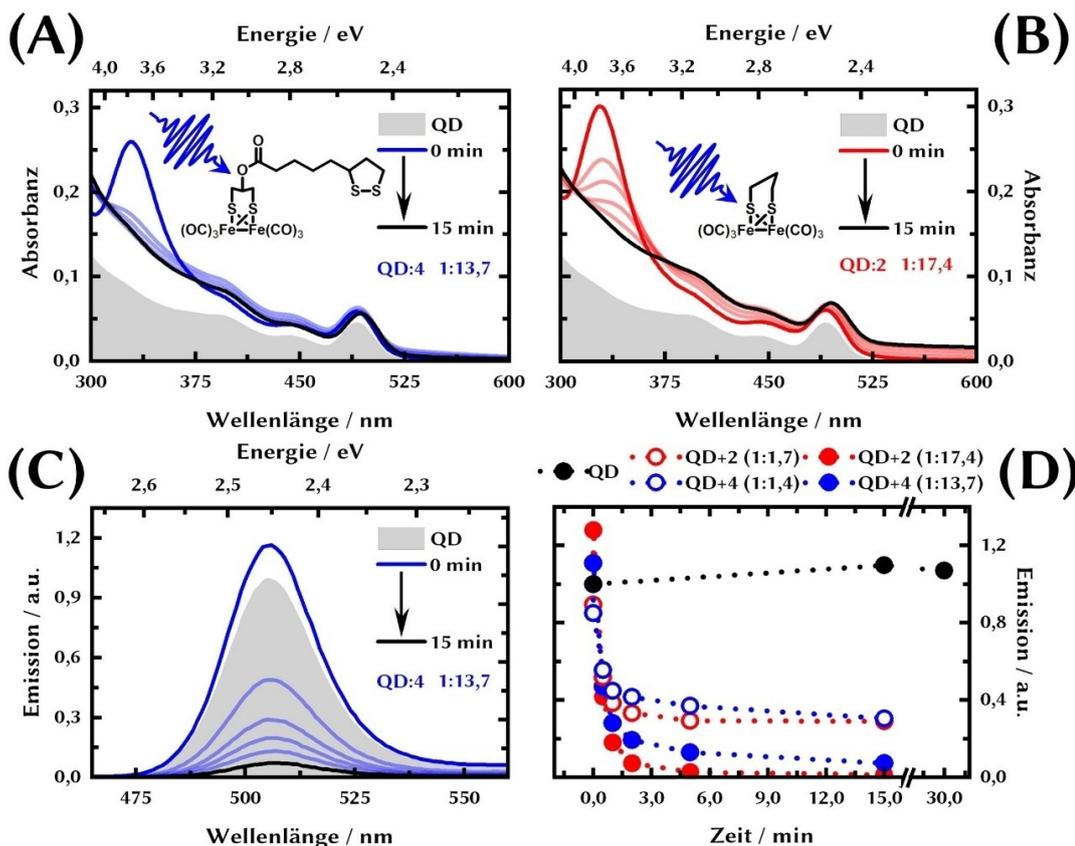


Abbildung 3.22: (A) und (B) zeigen die zeitliche Entwicklung (0, 0,5, 1, 2, 5 und 15 min) der UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte ($0,9 \mu\text{mol l}^{-1}$) in der Anwesenheit des Modellsystems **2** und **4** in einem Verhältnis von 1:17,4 und 1:13,7 während der Bestrahlung mit einer 365 nm LED (3,4 mW) in Toluol. (C) Zeitliche Entwicklung der Bandkantenemission der Quantenpunkte ($\lambda_{ex}=400 \text{ nm}$) in der Anwesenheit des Modellsystems **4** (1:13,7) während der Bestrahlung. (D) Zeitlicher Verlauf der relativen Emissionsintensität während der Bestrahlung der Quantenpunkte und den Mischungen der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **2** und **4** in den in der Abbildung angegebenen Verhältnissen (Korrespondierende Absorptions- und Emissionsspektren können dem Anhang 7 entnommen werden).

Modellsystem aufbauende Streuuntergrund liefert einen Hinweis darauf, dass sich während der Bestrahlung ein in Toluol nicht löslicher Feststoff bildet und somit das beobachtete Verhalten möglicherweise der Degradation der Modellsysteme zuzuordnen ist.

Unter der Annahme, dass die Bestrahlung des Modellsystems **4** trotz möglicher Nebenreaktionen zu der Öffnung der Dithiolan-Gruppe führt, sollte die Emission aufgrund der höheren Affinität der aktivierten Kopplungsgruppe des Modellsystems **4** im Vergleich zu dem Modellsystem **2** stärker gelöscht werden. Den Einfluss der Bestrahlung auf die Entwicklung der Bandkantenemission der Quantenpunkte bei der Anwesenheit des Modellsystems **4** kann der Abbildung 3.22 C entnommen werden. Dass hierbei vor der Bestrahlung keine Löschung der Emission beobachtet werden kann, ist vermutlich

auf einen konkurrierenden Adsorptionsprozess mit freien TOPO-Liganden zurückzuführen und bestätigt somit erneut die geringe Affinität des Modellsystems zu der Quantenpunktoberfläche. Unabhängig davon wird aus Abbildung 3.22 C jedoch ersichtlich, dass die kontinuierliche Bestrahlung der Probe mit einer erheblichen Löschung der Quantenpunktemission einhergeht.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Entwicklung der Emission zwischen den Modellsystemen **2** und **4** ist in Abbildung 3.22 D die relative Emissionsintensität¹⁵ der Bandkantenemission in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit dargestellt. Dabei wird ersichtlich, dass nach einer anfänglichen Abnahme der relativen Emissionsintensität diese nach einer Bestrahlungszeit von >2 min in eine Sättigung verläuft. Des Weiteren ist die nach einer Bestrahlungszeit von 15 min maximal zu beobachtende Löschung der Emission von dem Verhältnis zwischen den Quantenpunkten und dem jeweiligen Modellsystem abhängig. Die wichtigste Erkenntnis ergibt sich jedoch bei dem Vergleich des Verlaufes der relativen Quantenausbeute zwischen dem Modellsystem **2** und **4**. Für beide Modellsysteme wird ein nahezu identischer Verlauf der relativen Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit beobachtet. Da die Bestrahlung der Quantenpunkte in der Abwesenheit eines Modellsystems zu keiner signifikanten Veränderung der relativen Quantenausbeute führt (Abbildung 3.22 D und Anhang 7) kann die Degradation der Quantenpunkte als Ursache für die Löschung der Emission ausgeschlossen werden. Das beobachtete Verhalten steht somit im Kontrast zu der ursprünglich geäußerten Vermutung, dass bei der Anwesenheit des Modellsystems **4** aufgrund der aktivierten Dithiolan-Gruppe die Quantenpunktemission im Vergleich zu dem Modellsystem **2** stärker gelöscht werden sollte. Demzufolge scheinen die durch die Bestrahlung hervorgerufenen Veränderungen der Modellsysteme unabhängig von der Anwesenheit der photoaktivierbaren Kopplungsgruppe zu einer erhöhten Wechselwirkung mit der Quantenpunktoberfläche zu führen.

Um mögliche strukturelle Veränderungen infolge der Bestrahlung der Modellsysteme zu untersuchen, wurden die Quantenpunkte erneut mit dem jeweiligen Modellsystem vermischt und für mindestens 24 h unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff gerührt. Anschließend wurde ein Teil der Probe vor und nach der Bestrahlung (30 min bei 365 nm) auf ein CaF₂-Substrat getropft, getrocknet und jeweils ein ATR-FTIR-Spektrum aufgenommen. Die Übersichtsspektren (3500 bis 600 cm⁻¹) in Abbildung 3.23 A verdeutlichen, dass Veränderungen infolge der Bestrahlung hauptsächlich in dem Bereich der CO-Liganden (2100 bis 1900 cm⁻¹) der Modellsysteme auftreten [146,228,229]. Vor der Bestrahlung können in diesem Bereich jeweils drei charakteristische Banden für das Modellsystem **2** (2070, 2030 und 1988 cm⁻¹) und **4** (2077, 2037 und 1996 cm⁻¹) beobachtet

¹⁵ Die relative Emissionsintensität ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen dem spektralen Integral der Bandkantenemission (465 bis 565 nm) bei der Anwesenheit eines Modellsystems zu dem spektralen Integral bei der Abwesenheit eines Modellsystems.

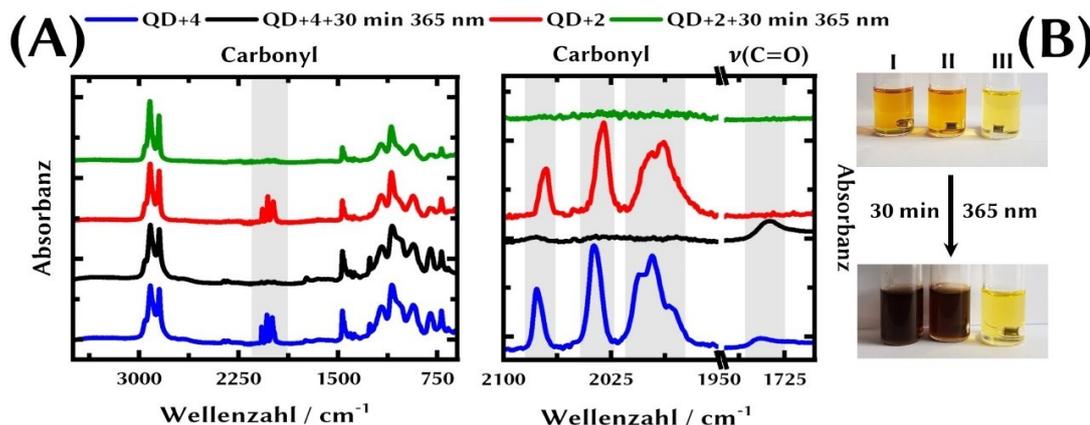


Abbildung 3.23: (A) ATR-FTIR-Spektrum der Mischungen aus Quantenpunkten und den Modellsystemen **2** und **4** jeweils vor und nach der Bestrahlung bei 365 nm für 30 min. Das Übersichtsspektrum ist links dargestellt während rechts der charakteristische Bereich der CO-Liganden und der Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung des Modellsystems **4** dargestellt ist. (B) zeigt die Proben vor und nach der Bestrahlung in Toluol (I: Modellsystem **4**, II: Quantenpunkte mit Modellsystem **4** und III: Quantenpunkte).

werden. Im Vergleich dazu deutet die Abwesenheit dieser Banden nach der Bestrahlung der Proben auf den irreversiblen Verlust der CO-Liganden und damit auf die Degradation der Modellsysteme hin. Weiterhin verschiebt sich vermutlich aufgrund des Verlustes der CO-Liganden die Bande der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung des Modellsystems **4** von 1745 zu 1736 cm^{-1} . Die schwachen Banden der $\nu(\text{S}-\text{S})$ Streckschwingung der Dithiolan-Gruppe, welche Aufschluss über die Öffnung der Ringstruktur liefern würden, liegen in einem Bereich zwischen 500 und 400 cm^{-1} und damit außerhalb des Spektralbereiches des hier verwendeten Spektrometers^[230]. Da für die FTIR-Untersuchungen im Vergleich zu den bisher vorgestellten Bestrahlungsexperimenten die Konzentration der Quantenpunkte und des jeweiligen Modellsystems erhöht wurde, kann die Degradation des Modellsystems durch die Bildung eines braun-schwarzen Niederschlages bereits in dem Reaktionsgefäß beobachtet werden (Abbildung 3.23 B).

Auf Basis der hier vorgestellten Ergebnisse wird ersichtlich, dass die Bestrahlung des Modellsystems **4** und dem hier als Referenzsubstanz eingesetzten Modellsystem **2** ohne photoaktivierbare Kopplungsgruppe zu einem irreversiblen Verlust der CO-Liganden führt. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit verschiedenen Literaturberichten, in denen die Ursache für die Abnahme der Aktivität in photokatalytischen Experimenten ebenfalls auf den Verlust der CO-Liganden zurückgeführt wurde^[207,208,231]. Interessant ist hierbei der Einfluss der bis zu diesem Zeitpunkt unbestimmten chemischen Natur der Photolyseprodukte auf die Emission der Quantenpunkte. Hierbei konnte unabhängig von der Anwesenheit einer photoaktivierbaren Kopplungsgruppe wie der Dithiolan-Gruppe des Modellsystems **4** ein identisches Lösungsverhalten festgestellt werden. Demzufolge könnte der irreversible Verlust der CO-Liganden zu freien

Bindungsstellen an den Modellsystemen führen wodurch, die Wechselwirkung mit der Quantenpunktoberfläche zunimmt.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Einfluss der Degradation der Modellsysteme auf das in den Abschnitten 3.4 und 3.6 beobachtete Emissionslöschverhalten in weiteren, dem Anhang 7 zu entnehmenden Experimenten untersucht wurde. Dabei konnte jedoch festgestellt werden, dass die Degradation der Modellsysteme und damit ein möglicher Einfluss der Photolyseprodukte auf das Emissionslöschverhalten unter den in der vorliegenden Arbeit typischerweise zum Einsatz kommenden Messbedingungen weitestgehend vernachlässigt werden kann.

3.9 Dünne Quantenpunktschichten

Mehrfach konnte im Verlauf der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass infolge von Reinigungsprozessen (Abschnitt 3.7) oder der Kopplung der Modellsysteme zu der Quantenpunktoberfläche (Abschnitt 3.8.1) Liganden von der Oberfläche desorbieren und somit die kolloidale Stabilität der Quantenpunkte negativ beeinflusst wird. Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, ohne dabei das ursprüngliche Ligandensystem zu verändern, besteht darin, die Quantenpunkte als dünne Schicht auf ein Substrat abzuscheiden und anschließend mit einem Modellsystem zu funktionalisieren. Im folgenden Abschnitt wird auf die optischen Eigenschaften von in dünnen Schichten assemblierten Quantenpunkten eingegangen, bevor im darauffolgenden Abschnitt die Ergebnisse zu den Kopplungsversuchen mit den Modellsystemen genauer eingegangen wird.

3.9.1 Optische Eigenschaften

Aufgrund der Einfachheit des Verfahrens wurde sich für die Herstellung von dünnen Schichten aus CdSe Quantenpunkten für das *Spin-Coating*-Verfahren entschieden. Auf Basis dieser Prozedur können für die hier verwendete Substratgröße von $2,54 \times 2,54 \text{ cm}^2$ makroskopische homogene Schichten (vgl. Abbildung 3.24 B) mit einer Schichtdicke zwischen 75 und 100 nm hergestellt werden. Die Details zu der Herstellung können dem Abschnitt 2.1.3 entnommen werden.

Abbildung 3.24 A und B vergleicht das UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektrum von CdSe Quantenpunkten mit TOPO- und Phosphonsäure-Liganden in Toluol und als dünne Schicht auf einem ITO-Substrat. Der Vergleich der Absorptionsspektren zeigt, dass die Assemblierung der Quantenpunkte in einer dünnen Schicht mit einer gleichzeitigen schwachen Rotverschiebung des Absorptionsspektrums einhergeht. Dabei verschiebt sich das erste Absorptionsmaximum der Quantenpunkte von 506 nm in Toluol zu 509 nm ($\Delta E = 20 \text{ meV}$) für eine Schicht aus Quantenpunkten des identischen *Batches*. Für das Emissionsmaximum der Quantenpunkte ($\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$) kann ebenfalls eine Rotverschiebung von 517 zu 523 nm ($\Delta E = 30 \text{ meV}$) beobachtet werden. Die Verschiebung des Absorptions- und Emissionsspektrums der Quantenpunkte ist dabei am wahrscheinlichsten auf einen geringeren Abstand der Quantenpunkte innerhalb der Schicht im Vergleich zu der Lösung zurückzuführen, wodurch es zur elektronischen Kopplung zwischen den Quantenpunkten kommen kann ^[232,233]. Die geringe Verschiebung und die daraus abzuleitende geringe elektronische Kopplung zwischen den Quantenpunkten ist im vorliegenden Fall auf die vergleichsweise langkettigen und isolierend wirkenden TOPO- und Phosphonsäure-Liganden an der Quantenpunktoberfläche zurückzuführen. Typischerweise beträgt für ein solches Ligandensystem der mittlere Abstand zwischen

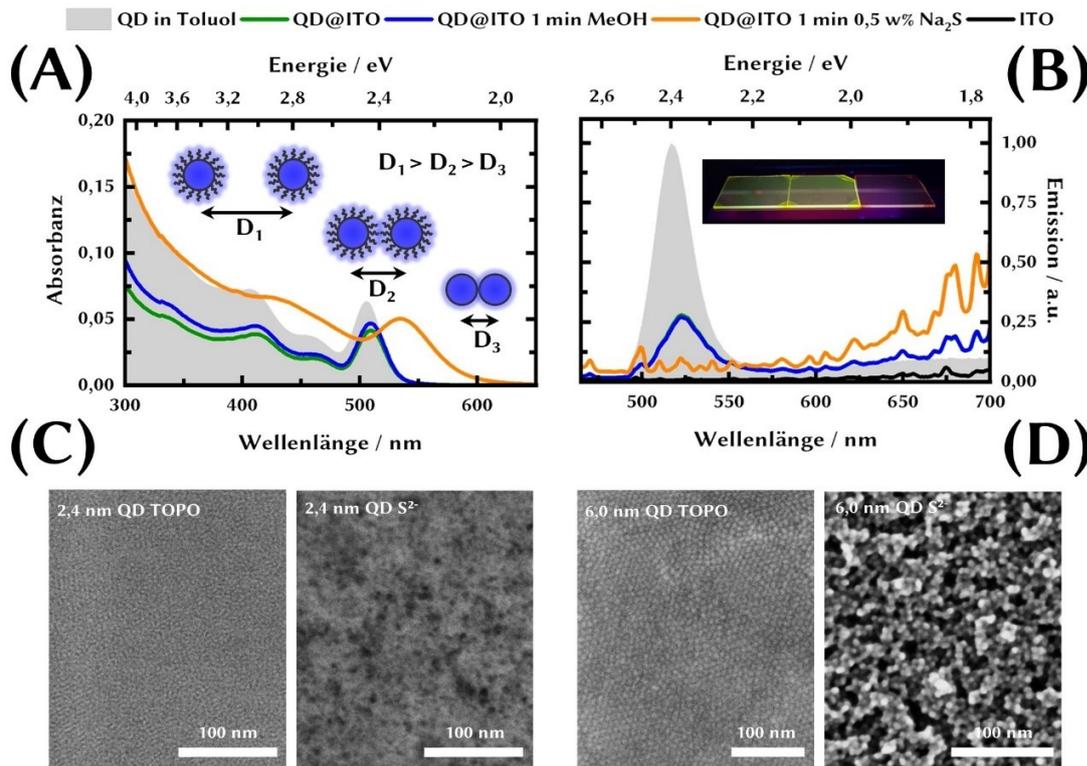


Abbildung 3.24: (A) und (B) zeigt den Vergleich der UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=400$ nm) von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,4 nm in Toluol und auf einem ITO-Substrat sowie nach dem Waschen der Schichten mit MeOH und einer Lösung aus 0,5 w% Na_2S in MeOH. Die schematische Darstellung in A zeigt die unterschiedlichen Abstände zwischen den Quantenpunkten in der Lösung (D_1), in der Schicht (D_2) und in der Schicht nach dem Austausch der Liganden (D_3). Der Einschub in (B) zeigt die hergestellten Schichten unter einer UV-Lampe (von links nach rechts: QD@ITO, QD@ITO 1 min MeOH und QD@ITO 1 min 0,5 w% Na_2S -Lösung). (C) und (D) zeigen REM-Aufnahmen von in dünnen Schichten assemblierten Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,4 und 6,0 nm vor (links) und nach dem Waschen der Schichten mit einer Lösung aus 0,5 w% Na_2S in MeOH für jeweils 1 min (rechts).

den Quantenpunkten in einer Schicht $\sim 1,0$ nm, wodurch die Quantenpunkte in den hergestellten Schichten weitestgehend als individuelle und voneinander isolierte Objekte betrachtet werden können [234].

Der Austausch der TOPO- und Phosphonsäure-Liganden zu S^{2-} -Liganden demonstriert die Änderung der optischen Eigenschaften der Quantenpunktschichten im Fall starker elektronischer Kopplung. Für den Ligandenaustausch wurde eine Schicht aus CdSe Quantenpunkten für 1 min mit einer Lösung aus 0,5 w% Na_2S in MeOH gewaschen. Nach dem Austausch wird ersichtlich, dass sich das erste Absorptionsmaximum von 509 nm zu 534 nm ($\Delta E=140$ meV) verschiebt und gleichzeitig deutlich verbreitert. Die beobachteten Effekte sind dabei auf die Zunahme der elektronischen Kopplung zwi-

schen den Quantenpunkten infolge des durch den Ligandenaustausch induzierten verringerten Abstandes zwischen den Quantenpunkten innerhalb der Schicht zurückzuführen. Wird dahingegen eine Schicht für 1 min in MeOH gewaschen, können keine Veränderungen der optischen Eigenschaften festgestellt werden. Bestätigt wird der durch den Ligandenaustausch verursachte verringerte Abstand zwischen den Quantenpunkten durch die in Abbildung 3.24 C und D dargestellten REM-Aufnahmen für Schichten aus Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,4 und 6,0 nm. Der Ligandenaustausch geht dabei mit einer erheblichen Veränderung der Schichtmorphologie einher. Während vor dem Austausch für die jeweilige Quantenpunktschicht eine vergleichsweise homogene Verteilung der individuellen Quantenpunkte in der Schicht mit der Tendenz zu der Bildung einer Überstruktur beobachtet werden kann, wird nach dem Ligandenaustausch ersichtlich, dass dieser mit der Ausbildung einer porösen Schicht verbunden ist. Demzufolge kommt es infolge des Ligandenaustausches und den dadurch induzierten verringerten Abstand zwischen den Quantenpunkten zu einer Reduktion des Schichtvolumens. Die Verbreiterung des ersten Absorptionsmaximums ist weiterhin am wahrscheinlichsten darauf zurückzuführen, dass sich infolge der Kontraktion der Schicht unterschiedlich große Agglomerate ausbilden (vgl. Abbildung 3.24 D). Die erzeugten Exzitonen sind somit in Abhängigkeit von der Größe des jeweiligen Agglomerates unterschiedlich stark delokalisiert.

Des Weiteren ist die Emission der Schicht nach dem Ligandenaustausch vollständig gelöscht. Die Löschung der Emission ist dabei auf die durch die zunehmende elektronische Kopplung induzierte Delokalisierung des Exzitons zurückzuführen, infolgedessen die Wahrscheinlichkeit steigt, dass Ladungsträger in Defekte transferiert werden. Weiterhin konnte bereits in Abschnitt 3.2 gezeigt werden, dass der Austausch zu S²⁻-Liganden in Lösung aufgrund der Generierung von neuen Defektstellen mit einer erheblichen Reduktion der Quantenausbeute einhergeht.

Da bereits für das ursprüngliche Ligandensystem in Lösung verschiedene Anbindungsstrategien etabliert wurden, wird im vorliegenden Fall ausschließlich die Funktionalisierung von Quantenpunktschichten mit diesem Ligandensystem betrachtet. Für zukünftige Untersuchungen und weitere Entwicklungen könnten jedoch strukturell gekoppelte Quantenpunktschichten aufgrund eines möglicherweise verbesserten Ladungstransportes beispielsweise in Photoelektroden eine wichtige Rolle spielen. Typischerweise wird eine durch den Ligandenaustausch induzierte Volumenreduktion der Schicht und der damit verbundenen Zunahme der Porosität beispielsweise für photovoltaische Anwendung als Nachteil angesehen, da die gebildeten Ladungsträger nicht vollständig zu der jeweiligen Elektrode abgeführt werden können [235]. In einem photokatalytischen Kontext könnten sich jedoch poröse Schichten aufgrund der vergrößerten Oberfläche und der daraus resultierenden erhöhten Wechselwirkung mit dem umge-

benden Medium als vorteilhaft erweisen. Demnach sollten zu der Ermittlung des Potentials von porösen Quantenpunktschichten weitere Untersuchungen erfolgen, indem beispielsweise der Einfluss verschiedener Liganden oder verschiedenen Lösungsmitteln auf die Porosität der Schicht genauer untersucht wird. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit zu den Kopplungsversuchen in Lösung werden im Folgenden ausschließlich die Quantenpunktschichten mit den sich ursprünglich an der Quantenpunktoberfläche befindlichen Liganden mit den Modellsystemen funktionalisiert.

3.9.2 Funktionalisierung von dünnen Quantenpunktschichten mit FeFe-H2asen Modellsystemen

Da für die Modellsysteme **8** und **9DTC** in der vorliegenden Arbeit die höchste Affinität zu der Quantenpunktoberfläche festgestellt werden konnte, kommen auch diese Modellsysteme für die Funktionalisierung der dünnen Quantenpunktschichten zum Einsatz. Dabei wurden die Schichten auf Glassubstrate über das *Spin-Coating*-Verfahren abgeschieden und anschließend in die entsprechende Lösung des jeweiligen Modellsystems (2 mM) getaucht. Da die Quantenpunkte aufgrund des ursprünglichen Ligandensystems (TOPO- und Phosphonsäure-Liganden) nicht in polaren Lösungsmitteln löslich sind, wurden die Modellsysteme in MeOH gelöst, wodurch die Schicht während der Funktionalisierung mit dem Modellsystem nicht von dem Substrat gewaschen wird. Weitere Details zu der Funktionalisierung der Schichten mit den Modellsystemen können dem Abschnitt 2.1.4 entnommen werden.

Die Ergebnisse der Funktionalisierung der Quantenpunktschichten mit dem Modellsystem **8** können der Abbildung 3.25 entnommen werden. Die normalisierten UV/Vis Differenzspektren¹⁶ in Abbildung 3.25 A verdeutlichen, dass längere Funktionalisierungszeiten von bis zu 48 h zu einer höheren Beladung der Quantenpunktschicht mit dem Modellsystem führen. Weitere Veränderungen wie beispielsweise die Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums der Quantenpunkte können in den UV/Vis Absorptionsspektren (vgl. Anhang 8) nicht festgestellt werden, wodurch Veränderungen des Abstandes zwischen den Quantenpunkten infolge der Funktionalisierung auszuschließen sind. Aus den Emissionsspektren in Abbildung 3.25 B wird ersichtlich, dass durch die Funktionalisierung der Schichten mit dem Modellsystem **8** die Emission nahezu vollständig gelöscht wird. Wird dahingegen die Schicht für insgesamt 48 h in MeOH getaucht, wird die Emission weniger stark gelöscht, wodurch sich der Einfluss des Modellsystems auf die Emission der in dünnen Schichten assemblierten Quantenpunkte bestätigt. Dass hierbei auch in Abwesenheit des Modellsystems die teilweise Löschung

¹⁶ Die UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunktschichten wurden nach erfolgter Korrektur des Streuuntergrundes (vgl. Abschnitt 2.2.1) auf das erste Absorptionsmaximum normalisiert. Anschließend wurde das Absorptionsspektrum der Quantenpunkte von den Absorptionsspektren der funktionalisierten Schichten abgezogen.

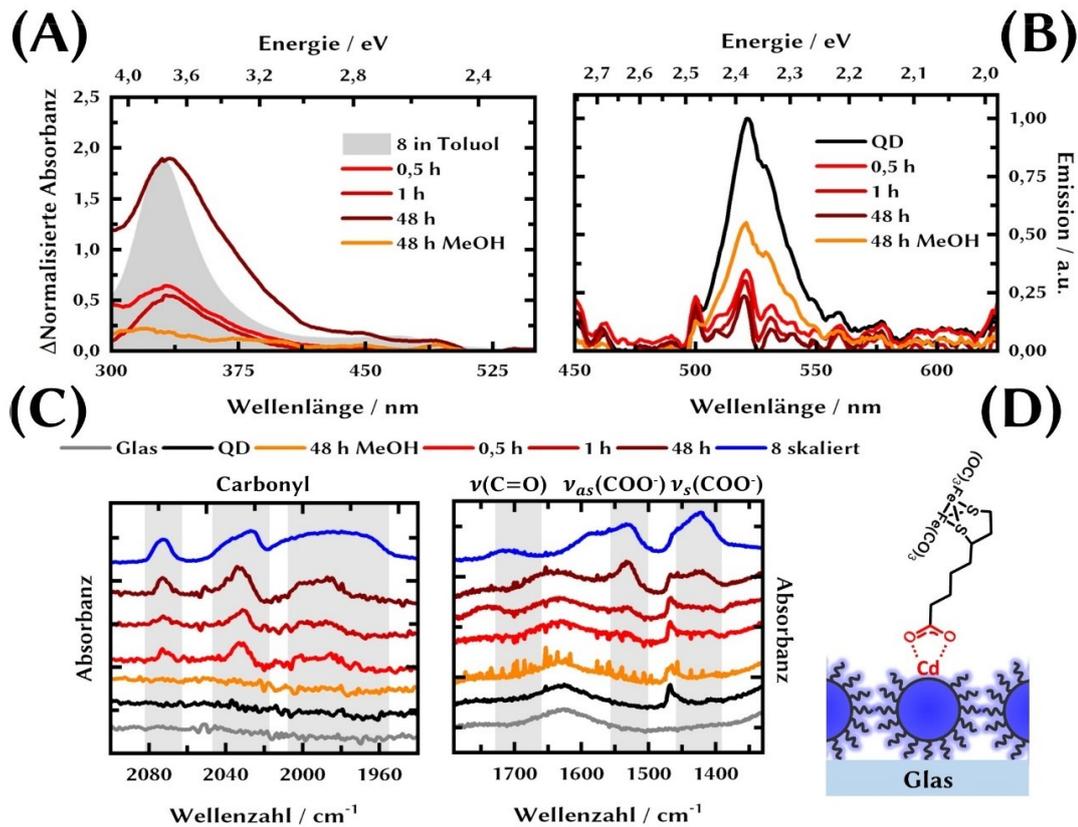


Abbildung 3.25: (A) Normalisierte Differenzspektren, der nach bis zu 48 h mit dem Modellsystem **8** funktionalisierten Quantenpunktschichten. (B) zeigt die korrespondierenden Emissionsspektren der Schichten. (C) können die ATR-FTIR-Spektren der mit dem Modellsystem **8** funktionalisierten Schichten im Vergleich zu verschiedenen Referenzproben entnommen werden. Dabei ist jeweils der typische Bereich der Carbonyl-Liganden und der Carboxylgruppe des Modellsystems dargestellt. (D) Schematische Darstellung der Anbindung der Carboxylatgruppe des Modellsystems über eine zweizählige, chelatisierende Wechselwirkung an eine freie Cadmiumvalenz der Quantenpunktoberfläche.

der Emission beobachtet werden kann, ist darauf zurückzuführen, dass wie bereits in Abschnitt 3.7 beschrieben MeOH einen Teil der Liganden von der Oberfläche verdrängt. Durch den Verlust von Liganden kommt es zur Ausbildung von Fehlstellen an der Quantenpunktoberfläche, zu denen Elektronen oder Löcher transferiert werden können und somit die Wahrscheinlichkeit für die radiative Rekombination der Ladungsträger sinkt.

Nach der Funktionalisierung der Schichten können in den ATR-FTIR-Spektren die für das Modellsystem **8** typischen Banden der CO-Liganden bei 2073, 2034 und 1987 cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 3.25 C). Die jeweiligen Übersichtsspektren können dem Anhang 8 entnommen werden. Die Lage der Banden ist dabei identisch zu der Lage der Banden des in MeOH gelösten und anschließend auf ein CaF_2 -Substrat abgeschiedenen Modellsystems **8** bei der Abwesenheit von Quantenpunkten. Demzufolge scheint der Einfluss auf das katalytische Zentrum durch die Anbindung an die Quantenpunktober-

fläche vergleichsweise gering zu sein. In guter Übereinstimmung mit den normalisierten Differenzspektren in Abbildung 3.25 A nimmt die Intensität der CO-Banden mit zunehmender Funktionalisierungszeit zu. Die Banden der Carboxylgruppe des Modellsystems können im Bereich zwischen 1350 und 1750 cm^{-1} beobachtet werden und geben Aufschluss über die Art der Anbindung der Carboxylgruppe an die Oberfläche der Quantenpunkte. Im Fall des aus einer MeOH-Lösung auf ein CaF_2 -Substrat abgeschiedenen Modellsystems **8**, können insgesamt drei Banden bei 1713 , 1530 und 1422 cm^{-1} beobachtet werden. Auf Basis von verschiedenen Literaturberichten ist die Bande bei 1713 cm^{-1} der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung der protonierten Spezies und die Banden bei 1530 und 1422 cm^{-1} der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{COO}^-)$ Streckschwingung der deprotonierten Spezies zuzuordnen ^[236–238]. Demzufolge liegt das Modellsystem **8** teilweise in der protonierten und deprotonierten Form vor. Nach der Funktionalisierung der Quantenpunktschichten mit dem Modellsystem **8**, wird ersichtlich, dass die Bande der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung der protonierten Form unabhängig von der Funktionalisierungszeit in den Spektren nicht mehr beobachtet werden kann. Demnach ist in Kombination mit den nach der Funktionalisierung ausschließlich in den Spektren vorhandenen asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{COO}^-)$ Streckschwingungen davon auszugehen, dass die Carboxylgruppe des Modellsystems **8** an der Oberfläche der Quantenpunkte vollständig deprotoniert vorliegt. Dieser Umstand deutet somit auf die Anbindung des Modellsystems an die Quantenpunktoberfläche. Des Weiteren kann über den Abstand zwischen der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{COO}^-)$ Streck-schwingung eine Aussage über das Bindungsschema getroffen werden ^[237]. Im vorliegenden Fall beträgt der Abstand zwischen den beiden Banden $\Delta\nu=108\text{ cm}^{-1}$, wodurch die Anbindung der Carboxylatgruppe an eine freie Cadmiumvalenz als zweizählig, chelatisierend aufgefasst werden kann (Abbildung 3.25 C, schematische Darstellung).

Im Unterschied zu dem Modellsystem **8**, bei dem mit einer Zunahme der Funktionalisierungszeit eine zunehmende Beladung der Quantenpunktschicht mit dem Modellsystem festgestellt werden konnte, wird ein gegenläufiger Trend im Fall des *in situ* erzeugten modifizierten Modellsystems **9DTC** beobachtet. Aus den normalisierten Differenzspektren in Abbildung 3.26 A wird ersichtlich, dass bis zu einer Funktionalisierungszeit von 1 h die Beladung mit **9DTC** zunimmt. Nach insgesamt 48 h zeigt sich jedoch dass die Beladung der Quantenpunktschicht mit **9DTC** niedriger ist als nach einer Funktionalisierungszeit von 0,5 h. Unabhängig von der Funktionalisierungszeit wird die Emission der Quantenpunktschichten vollständig gelöscht. Wird im Vergleich dazu eine Schicht aus Quantenpunkten für insgesamt 48 h mit dem Modellsystem **9** ohne die *in situ* Modifikation funktionalisiert, können keine eindeutigen Signaturen des Modellsystems in dem normalisierten Differenzspektrum beobachtet werden. Trotz der Abwesenheit von klaren Signaturen des Modellsystems **9** in den normalisierten Differenzspek-

tren wird auch für diese Probe keine Emission beobachtet. Demzufolge scheint die Löschung der Emission nicht direkt mit der Anwesenheit des Modellsystems **9** an der Quantenpunktoberfläche zusammenzuhängen.

Auf Basis der ATR-FTIR-Spektren¹⁷ in Abbildung 3.26 C wird ersichtlich, dass nach der Funktionalisierung der Quantenpunktschichten mit dem *in situ* modifizierten Modellsystem **9DTC**, in guter Übereinstimmung mit den normalisierten Differenzspektren bis zu einer Funktionalisierungszeit von 1 h die Intensität der CO-Banden zunimmt. Eine Funktionalisierungszeit von bis zu 48 h führt zu keiner weiteren Zunahme der Intensität der CO-Banden, sondern zu einer erneuten Abnahme. Die Lage der Banden

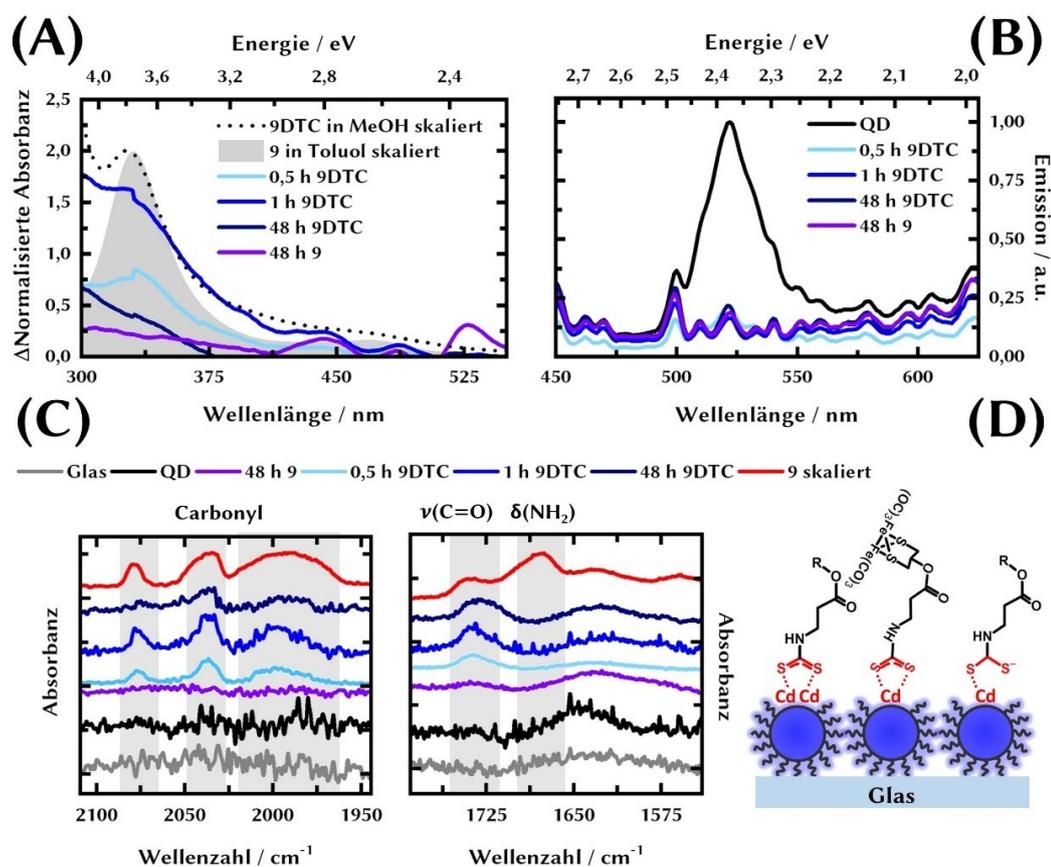


Abbildung 3.26: (A) Normalisierte Differenzspektren der mit dem Modellsystem **9** und **9DTC** funktionalisierten Quantenpunktschichten. (B) zeigt die entsprechenden Emissionsspektren der funktionalisierten Schichten. (C) können die ATR-FTIR-Spektren der funktionalisierten Quantenpunktschichten entnommen werden. Dargestellt ist der Bereich der CO-Banden sowie der Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streck- und $\delta(\text{NH}_2)$ Biegeschwingung der Modellsysteme. Die schematische Darstellung in (D) repräsentiert die möglichen Arten der Anbindung von **9DTC** zu der Quantenpunktoberfläche mit R dem katalytischen Zentrum.

¹⁷ Die Spektren wurden manuell Untergrund korrigiert und anschließend auf die intensivere Bande der beiden CH-Streckschwingungen (2921 cm^{-1}) normalisiert. Es sei angemerkt, dass diese Methode aufgrund des mit der Kopplung des jeweiligen Modellsystems zu der Quantenpunktoberfläche induzierten Austausches der ursprünglichen Liganden fehlerbehaftet ist. Die jeweiligen Übersichtsspektren können dem Anhang 8 entnommen werden.

(2078, 2034 und 1991 cm^{-1}) unterscheidet sich dabei nicht von der Lage der Banden der CO-Liganden des in MeOH gelösten und anschließend auf ein CaF_2 -Substrat abgeschiedenen Modellsystem **9**. Demzufolge scheint die Anbindung des modifizierten Modellsystems, wie auch schon bei dem Modellsystem **8** festgestellt, keine direkte Auswirkung auf das katalytische Zentrum des Modellsystems zu haben. Im Vergleich dazu kann die Abwesenheit der CO-Banden im Fall der mit dem Modellsystem **9** funktionalisierten Schicht am wahrscheinlichsten auf die geringere Stabilität der NH_2 -Gruppe an der Quantenpunktoberfläche zurückgeführt werden, wodurch das Modellsystem bei dem sich an die Funktionalisierung anschließenden Spülprozess von der Oberfläche desorbiert. Dass zuvor eine Adsorption des Modellsystems an die Quantenpunktoberfläche stattgefunden haben muss, ergibt sich zum einen aus der vollständig gelöschten Emission, zum anderen aus dem rotverschobenen und verbreiterten ersten Absorptionsmaximums der in der Schicht assemblierten Quantenpunkte (vgl. Anhang 8). Die Verschiebung und Verbreiterung ist dabei zwar deutlich geringer ausgeprägt, als sie im Fall des Austauschs zu S^{2-} -Liganden (vgl. Abschnitt 3.9.1) beobachtet wurde. Nichtsdestotrotz liefert dieser Umstand einen Hinweis darauf, dass Liganden von der Oberfläche verdrängt werden und sich als Folge dessen der Abstand zwischen den Quantenpunkten innerhalb der Schicht verringert. Durch die Anwesenheit der CO-Banden im Fall der mit dem modifizierten Modellsystem **9DTC** funktionalisierten Schichten wird ersichtlich, dass die Anbindung von **9DTC** gegenüber dem Modellsystem **9** bevorzugt bzw. stabiler ist.

Weitere Banden, welche in den ATR-FTIR-Spektrum des auf CaF_2 aus MeOH abgeschiedenen unmodifizierten Modellsystem **9** bei 1737 und 1675 cm^{-1} zu beobachten sind, sind am wahrscheinlichsten der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung und der $\delta(\text{NH}_2)$ Biegeschwingung des Modellsystems zuzuordnen [239,240]. Insbesondere die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung kann nach der Funktionalisierung der Schichten mit dem modifizierten Modellsystem **9DTC** in den Spektren beobachtet werden. Die Abwesenheit der $\delta(\text{NH}_2)$ Biegeschwingung im Fall der funktionalisierten Quantenpunktschichten ist dabei am wahrscheinlichsten auf die *in situ* Umsetzung der NH_2 -Gruppe zu einer DTC-Gruppe zurückzuführen. Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der DTC-Gruppe können verschiedenen Literaturberichten zufolge in den Wellenzahlbereich zwischen 950 und 1100 cm^{-1} beobachtet werden [190,241,242]. Da im vorliegenden Fall Glas als Substratmaterial verwendet wurde, ist dieser Wellenzahlbereich von intensiven Si-O-Si-Schwingungen im Bereich zwischen 600 und 1250 cm^{-1} überlagert (vgl. Abschnitt 2.2.3). Demzufolge kann keine genaue Aussage über die Art der Anbindung der DTC-Gruppe an die Oberfläche der Quantenpunkte getroffen werden. Mögliche Bindungsarten der DTC-Gruppe zu freien Cadmiumvalenzen können der schematischen Darstellung in Abbildung 3.26 C entnommen werden. Laut Untersuchungen von Tan *et al.* handelt es sich bei der energetisch günstigeren Konfiguration um die zweizählige Variante,

bei der jeweils ein S-Atom der DTC-Gruppe mit zwei benachbarten freien Cadmiumvalenzen in Wechselwirkung tritt (Abbildung 3.26 C links) [241].

Die Ursache für die Abnahme der Intensität der CO-Banden nach einer Funktionalisierungszeit von 48 h ist nicht eindeutig. Eine Möglichkeit ergibt sich jedoch aus der bereits in Abschnitt 3.8.1 beobachteten beginnenden Degradation des Modellsystems, während der *in situ* Umsetzung der NH₂-Gruppe in MeOH. Somit könnte ein Teil der sich in Lösung befindlichen modifizierten Modellsysteme **9DTC** die CO-Liganden von bereits an der Oberfläche der Quantenpunkte angebundene Modellsysteme in einer intermolekularen Substitutionsreaktion verdrängen. Indirekt bestätigt sich diese Überlegung durch die nicht im gleichen Maß abnehmende Intensität der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung bei 1737 cm⁻¹ im Vergleich zu der Intensität der CO-Banden. Weiterhin zeigt sich eine geringe Verschiebung dieser Bande im Vergleich zu einer Funktionalisierungszeit von 0,5 und 1 h von 1737 auf 1729 cm⁻¹. Eine ähnliche Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung konnte auch bei der durch die Bestrahlung induzierten Degradation des Modellsystems **4** festgestellt werden (vgl. Abschnitt 3.8.2). Demzufolge ist die geringere Intensität der CO-Banden nach einer Funktionalisierungszeit von 48 h nicht notwendiger Weise auf die Desorption des Modellsystems von der Oberfläche zurückzuführen, sondern auch auf eine Veränderung des katalytischen Zentrums durch den Verlust der Carbonyl-Liganden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen das die Assemblierung von Quantenpunkten in dünnen Schichten sowie die anschließende Funktionalisierung mit den Modellsystemen **8** und **9DTC** erfolgreich durchgeführt werden kann. Die hergestellten und funktionalisierten Schichten stellen Systeme dar, welche auf die photokatalytische Wasserstoffgenerierung getestet werden können. Erste vorläufige photokatalytische Tests¹⁸ mit den funktionalisierten Quantenpunktschichten lieferten vielversprechende Ergebnisse. Im Vergleich zu den Quantenpunktschichten ohne gekoppeltes Modellsystem wird für die mit dem Modellsystem **8** und **9DTC** funktionalisierten Schichten jeweils eine etwa sechs- bzw. zweimal so hohe Menge an Wasserstoff während der photokatalytischen Reaktion erzeugt. Über die Ursache der unterschiedlichen Menge an generierten Wasserstoff der funktionalisierten Schichten im Vergleich zu den nicht funktionalisierten Schichten kann zum jetzigen Zeitpunkt keine Aussage getroffen werden, da sowohl unterschiedliche Mengen des jeweiligen Modellsystems an der Oberfläche als auch die durch die Kopplungsgruppe beeinflusste Effizienz des Elektronentransferprozesses eine direkte Auswirkung auf die Menge an erzeugten Wasserstoff haben kann. Um die Aktivitäten der Schichten untereinander vergleichen zu können, ist

¹⁸ Durchgeführt von Stefan Benndorf (AG Weigand, Institut für anorganische und analytische Chemie, FSU Jena). Dabei wurden die Quantenpunktschichten in einem Wasser/MeOH-Gemisch (1:3) getaucht und für insgesamt 19 h mit einer 420 nm LED (18 $\mu\text{W mm}^{-2}$) bestrahlt. Als SED wurde Ascorbinsäure eingesetzt.

es somit erforderlich, dass jeweilige Modellsystem auf der Schicht zu quantifizieren. Aufgrund dessen beschäftigen sich aktuelle Untersuchungen mit der Quantifizierung der Menge an Quantenpunkten und des jeweiligen Modellsystems auf der Schicht über ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). Weiterhin erfolgen Untersuchungen auf Basis von fs-TA-Spektroskopie, um die Effizienz des Elektronentransferprozesses von den Quantenpunkten zu dem katalytischen Zentrum in Abhängigkeit von der Kopplungsgruppe genauer zu untersuchen.

4 Zusammenfassung

Halbleitende Nanostrukturen, deren physische Dimensionen kleiner als der Exziton-Bohr Radius sind, weisen besondere durch die Größe und Morphologie einstellbare optische und elektronische Eigenschaften auf und stellen somit als Lichtsammelinheiten wichtige Modellsysteme in Anlehnung an das natürliche Vorbild der Photosynthese für die lichtgetriebene Wasserspaltung dar. Die oft in diesen Zusammenhang eingesetzten kostenintensiven Cokatalysatormaterialien wie Pt gilt es dabei durch reichlich in der Erdkruste vorhandenen Materialien zu ersetzen, um kostengünstige Systeme für die lichtgetriebene Protonenreduktion bereitzustellen. Bei einem solchen Cokatalysator handelt es sich um Modellsysteme des katalytischen Zentrums von in der Natur vorkommenden Enzymen wie die FeFe-H₂asen. Jedoch fehlt es bislang an grundlegenden systematisch Studien zu dem Einfluss der Kopplungsgruppe auf die Wechselwirkung solcher Modellsysteme mit halbleitenden Nanostrukturen wie CdSe Quantenpunkte. Diese sind jedoch nötig, um den Elektronentransferprozess zu optimieren und somit die Effizienz von zukünftigen, kostengünstigen und vollständig artifiziellen Systemen zu steigern.

Die vorliegende Arbeit unterteilte sich in insgesamt vier Schwerpunkte und beschäftigte sich mit der Entwicklung und Evaluierung von Strategien zur Kopplung von FeFe-H₂asen Modellsystemen zu der Oberfläche von CdSe Quantenpunkten. Der erste Schwerpunkt behandelte die Evaluierung und Etablierung von Modellen zur Beschreibung der Wechselwirkung eines einfachen Modellsystems ohne Kopplungsgruppe mit CdSe Quantenpunkten. Der zweite Teil nutzte die zuvor gewonnen Erkenntnisse und erarbeiteten Modelle, um die Wechselwirkung und Affinität von Modellsystemen mit verschiedenen Kopplungsgruppen zu der Quantenpunktoberfläche zu beurteilen. Im dritten Schwerpunkt wurde die Möglichkeit untersucht, die Affinität der Modellsysteme zur Quantenpunktoberfläche durch *in situ* Modifikationen der Kopplungsgruppe zu erhöhen. Der letzte Schwerpunkt befasste sich mit der Funktionalisierung von dünnen Quantenpunktschichten mit den Modellsystemen sowie die Möglichkeit, diese Schichten in der photokatalytischen Protonenreduktion einzusetzen.

Die Wechselwirkung der Modellsysteme mit den Quantenpunkten sowie die Anbindung der Modellsysteme an die Oberfläche wurde auf Grundlage von stationären Messmethoden wie die Absorptions-, Emissions- und ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Weiterhin kamen zeitaufgelöste Methoden wie die zeitaufgelöste Emissions- und die fs-TA-Spektroskopie zur Verfolgung von Ladungstransferprozessen zum Einsatz.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Art der Wechselwirkung eines der einfachsten Modellsysteme ohne Kopplungsgruppe mit CdSe Quantenpunkten untersucht. Bei diesem Modellsystem handelte es sich um das bereits seit den 1980er-Jahren bekannte, jedoch bislang nicht im Zusammenhang mit halbleitenden Nanostrukturen

eingesetzte $\text{Fe}_2(\text{pdt})(\text{CO})_6$ (Modellsystem 2). Da dieses einfache Modellsystem in der Lage ist, mit den Quantenpunkten in Wechselwirkung zu treten, konnte durch die Löschung der Quantenpunktemission bei der Anwesenheit des Modellsystems bestätigt werden. Ein RET-Prozess als mögliche Ursache für die Löschung der Emission wurde aufgrund des geringen Überlapp des Absorptionsspektrums des Modellsystems und des Emissionsspektrums der Quantenpunkte ausgeschlossen. Die Unabhängigkeit der Emissionslebensdauer der Quantenpunkte in der Anwesenheit verschiedener Mengen des Modellsystems bestätigt einen statischen Löschmechanismus und dass der zugrunde liegende Prozess auf einer Zeitskala <1 ns stattfindet.

Um das von einem klassischen, linearen Stern-Volmer Verhalten bei höheren Konzentrationen des Modellsystems positiv abweichende Löschverhalten aufzuklären, wurden insgesamt drei verschiedene Modelle zu der Beschreibung des beobachteten Verhaltens getestet. Das Perrin-Modell, das ausgehend von einem durch die Dimensionen des Modellsystems und der Quantenpunkte beschriebenen aktiven Volumens nur die unmittelbare Nähe des Modellsystems zu den Quantenpunkten voraussetzt, führte zu einem aktiven Volumen größer als der theoretische minimale Abstand zwischen dem Modellsystem und den Quantenpunkten. Auf Basis dieses Modells stellte sich jedoch heraus, dass die positive Abweichung des Löschverhaltens erst ab einer mittleren Anzahl des Modellsystems in dem aktiven Volumen von größer eins auftritt. Durch ein modifiziertes Stern-Volmer Modell, welches die Wechselwirkung von mehr als nur ein Modellsystem mit den Quantenpunkten berücksichtigt, konnte anschließend gezeigt werden, dass die beobachtete Löschung der Emission durch die Assoziation von mindestens drei Modellsystemen pro Quantenpunkt verursacht wird. Mögliche Assoziationsstellen für das Modellsystem wurden durch den Vergleich des Löschverhaltens von Quantenpunkten mit unterschiedlichem Durchmesser auf Defektstellen in der Ligandenhülle zurückgeführt. Die Beschreibung des Emissionslöschverhaltens auf Grundlage einer Langmuir-Adsorptionsisotherme, welche die Adsorption des Modellsystems in Form einer Monolage von nicht miteinander wechselwirkenden Spezies beschreibt, führte zu einem hohen Bedeckungsgrad mit dem Modellsystem bei gleichzeitiger geringer Affinität zu der Quantenpunktoberfläche. Aufgrund der fehlenden Kopplungsgruppe des Modellsystems wurde der hohe Bedeckungsgrad auf die Adsorption über Defektstellen in der Ligandenhülle sowie auf die zusätzlich stattfindende Einlagerung des Modellsystems in die Ligandenhülle der Quantenpunkte zurückgeführt.

Erstmalig an diesem Halbleiter-Molekül-Hybrid durchgeführte Messungen auf Basis von fs-TA-Spektroskopie bestätigten, dass es sich bei dem zugrunde liegenden Löschprozess der Emission um einen Elektronentransferprozess von relaxierten Leitungsbandzuständen zu dem Modellsystem auf einer Zeitskala von <1 ns handelt. Weiterhin liefern diese Experimente Hinweise auf einen noch vor der Relaxation des Elektrons zu dem Leitungsbandminimum stattfindenden heißen Elektronentransferprozess. Der auf

verschiedenen Zeitskalen ablaufende schnelle Elektronentransferprozess wurde mit Berücksichtigung der Ergebnisse der Emissionslöschexperimente auf die unspezifische Wechselwirkung des Modellsystems mit der Quantenpunktoberfläche zurückgeführt. Die Dynamik der in Oberflächendefekte gefangenen Löcher, zeigte das unter den gegebenen Bedingungen eines unpolaren und inerten Lösungsmittels sowie der Abwesenheit eines SED ein schneller Rücktransfer des Elektrons und Rekombination stattfindet. Die Untersuchungen verdeutlichen somit, dass unter den hier gewählten Bedingungen auch ohne potenzielle Kopplungsgruppe des Modellsystems eine statische Wechselwirkung möglich ist. Aufgrund des unmittelbaren Kontaktes zwischen dem Modellsystem und den Quantenpunkten konnten erstmalig für diese Art von Halbleiter-Molekül-Hybrid schnelle Elektronentransferprozesse auf einer Zeitskala <1 ns beobachtet werden.

Anschließend wurden im zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf Grundlage der bereits etablierten Modelle das Emissionslöschverhalten der Quantenpunkte in der Anwesenheit von Modellsystemen mit verschiedenen Kopplungsgruppen evaluiert. Für das Modellsystem **4** mit einer Dithiolan-Gruppe als potenzielle Kopplungsgruppe konnte das Löschverhalten analog zu dem Verhalten des Modellsystems **2** beschrieben werden und deutet somit auf eine geringe Affinität zu der Quantenpunktoberfläche sowie auf die Wechselwirkung mit den Quantenpunkten über Defektstellen in der Ligandenhülle und mit der Ligandenhülle selbst hin. Die Modellsysteme **8** und **9** mit einer Carboxyl- und einer aliphatischen NH_2 -Gruppe zeigten eine hohe Affinität zu der Quantenpunktoberfläche. Das jeweilige Emissionslöschverhalten konnte vollständig über eine Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden, wodurch der Adsorptionsprozess an die Quantenpunktoberfläche hauptsächlich durch die Adsorption über Defektstellen in der Ligandenhülle oder durch den aktiven Austausch der Liganden charakterisiert ist. Dabei spielt die für das Modellsystem **2** und **4** beobachtete unspezifische Wechselwirkung mit der Ligandenhülle eine untergeordnete Rolle. Die moderate Affinität des Modellsystems **6** mit zwei Anilin-Einheiten als potenzielle Kopplungsgruppe wurde aufgrund des langsameren Adsorptionsprozesses auf die im Vergleich zu der aliphatischen NH_2 -Gruppe des Modellsystems **9** sterisch anspruchsvolleren Anilin-Einheiten zurückgeführt.

Die Stabilität der gebildeten Halbleiter-Molekül-Hybride wurde durch wiederholte Reinigungszyklen in Kombination mit der sich anschließenden spektroskopischen Charakterisierung auf Basis von Absorptions-, Emissions- und ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Neigung zur Desorption der Modellsysteme mit der zuvor durch das Emissionslöschverhalten ermittelten Affinität der Modellsysteme zu der Quantenpunktoberfläche korreliert. Demzufolge werden die stabilsten Halbleiter-Molekül-Hybride von den Modellsystemen **8** und **9** mit den hier eingesetzten Quantenpunkten gebildet. Weiterhin konnte für die Modellsysteme **6** bis **9**

aufgezeigt werden, dass diese Modellsysteme während der Adsorption an die Quantenpunktoberfläche höchstwahrscheinlich einen Teil des ursprünglichen Ligandensystems von der Oberfläche der Quantenpunkte verdrängen und somit durch die Desorption Defektstellen an der Oberfläche erzeugen.

Der sich anschließende dritte Schwerpunkt greift die sich zuvor offenbarte Problematik der Desorption der Modellsysteme auf und beschäftigte sich mit zwei Methoden der *in situ* Modifikation der Kopplungsgruppe des Modellsystems **4**, **6** und **9**, um die Affinität und damit die Stabilität der gebildeten Halbleiter-Molekül-Hybride zu erhöhen. Durch die erste chemische Methode konnte auf Basis der UV/Vis Absorptionsspektroskopie die erfolgreiche Umsetzung der NH₂-Gruppe des Modellsystems **9** in der Anwesenheit von CS₂ und ET₃N zu einer DTC-Gruppe beobachtet werden. Das *in situ* gebildete Modellsystem **9DTC** weist zu der Quantenpunktoberfläche eine höhere Affinität auf als das Modellsystem **9**, was sich durch die höhere Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem **9DTC** nach einem Reinigungszyklus bestätigte. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass infolge der hohen Affinität des Modellsystems **9DTC** eine kritische Menge des ursprünglichen Ligandensystems von der Oberfläche verdrängt wird, wodurch die Quantenpunkte nach einem Reinigungszyklus nicht mehr vollständig redispersiert werden konnten.

Die Umsetzung der NH₂-Gruppen des Modellsystems **6** in der Anwesenheit von CS₂ und ET₃N konnte nicht beobachtet werden und ist höchstwahrscheinlich auf den geringeren nukleophilen Charakter von aromatischen NH₂-Gruppen im Vergleich zu aliphatischen NH₂-Gruppen zurückzuführen. Eine alternative, bereits für die erfolgreiche Umsetzung von Anilin zu PDTC angewendete Methode führte zu der durch Absorptionsspektroskopie bestätigten Degradation des katalytischen Zentrums des Modellsystems **6**.

Bei der zweiten Methode handelte es sich um die photochemische Aktivierung der Dithiolan-Gruppe des Modellsystems **4**. Die Bestrahlung des Modellsystems **4** führt zu dem durch ATR-FTIR-Spektroskopie nachgewiesenen sukzessiven Verlust der CO-Liganden und damit zu der Degradation des Modellsystems. Ein identisches Verhalten konnte auch für das Modellsystem **2** ohne photoaktivierbare Kopplungsgruppe beobachtet werden. Demzufolge sind photochemisch induzierte Kopplungsmethoden für diese Klasse von molekularen Cokatalysatoren ungeeignet.

Der letzte Schwerpunkt zeigte eine Möglichkeit auf die hergestellten Halbleiter-Molekül-Hybride auch ohne den Austausch des ursprünglichen Ligandensystems für die photokatalytische Protonenreduktion einzusetzen. Die hierbei über ein Spin-Coating-Verfahren hergestellten dünnen Schichten aus CdSe Quantenpunkte wurden erfolgreich mit den sich durch eine hohe Affinität zu der Quantenpunktoberfläche auszeichnenden Modellsysteme **8** und **9DTC** funktionalisiert. Dabei konnte durch Absorptions-, Emissions- und ATR-FTIR-Spektroskopie gezeigt werden, dass längere Funktionalisierungszeiten mit dem Modellsystem **8** zu einer höheren Beladung der Quantenpunkte mit dem

Modellsystem führen. Die Anbindung der Carboxylat-Gruppe des Modellsystems **8** zu einer freien Cadmiumvalenz an der Oberfläche kann auf Basis von ATR-FTIR-Spektroskopie als zweizählig, chelatisierend beschrieben werden. Im Unterschied zu dem Modellsystem **8** führen längere Funktionalisierungszeiten mit dem *in situ* erzeugten Modellsystem **9DTC** zu einer geringeren Beladung der Quantenpunkte mit dem Modellsystem. Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig, jedoch lieferten Untersuchungen auf Basis von ATR-FTIR-Spektroskopie Hinweise auf einen durch die Reaktionsbedingungen verursachten Verlust der Carbonyl-Liganden des Modellsystems. Im Vergleich zu nicht funktionalisierten Quantenpunktschichten konnte für die mit dem Modellsystem **8** und **9DTC** funktionalisierten Schichten in ersten vorläufigen Untersuchungen eine sechs- bzw. zweimal so hohe Menge an H_2 während der photokatalytischen Reaktion erzeugt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden Modelle aufgezeigt, mit denen die Art der Wechselwirkung von FeFe- H_2 ase Modellsystemen mit CdSe Quantenpunkten auf Basis von Emissionslöschexperimenten beschrieben werden kann. Weiterhin wurden Methoden bereitgestellt, die Affinität von FeFe- H_2 ase Modellsystemen zu der Quantenpunktoberfläche mit verschiedenen Kopplungsgruppen zu evaluieren und zu erhöhen. Hierbei bilden insbesondere Modellsysteme mit Carboxyl- und Dithiocarbamat-Gruppen die stabilsten Halbleiter-Molekül-Hybride mit den verwendeten CdSe Quantenpunkten aus. Der erstmalig nachgewiesene schnelle Elektronentransferprozess von heißen und relaxierten Leitungsbandzuständen der CdSe Quantenpunkte zu einem sich in der Nähe zu der Oberfläche befindlichen FeFe- H_2 ase Modellsystem ohne Kopplungsgruppe zeigt, dass große Potenzial dieser Hybride für die photokatalytische Protonenreduktion. Gleichzeitig wird durch den schnellen Rücktransfer und Rekombination der Elektronen mit in Defektstellen gefangenen Löchern ersichtlich, dass der Elektron- und Lochtransferprozess aufeinander abgestimmt werden müssen. Hierbei gilt es in weiteren Untersuchungen insbesondere den Einfluss der Kopplungsgruppe auf den Elektronentransferprozess zu evaluieren. Die vorgestellte Möglichkeit, dünne Schichten aus CdSe Quantenpunkten mit dem ursprünglichen Ligandensystem zusätzlich mit Modellsystemen zu funktionalisieren und in photokatalytischen Experimenten erfolgreich einzusetzen, verdeutlicht das solche Systeme auch für die heterogene photokatalytische Protonenreduktion eingesetzt werden können. Demzufolge bilden die in dieser Arbeit vorgestellten Erkenntnisse die Grundlage für die Entwicklung von stabilen Halbleiter-Molekül-Hybridmaterialien und deren zukünftigen Einsatz in vollständig artifiziellen und kostengünstigen Systemen für die photokatalytische Wasserspaltung.

5 Literaturverzeichnis

- [1] John F. Geisz, Ryan M. France, Kevin L. Schulte, Myles A. Steiner, Andrew G. Norman, Harvey L. Guthrey, Matthew R. Young, Tao Song, Thomas Moriarty, *Nat Energy* **2020**, *5*, 326.
- [2] L. M. Fraas, in *Low-cost solar electric power* (Ed.: L. M. Fraas), Springer. Cham **2014**, p. 1.
- [3] W. Lubitz, M. Chrysina, N. Cox, *Photosynthesis research* **2019**, *142*, 105.
- [4] J. Z. Zhang, E. Reisner, *Nat Rev Chem* **2020**, *4*, 6.
- [5] Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi, D. Kong, R. Abe, J. Tang, *Chemical reviews* **2018**, *118*, 5201.
- [6] M. A. Rosen, S. Koochi-Fayegh, *Energ. Ecol. Environ.* **2016**, *1*, 10.
- [7] F. Johnsson, J. Kjärstad, J. Rootzén, *Climate Policy* **2019**, *19*, 258.
- [8] N. Muradov, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 14058.
- [9] S. Chen, T. Takata, K. Domen, *Nat Rev Mater* **2017**, *2*.
- [10] J. Barber, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 185.
- [11] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 6503.
- [12] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 7520.
- [13] T. Hisatomi, K. Takanabe, K. Domen, *Catalysis Letters* **2014**, *145*, 95.
- [14] F. E. Osterloh, *Chemical Society reviews* **2013**, *42*, 2294.
- [15] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [16] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8286.
- [17] J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Y. Inoue, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4150.
- [18] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7851.
- [19] G. Zhang, Z.-A. Lan, L. Lin, S. Lin, X. Wang, *Chemical science* **2016**, *7*, 3062.
- [20] A. J. Bard, *Journal of Photochemistry* **1979**, *10*, 59.
- [21] R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chemical Physics Letters* **2001**, *344*, 339.
- [22] H. Kato, Y. Sasaki, N. Shirakura, A. Kudo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12327.

- [23] A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11054.
- [24] M. G. Kibria, F. A. Chowdhury, S. Zhao, B. AlOtaibi, M. L. Trudeau, H. Guo, Z. Mi, *Nature communications* **2015**, *6*, 6797.
- [25] Z. Zhang, J. T. Yates, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 5520.
- [26] A. M. Smith, S. Nie, *Accounts of chemical research* **2010**, *43*, 190.
- [27] X.-B. Li, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Nat Rev Chem* **2018**, *2*, 160.
- [28] M. A. Holmes, T. K. Townsend, F. E. Osterloh, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*, 371.
- [29] L. Carbone, C. Nobile, M. de Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudara, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942.
- [30] A. C. Berends, C. de Mello Donega, *The journal of physical chemistry letters* **2017**, *8*, 4077.
- [31] E. A. Weiss, *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 1005.
- [32] M. S. Kodaimati, K. P. McClelland, C. He, S. Lian, Y. Jiang, Z. Zhang, E. A. Weiss, *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 3659.
- [33] K. Wu, T. Lian, *Chemical Society reviews* **2016**, *45*, 3781.
- [34] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2951.
- [35] J. Schneider, D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3479.
- [36] R. Burke, K. L. Bren, T. D. Krauss, *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *154*, 30901.
- [37] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 1900.
- [38] Y. Nakibli, L. Amirav, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4524.
- [39] Y. Xu, R. Chen, Z. Li, A. Li, H. Han, C. Li, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9*, 23230.
- [40] K. A. Brown, S. Dayal, X. Ai, G. Rumbles, P. W. King, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9672.
- [41] L. Amirav, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1051.
- [42] P. Kalisman, Y. Nakibli, L. Amirav, *Nano letters* **2016**, *16*, 1776.

- [43] T. Simon, N. Bouchonville, M. J. Berr, A. Vaneski, A. Adrović, D. Volbers, R. Wyrwich, M. Döblinger, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. K. Stolarczyk, J. Feldmann, *Nature materials* **2014**, *13*, 1013.
- [44] C. M. Wolff, P. D. Frischmann, M. Schulze, B. J. Bohn, R. Wein, P. Livadas, M. T. Carlson, F. Jäckel, J. Feldmann, F. Würthner, J. K. Stolarczyk, *Nat Energy* **2018**, *3*, 862.
- [45] H. Krassen, S. Stripp, G. von Abendroth, K. Ataka, T. Happe, J. Heberle, *Journal of Biotechnology* **2009**, *142*, 3.
- [46] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 4081.
- [47] F. Wittkamp, M. Senger, S. T. Stripp, U.-P. Apfel, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2018**, *54*, 5934.
- [48] D. Schilter, J. M. Camara, M. T. Huynh, S. Hammes-Schiffer, T. B. Rauchfuss, *Chemical reviews* **2016**, *116*, 8693.
- [49] C. Sommer, A. Adamska-Venkatesh, K. Pawlak, J. A. Birrell, O. Rüdiger, E. J. Reijerse, W. Lubitz, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 1440.
- [50] K. A. Brown, M. B. Wilker, M. Boehm, G. Dukovic, P. W. King, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5627.
- [51] M. B. Wilker, K. E. Shinopoulos, K. A. Brown, D. W. Mulder, P. W. King, G. Dukovic, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4316.
- [52] B. Chica, C.-H. Wu, Y. Liu, M. W. W. Adams, T. Lian, R. B. Dyer, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2245.
- [53] F. Zhao, Q. Li, K. Han, T. Lian, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 17136.
- [54] B. L. Greene, G. E. Vansuch, B. C. Chica, M. W. W. Adams, R. B. Dyer, *Accounts of chemical research* **2017**, *50*, 2718.
- [55] W. Yang, G. E. Vansuch, Y. Liu, T. Jin, Q. Liu, A. Ge, M. L. K. Sanchez, D. K Haja, M. W. W. Adams, R. B. Dyer, T. Lian, *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12*, 35614.
- [56] J. K. Utterback, J. L. Ruzicka, H. R. Keller, L. M. Pellows, G. Dukovic, *Annual review of physical chemistry* **2020**, *71*, 335.
- [57] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C. E. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13.
- [58] J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science (New York, N.Y.)* **1998**, *282*, 1853.

- [59] A. Le Cloirec, S. C. Davies, D. J. Evans, D. L. Hughes, C. J. Pickett, S. P. Best, S. Borg, *Chem. Commun.* **1999**.
- [60] M. Schmidt, S. M. Contakes, T. B. Rauchfuss, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 9736.
- [61] E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **1999**, *38*, 3178.
- [62] A. Winter, L. Zsolnai, G. Hüttner, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1982**, *37*, 1430.
- [63] S. Kozuch, J. M. L. Martin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2787.
- [64] M. Melchionna, P. Fornasiero, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5493.
- [65] F. Wang, W.-G. Wang, X.-J. Wang, H.-Y. Wang, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, *50*, 3193.
- [66] J.-X. Jian, C. Ye, X.-Z. Wang, M. Wen, Z.-J. Li, X.-B. Li, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2083.
- [67] W.-J. Liang, F. Wang, M. Wen, J.-X. Jian, X.-Z. Wang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2015**, *21*, 3187.
- [68] F. Wang, W.-J. Liang, J.-X. Jian, C.-B. Li, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52*, 8134.
- [69] M. Wen, X.-B. Li, J.-X. Jian, X.-Z. Wang, H.-L. Wu, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Scientific reports* **2016**, *6*, 29851.
- [70] M. Wen, H.-L. Wu, J.-X. Jian, X.-Z. Wang, X.-B. Li, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 260.
- [71] T. Nann, S. K. Ibrahim, P.-M. Woi, S. Xu, J. Ziegler, C. J. Pickett, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 1574.
- [72] C.-B. Li, Z.-J. Li, S. Yu, G.-X. Wang, F. Wang, Q.-Y. Meng, B. Chen, K. Feng, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2597.
- [73] F. Wen, X. Wang, L. Huang, G. Ma, J. Yang, C. Li, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 849.
- [74] X.-W. Song, H.-M. Wen, C.-B. Ma, M.-Q. Hu, H. Chen, H.-H. Cui, C.-N. Chen, *Appl. Organometal. Chem.* **2014**, *28*, 267.
- [75] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847.
- [76] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706.
- [77] P. Reiss, M. Carrière, C. Lincheneau, L. Vaure, S. Tamang, *Chemical reviews* **2016**, *116*, 10731.

- [78] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2011**, *7*, 2685.
- [79] C. de Mello Donegá, *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 1512.
- [80] Y. Pu, F. Cai, D. Wang, J.-X. Wang, J.-F. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 1790.
- [81] Z. A. Peng, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 183.
- [82] L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 333.
- [83] X. Zhong, S. Liu, Z. Zhang, L. Li, Z. Wei, W. Knoll, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2790.
- [84] G.-W. Huang, C.-Y. Chen, K.-C. Wu, M. O. Ahmed, P.-T. Chou, *Journal of Crystal Growth* **2004**, *265*, 250.
- [85] T. Nann, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**.
- [86] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, D. V. Talapin, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10612.
- [87] S. Yu, X.-B. Fan, X. Wang, J. Li, Q. Zhang, A. Xia, S. Wei, L.-Z. Wu, Y. Zhou, G. R. Patzke, *Nature communications* **2018**, *9*, 4009.
- [88] N. A. Kotov, F. C. Meldrum, C. Wu, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2735.
- [89] X. Ji, C. Wang, J. Xu, J. Zheng, K. M. Gattás-Asfura, R. M. Leblanc, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, *21*, 5377.
- [90] M. A. Islam, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3823.
- [91] A. W.M. Lee, W. H. Chan, C. M.L. Chiu, K. T. Tang, *Analytica Chimica Acta* **1989**, *218*, 157.
- [92] Y. Zhang, A. M. Schnoes, A. R. Clapp, *ACS applied materials & interfaces* **2010**, *2*, 3384.
- [93] H. Zhu, D. M. Coleman, C. J. Dehen, I. M. Geisler, D. Zemlyanov, J. Chmielewski, G. J. Simpson, A. Wei, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 8660.
- [94] A. D. La Croix, A. O'Hara, K. R. Reid, N. J. Orfield, S. T. Pantelides, S. J. Rosenthal, J. E. Macdonald, *Nano letters* **2017**, *17*, 909.
- [95] S. E. Braslavsky, *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 293.
- [96] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854.
- [97] D. Geißler, C. Würth, C. Wolter, H. Weller, U. Resch-Genger, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2017**, *19*, 12509.
- [98] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, NY **2010**.

- [99] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D. V. Talapin, *Nature materials* **2016**, *15*, 141.
- [100] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2012**.
- [101] L. Porrès, A. Holland, L.-O. Pålsson, A. P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, *Journal of fluorescence* **2006**, *16*, 267.
- [102] U. Resch-Genger, K. Rurack, *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 2005.
- [103] Albert M. Brouwer, *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 2213.
- [104] M. Kubista, R. Sjöback, S. Eriksson, B. Albinsson, *Analyst* **1994**, *119*, 417.
- [105] J. Mooney, P. Kambhampati, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3316.
- [106] A. Fadini, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, *30*, 653.
- [107] G. Ramer, B. Lendl, in *Encyclopedia of analytical chemistry* (Ed.: R. A. Meyers), John Wiley & Sons. Hoboken **2006**-.
- [108] A. J. Pierik, M. Hulstein, W. R. Hagen, S. P. Albracht, *European journal of biochemistry* **1998**, *258*, 572.
- [109] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy 1: Basic Principles*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. **2014**.
- [110] W. R. Taylor, *J Earth Syst Sci* **1990**, *99*, 99.
- [111] FluorTools, *DecayFit-Fluorescence Decay Analysis Software 1.4* **2014**.
- [112] R. Berera, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, *Photosynthesis research* **2009**, *101*, 105.
- [113] C. Ruckebusch, M. Sliwa, P. Pernot, A. de Juan, R. Tauler, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13*, 1.
- [114] C. Rullière (Ed.), *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. **1998**.
- [115] V. I. Klimov, D. W. McBranch, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4028.
- [116] V. I. Klimov, *Annual review of physical chemistry* **2007**, *58*, 635.
- [117] Klimov, Hunsche, Kurz, *Physical review. B, Condensed matter* **1994**, *50*, 8110.
- [118] V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6112.
- [119] S. L. Sewall, R. R. Cooney, K. E. H. Anderson, E. A. Dias, P. Kambhampati, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*.
- [120] K. J. Schnitzenbaumer, T. Labrador, G. Dukovic, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13314.

- [121] J. Huang, Z. Huang, S. Jin, T. Lian, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19734.
- [122] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *phys. stat. sol. (b)* **1966**, *15*, 627.
- [123] K. E. Knowles, E. A. McArthur, E. A. Weiss, *ACS nano* **2011**, *5*, 2026.
- [124] S. J. Lim, L. Ma, A. Schleife, A. M. Smith, *Coordination chemistry reviews* **2016**, *320-321*, 216.
- [125] B. C. Fitzmorris, J. K. Cooper, J. Edberg, S. Gul, J. Guo, J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25065.
- [126] J. A. Kloepfer, S. E. Bradforth, J. L. Nadeau, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9996.
- [127] A. Pal, S. Srivastava, R. Gupta, S. Sapra, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2013**, *15*, 15888.
- [128] S. F. Wuister, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17393.
- [129] Y. Ye, X. Wang, S. Ye, Y. Xu, Z. Feng, C. Li, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17112.
- [130] K. Zheng, K. Židek, M. Abdellah, W. Zhang, P. Chábera, N. Lemngren, A. Yartsev, T. Pullerits, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18462.
- [131] M. Abdellah, S. Zhang, M. Wang, L. Hammarström, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2576.
- [132] M. M. Krause, L. Jethi, T. G. Mack, P. Kambhampati, *The journal of physical chemistry letters* **2015**, *6*, 4292.
- [133] M. M. Krause, J. Mooney, P. Kambhampati, *ACS nano* **2013**, *7*, 5922.
- [134] C. Bullen, P. Mulvaney, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22*, 3007.
- [135] S. N. Sharma, Z. S. Pillai, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10088.
- [136] R. Li, J. Lee, B. Yang, D. N. Horspool, M. Aindow, F. Papadimitrakopoulos, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2524.
- [137] H. H.-Y. Wei, C. M. Evans, B. D. Swartz, A. J. Neukirch, J. Young, O. V. Prezhdo, T. D. Krauss, *Nano letters* **2012**, *12*, 4465.
- [138] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, J. S. Owen, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 18536.
- [139] J. Jasieniak, M. Califano, S. E. Watkins, *ACS nano* **2011**, *5*, 5888.
- [140] R. Kositzki, S. Mebs, N. Schuth, N. Leidel, L. Schwartz, M. Karnahl, F. Wittkamp, D. Daunke, A. Grohmann, U.-P. Apfel, F. Gloaguen, S. Ott, M. Haumann, *Dalton transactions (Cambridge, England 2003)* **2017**, *46*, 12544.

- [141] J. Liu, W. Yang, Y. Li, L. Fan, Y. Li, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2014**, *16*, 4778.
- [142] G. Grimaldi, M. J. van den Brom, I. Du Fossé, R. W. Crisp, N. Kirkwood, S. Gudjonsdottir, J. J. Geuchies, S. Kinge, L. D. A. Siebbeles, A. J. Houtepen, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 29599.
- [143] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zhao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman, V. Bulović, *ACS nano* **2014**, *8*, 5863.
- [144] H. Kunkely, A. Vogler, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *568*, 291.
- [145] I. Silaghi-Dumitrescu, T. E. Bitterwolf, R. B. King, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5342.
- [146] J. L. Bingaman, C. L. Kohnhorst, G. A. van Meter, B. A. McElroy, E. A. Rakowski, B. W. Caplins, T. A. Gutowski, C. J. Stromberg, C. E. Webster, E. J. Heilweil, *The journal of physical chemistry. A* **2012**, *116*, 7261.
- [147] A. Boulesbaa, Z. Huang, D. Wu, T. Lian, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 962.
- [148] S. Sadhu, K. K. Haldar, A. Patra, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3891.
- [149] A. R. Clapp, I. L. Medintz, J. M. Mauro, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, H. Mattoussi, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 301.
- [150] P. T. Snee, C. M. Tyrakowski, L. E. Page, A. Isovich, A. M. Jawaid, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19578.
- [151] C. Xia, W. Wang, L. Du, F. T. Rabouw, D. van den J. Heuvel, H. C. Gerritsen, H. Mattoussi, C. de Mello Donega, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 1717.
- [152] A. L. Rogach, T. A. Klar, J. M. Lupton, A. Meijerink, J. Feldmann, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1208.
- [153] N. Hildebrandt, C. M. Spillmann, W. R. Algar, T. Pons, M. H. Stewart, E. Oh, K. Susumu, S. A. Díaz, J. B. Delehanty, I. L. Medintz, *Chemical reviews* **2017**, *117*, 536.
- [154] J. B. Hoffman, H. Choi, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18453.
- [155] M. H. Stewart, A. L. Huston, A. M. Scott, E. Oh, W. R. Algar, J. R. Deschamps, K. Susumu, V. Jain, D. E. Prasuhn, J. Blanco-Canosa, P. E. Dawson, I. L. Medintz, *ACS nano* **2013**, *7*, 9489.
- [156] I. L. Medintz, A. R. Clapp, H. Mattoussi, E. R. Goldman, B. Fisher, J. M. Mauro, *Nature materials* **2003**, *2*, 630.
- [157] X. Ji, W. Wang, H. Mattoussi, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2015**, *17*, 10108.

- [158] M. B. Wilker, J. K. Utterback, S. Greene, K. A. Brown, D. W. Mulder, P. W. King, G. Dukovic, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 741.
- [159] P. Dutta, R. Beaulac, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1076.
- [160] K. E. Knowles, M. Malicki, E. A. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 12470.
- [161] M. A.R.B. Castanho, M. J.E. Prieto, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1998**, *1373*, 1.
- [162] D. J. Weinberg, C. He, E. A. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2319.
- [163] F. J. V. Santos, C. A. Nieto de Castro, J. H. Dymond, N. K. Dalaouti, M. J. As-sael, A. Nagashima, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2006**, *35*, 1.
- [164] A. Hassinen, I. Moreels, C. de Mello Donegá, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2577.
- [165] B. Zeng, G. Palui, C. Zhang, N. Zhan, W. Wang, X. Ji, B. Chen, H. Mattoussi, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 225.
- [166] K. E. Knowles, M. Tagliazucchi, M. Malicki, N. K. Swenson, E. A. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15849.
- [167] F. Perrin, *CR Acad. Sci*, 1924.
- [168] A. Thomas, K. Sandeep, S. M. Somasundaran, K. G. Thomas, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2368.
- [169] C. Tansakul, E. Lilie, E. D. Walter, F. Rivera, A. Wolcott, J. Z. Zhang, G. L. Mil-lhauser, R. Braslau, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7793.
- [170] W. Chen, X. Wang, X. Tu, D. Pei, Y. Zhao, X. Guo, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2008**, *4*, 759.
- [171] M. T. Frederick, J. L. Achtyl, K. E. Knowles, E. A. Weiss, F. M. Geiger, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 7476.
- [172] A. J. Morris-Cohen, M. Malicki, M. D. Peterson, J. W. J. Slavin, E. A. Weiss, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1155.
- [173] M. D. Donakowski, J. M. Godbe, R. Sknepnek, K. E. Knowles, M. La Olvera de Cruz, E. A. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22526.
- [174] R. Koole, P. Schapotschnikow, C. d. M. Donegá, T. J. H. Vlugt, A. Meijerink, *ACS nano* **2008**, *2*, 1703.
- [175] A. J. Morris-Cohen, M. T. Frederick, L. C. Cass, E. A. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10146.

- [176] A. M. Munro, I. Jen-La Plante, M. S. Ng, D. S. Ginger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6220.
- [177] M. Malicki, K. E. Knowles, E. A. Weiss, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2013**, *49*, 4400.
- [178] C. He, D. J. Weinberg, A. B. Nepomnyashchii, S. Lian, E. A. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8847.
- [179] A. J. Morris-Cohen, V. Vasilenko, V. A. Amin, M. G. Reuter, E. A. Weiss, *ACS nano* **2012**, *6*, 557.
- [180] J. S. Kirk, P. W. Bohn, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5920.
- [181] H.-W. Tseng, M. B. Wilker, N. H. Damrauer, G. Dukovic, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3383.
- [182] Sahoo, *Inorganic chemistry*, Prentice-Hall Of India Pv, [Place of publication not identified] **2012**.
- [183] H. Swenson, N. P. Stadie, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2019**, *35*, 5409.
- [184] V. Maurel, M. Laferrière, P. Billone, R. Godin, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16353.
- [185] M. Cheng, M. Wang, S. Zhang, F. Liu, Y. Yang, B. Wan, L. Sun, *Faraday discussions* **2017**, *198*, 197.
- [186] H. Zhu, Y. Yang, T. Lian, *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 1270.
- [187] H.-Y. Wang, W.-G. Wang, G. Si, F. Wang, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 9766.
- [188] Y. Na, J. Pan, M. Wang, L. Sun, *Inorganic chemistry* **2007**, *46*, 3813.
- [189] S. J. Borg, T. Behrsing, S. P. Best, M. Razavet, X. Liu, C. J. Pickett, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 16988.
- [190] M. S. Azzaro, M. C. Babin, S. K. Stauffer, G. Henkelman, S. T. Roberts, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 28224.
- [191] S. Rawalekar, S. Kaniyankandy, S. Verma, H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1460.
- [192] J. I. Saari, E. A. Dias, D. Reifsnnyder, M. M. Krause, B. R. Walsh, C. B. Murray, P. Kambhampati, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 4412.
- [193] S. C. Boehme, T. A. Walvis, I. Infante, F. C. Grozema, D. Vanmaekelbergh, L. D. A. Siebbeles, A. J. Houtepen, *ACS nano* **2014**, *8*, 7067.

- [194] N. Mondal, A. Samanta, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 650.
- [195] T. Okuhata, T. Katayama, N. Tamai **2019**.
- [196] Gianluca Grimaldi, Ryan W. Crisp, Stephanie ten Brinck, Felipe Zapata, Michiko van Ouwendorp, Nicolas Renaud, Nicholas Kirkwood, Wiel H. Evers, Sachin Kinge, Ivan Infante, Laurens D. A. Siebbeles, Arjan J. Houtepen, *Nat Commun*, *9*, 1.
- [197] A. J. Harvie, C. T. Smith, R. Ahumada-Lazo, L. J. C. Jeuken, M. Califano, R. S. Bon, S. J. O. Hardman, D. J. Binks, K. Critchley, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 10173.
- [198] S. Lian, M. S. Kodaimati, D. S. Dolzhenkov, R. Calzada, E. A. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 8931.
- [199] S. Lian, M. S. Kodaimati, E. A. Weiss, *ACS nano* **2018**, *12*, 568.
- [200] R. D. Harris, S. Bettis Homan, M. Kodaimati, C. He, A. B. Nepomnyashchii, N. K. Swenson, S. Lian, R. Calzada, E. A. Weiss, *Chemical reviews* **2016**, *116*, 12865.
- [201] D. Jasrasaria, J. P. Philbin, C. Yan, D. Weinberg, A. P. Alivisatos, E. Rabani **2020**.
- [202] H. Zhu, N. Song, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 4250.
- [203] I. Yildiz, E. Deniz, B. McCaughan, S. F. Cruickshank, J. F. Callan, F. M. Raymo, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 11503.
- [204] Kimihiro Susumu, Bing C Mei, Hedi Mattoussi, *Nat Protoc* **2009**, *4*, 424.
- [205] H. T. Uyeda, I. L. Medintz, J. K. Jaiswal, S. M. Simon, H. Mattoussi, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3870.
- [206] F. Aldeek, D. Hawkins, V. Palomo, M. Safi, G. Palui, P. E. Dawson, I. Alabugin, H. Mattoussi, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 2704.
- [207] W. Chen, S. Li, X. Li, C. Zhang, X. Hu, F. Zhu, G. Shen, F. Feng, *Chemical science* **2019**, *10*, 2179.
- [208] W. Chen, X. Cai, L. Ji, X. Li, X. Wang, X. Zhang, Y. Gao, F. Feng, *Photosynthesis research* **2019**, *142*, 169.
- [209] J. Huang, D. Stockwell, Z. Huang, D. L. Mohler, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5632.
- [210] A. J. Morris-Cohen, M. D. Peterson, M. T. Frederick, J. M. Kamm, E. A. Weiss, *The journal of physical chemistry letters* **2012**, *3*, 2840.

- [211] I. Chambrier, C. Banerjee, S. Remiro-Buenamañana, Y. Chao, A. N. Cambridge, M. Bochmann, *Inorganic chemistry* **2015**, *54*, 7368.
- [212] M. Sykora, M. A. Petruska, J. Alstrum-Acevedo, I. Bezel, T. J. Meyer, V. I. Klimov, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9984.
- [213] B. W. Caplins, J. P. Lomont, S. C. Nguyen, C. B. Harris, *The journal of physical chemistry. A* **2014**, *118*, 11529.
- [214] A. J. Morris-Cohen, M. D. Donakowski, K. E. Knowles, E. A. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 897.
- [215] A. Hassinen, I. Moreels, K. de Nolf, P. F. Smet, J. C. Martins, Z. Hens, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20705.
- [216] B. Shakeri, R. W. Meulenberg, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31*, 13433.
- [217] F. Dubois, B. Mahler, B. Dubertret, E. Doris, C. Mioskowski, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 482.
- [218] Y. Li, B. Shen, L. Liu, H. Xu, X. Zhong, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *410*, 144.
- [219] G. Zotti, B. Vercelli, A. Berlin, T. Virgili, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25689.
- [220] S. Jin, M. Tagliazucchi, H.-J. Son, R. D. Harris, K. O. Aruda, D. J. Weinberg, A. B. Nepomnyashchii, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. A. Weiss, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 5195.
- [221] Anthony W. DeMartino, Maykon Lima Souza, Peter C. Ford, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7186.
- [222] M. T. Frederick, E. A. Weiss, *ACS nano* **2010**, *4*, 3195.
- [223] M. Drozd, M. Pietrzak, D. Kalinowska, I. Grabowska-Jadach, E. Malinowska, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *509*, 656.
- [224] E. Humeres, N. A. Debacher, J. D. Franco, B. S. Lee, A. Martendal, *The Journal of organic chemistry* **2002**, *67*, 3662.
- [225] R. E. Galian, J. C. Scaiano, *Photochemical & photobiological sciences Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **2009**, *8*, 70.
- [226] G. Palui, T. Avellini, N. Zhan, F. Pan, D. Gray, I. Alabugin, H. Mattoussi, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16370.
- [227] G. Bucher, C. Lu, W. Sander, *Chemphyschem a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2005**, *6*, 2607.

- [228] A. R. Ridley, A. I. Stewart, K. Adamczyk, H. N. Ghosh, B. Kerkeni, Z. X. Guo, E. T. J. Nibbering, C. J. Pickett, N. T. Hunt, *Inorganic chemistry* **2008**, *47*, 7453.
- [229] A. I. Stewart, J. A. Wright, G. M. Greetham, S. Kaziannis, S. Santabarbara, M. Towrie, A. W. Parker, C. J. Pickett, N. T. Hunt, *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 9563.
- [230] A. G. Young, D. P. Green, A. J. McQuillan, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 12923.
- [231] L. J. Antila, P. Ghamgosar, S. Maji, H. Tian, S. Ott, L. Hammarström, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1106.
- [232] E. Talgorn, R. D. Abellon, P. J. Kooyman, J. Piris, T. J. Savenije, A. Goossens, A. J. Houtepen, L. D. A. Siebbeles, *ACS nano* **2010**, *4*, 1723.
- [233] H. Zhang, B. Hu, L. Sun, R. Hovden, F. W. Wise, D. A. Muller, R. D. Robinson, *Nano letters* **2011**, *11*, 5356.
- [234] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [235] T. J. Huang, X. Yin, C. Tang, G. Qi, H. Gong, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17788.
- [236] A. Y. Kuposov, T. Cardolaccia, V. Albert, E. Badaeva, S. Kilina, T. J. Meyer, S. Tretiak, M. Sykora, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, *27*, 8377.
- [237] E. R. Kennehan, K. T. Munson, G. S. Doucette, A. R. Marshall, M. C. Beard, J. B. Asbury, *The journal of physical chemistry letters* **2020**, *11*, 2291.
- [238] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, V. P. Dravid, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 383.
- [239] J. K. Cooper, A. M. Franco, S. Gul, C. Corrado, J. Z. Zhang, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, *27*, 8486.
- [240] O. Chen, Y. Yang, T. Wang, H. Wu, C. Niu, J. Yang, Y. C. Cao, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17504.
- [241] Y. Tan, S. Jin, R. J. Hamers, *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5*, 12975.
- [242] A. W. Wills, M. S. Kang, A. Khare, W. L. Gladfelter, D. J. Norris, *ACS nano* **2010**, *4*, 4523.

Anhänge

Anhang 1

Die Bestimmung der Bandlückenenergie der CdSe Quantenpunkte erfolgt auf Basis von Gl. 38. Mit α dem Absorptionskoeffizient, ν der Frequenz, h der Planck-Konstante, E_g der Bandlückenenergie und $n = 1/2$ für direkte Halbleiter.

$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad \text{Gl. 38}$$

Der Absorptionskoeffizient ist dabei durch $\alpha = A/d$ definiert. Mit A der Absorbanz und d der Pfadlänge der Küvette (im vorliegenden Fall 1 cm). Durch die Auftragung von $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Energie $h\nu$, kann durch die Anpassung einer linearen Funktion des linearen Bereichs der Kurve die Bandlücke als Schnittpunkt dieser Funktion mit der x-Achse bestimmt werden.

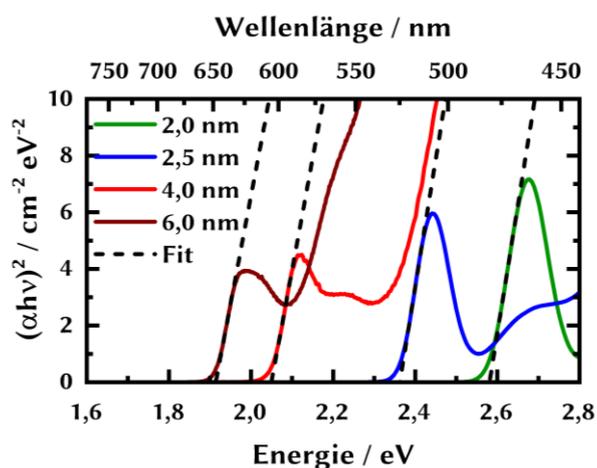


Abbildung A 1: Absorptionsspektren von CdSe Quantenpunkten mit verschiedenen Durchmessern. Die Anpassung des linearen Bereichs der Spektren erfolgte auf Basis von Gl. 38.

Tabelle A 1: Zusammenfassung der in Abbildung 3.2 dargestellten Ergebnisse der Entfaltung der Emissionsspektren in eine Summe aus drei Gaußfunktionen. Angegeben ist die Position des Maximums der Gaußfunktion, das FWHM (*full width half maximum*) der Funktion und die sich durch den Vergleich der Flächen unter den Funktionen ergebende relative Beitrag zur Gesamtemission.

Durchmesser / nm	Gauß	Position / eV	FWHM / eV	Relativer Beitrag
2,0	1	2,58 ($\pm 4 \times 10^{-4}$)	0,13 ($\pm 15 \times 10^{-4}$)	0,21 ($\pm 59 \times 10^{-4}$)
	2	2,50 ($\pm 63 \times 10^{-4}$)	0,25 ($\pm 59 \times 10^{-4}$)	0,11 ($\pm 7 \times 10^{-4}$)
	3	1,80 ($\pm 8 \times 10^{-4}$)	0,66 ($\pm 29 \times 10^{-4}$)	0,68 ($\pm 23 \times 10^{-4}$)
2,5	1	2,39 ($\pm 1,8 \times 10^{-4}$)	0,10 ($\pm 6 \times 10^{-4}$)	0,43 ($\pm 68 \times 10^{-4}$)
	2	2,35 ($\pm 19 \times 10^{-4}$)	0,19 ($\pm 24 \times 10^{-4}$)	0,19 ($\pm 69 \times 10^{-4}$)
	3	1,65 ($\pm 33 \times 10^{-4}$)	0,72 ($\pm 80 \times 10^{-4}$)	0,38 ($\pm 42 \times 10^{-4}$)

Anhang 2

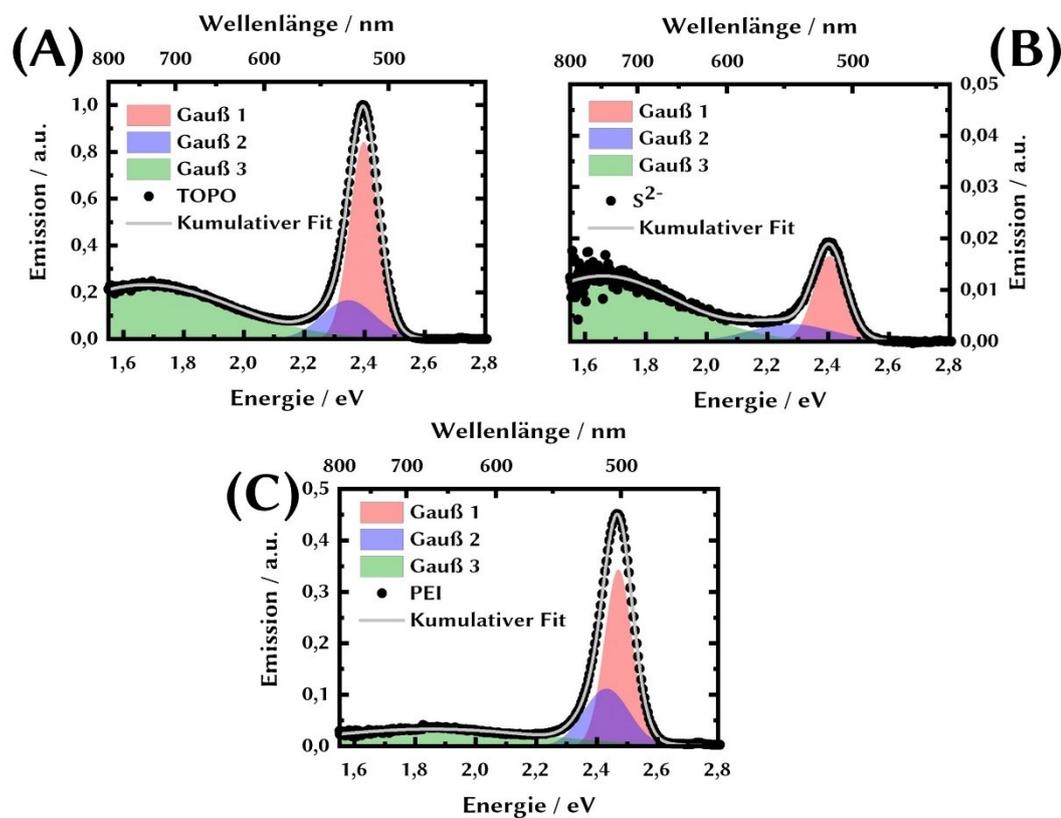


Abbildung A 2: (A), (B) und (C) zeigen die Emissionsspektren von Quantenpunkten ($D=2,5$ nm) mit TOPO-, S²⁻- und PEI-Liganden. Die Anpassung der Emissionsspektren erfolgte durch die Entfaltung der Spektren in eine Summe aus Gaußfunktionen. Die Ergebnisse der Anpassung können Tabelle A 2 entnommen werden.

Tabelle A 2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Entfaltung der Emissionsspektren in eine Summe aus drei Gaußfunktionen. Angegeben ist die Position des Maximums der Gaußfunktion, das FWHM der Funktion und die sich durch den Vergleich der Flächen unter den Funktionen ergebende relative Beitrag zur Gesamtemission.

Ligand	Gauß	Position / eV	FWHM / eV	Relativer Beitrag
TOPO	1	2,40 ($\pm 1,6 \times 10^{-4}$)	0,11 ($\pm 5,1 \times 10^{-4}$)	0,33 ($\pm 40 \times 10^{-4}$)
	2	2,35 ($\pm 22 \times 10^{-4}$)	0,21 ($\pm 24 \times 10^{-4}$)	0,12 ($\pm 38 \times 10^{-4}$)
	3	1,68 ($\pm 17 \times 10^{-4}$)	0,68 ($\pm 46 \times 10^{-4}$)	0,55 ($\pm 35 \times 10^{-4}$)
MPA	1	2,42 ($\pm 94 \times 10^{-4}$)	0,13 ($\pm 21 \times 10^{-3}$)	0,10 ($\pm 74 \times 10^{-3}$)
	2	2,32 ($\pm 141 \times 10^{-3}$)	0,19 ($\pm 143 \times 10^{-3}$)	0,05 ($\pm 87 \times 10^{-3}$)
	3	1,60 ($\pm 90 \times 10^{-4}$)	0,64 ($\pm 17 \times 10^{-3}$)	0,85 ($\pm 27 \times 10^{-3}$)
S ²⁻	1	2,40 ($\pm 15 \times 10^{-4}$)	0,12 ($\pm 53 \times 10^{-4}$)	0,19 ($\pm 15 \times 10^{-3}$)
	2	2,28 ($\pm 29 \times 10^{-3}$)	0,32 ($\pm 43 \times 10^{-3}$)	0,10 ($\pm 20 \times 10^{-3}$)
	3	1,66 ($\pm 83 \times 10^{-4}$)	0,60 ($\pm 30 \times 10^{-3}$)	0,71 ($\pm 33 \times 10^{-3}$)
PEI	1	2,47 ($\pm 2,9 \times 10^{-4}$)	0,11 ($\pm 8,8 \times 10^{-4}$)	0,43 ($\pm 11 \times 10^{-3}$)
	2	2,43 ($\pm 22 \times 10^{-4}$)	0,18 ($\pm 23 \times 10^{-4}$)	0,23 ($\pm 12 \times 10^{-3}$)
	3	1,85 ($\pm 38 \times 10^{-4}$)	0,87 ($\pm 16 \times 10^{-4}$)	0,34 ($\pm 51 \times 10^{-4}$)

Anhang 3

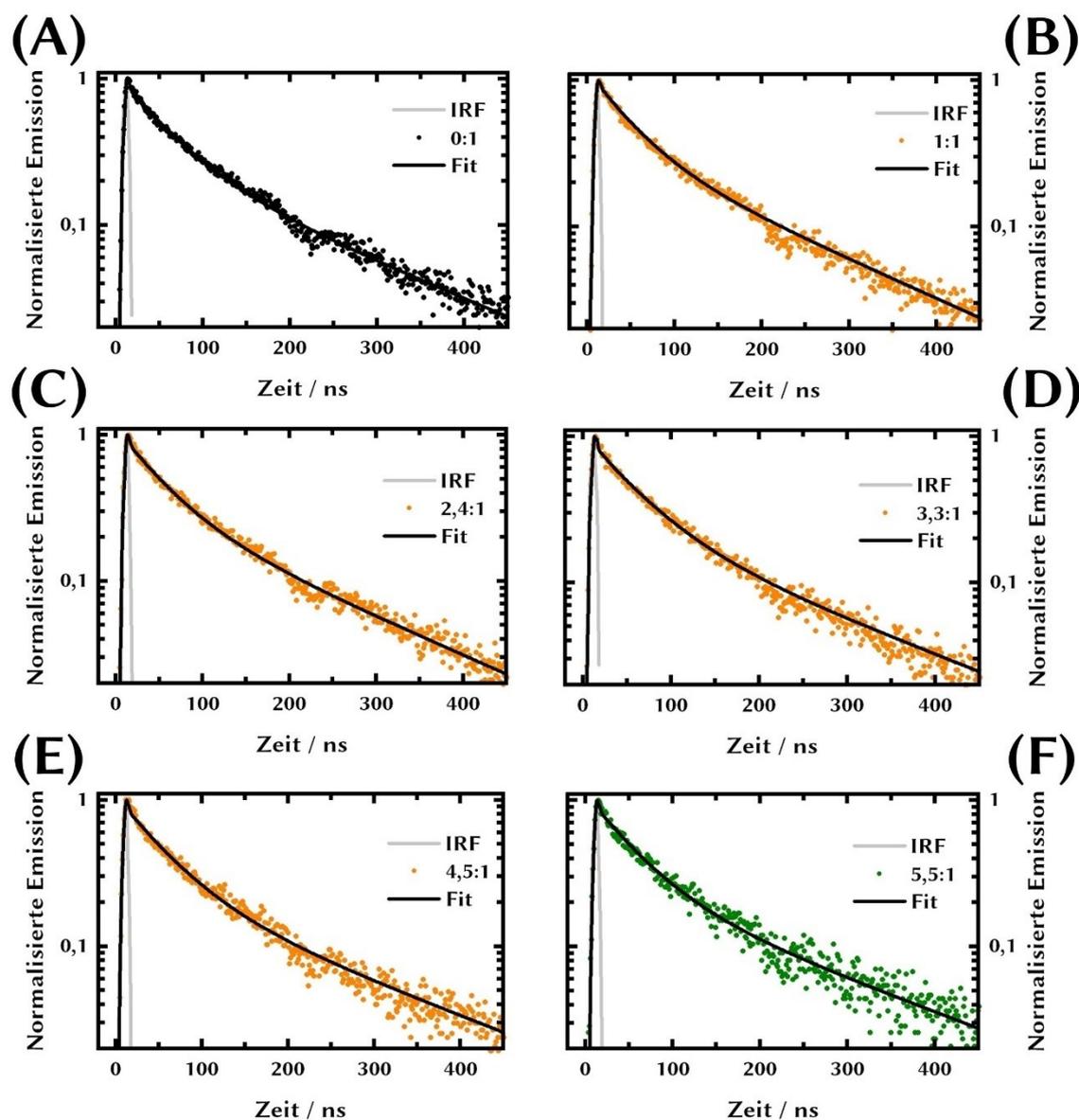


Abbildung A 3: (A) bis (F) zeigt die Kinetiken der Bandkantenemission von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm, bei der Anwesenheit verschiedener Mengen des Modellsystems 2. Die Anpassung erfolgte mit einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen. Die aus der Anpassung extrahierten Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 sowie der gewichtete Mittelwert können den Haupttext Abschnitt 3.4.1 entnommen werden.

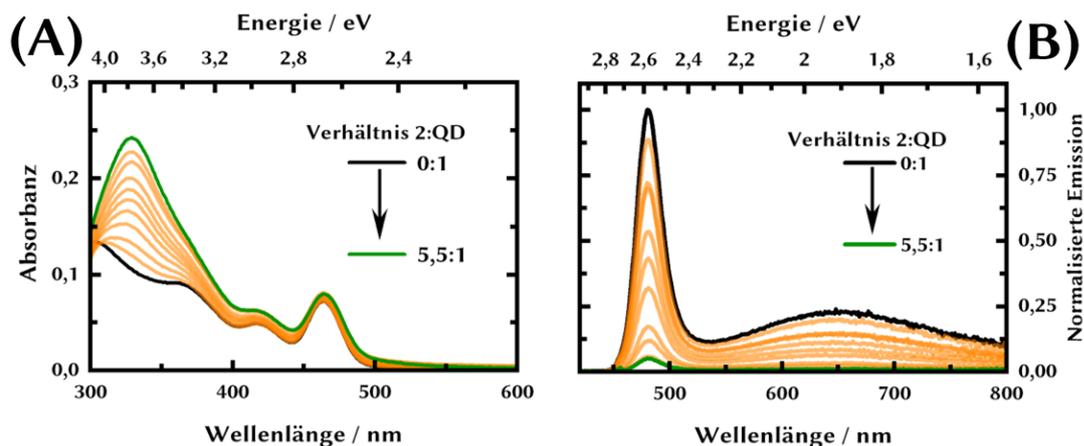


Abbildung A 4: Entwicklung des Absorptions- (A) und Emissionsspektrums (B) von Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,0 nm bei der sukzessiven Zugabe des Modellsystems **2**. Die Daten wurden für die Erstellung der Stern-Volmer Diagramme in Abschnitt 3.4.2 verwendet.

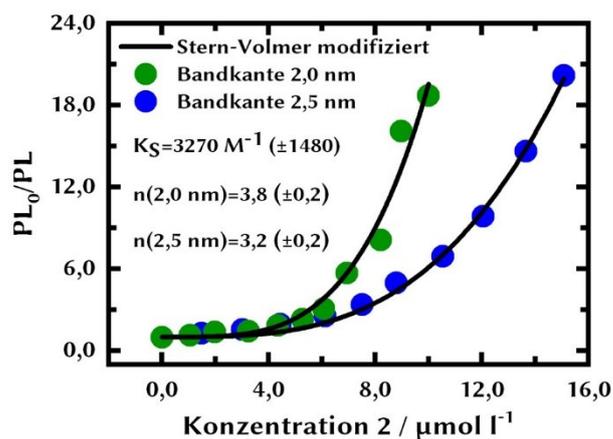


Abbildung A 5: Ergebnisse der globalen Anpassung des Lösungsverhaltens mit einem modifizierten Stern-Volmer Modell (vgl. Abschnitt 3.4.2). Die Assoziationskonstante wurde über die beiden Datensätze geteilt, während der Parameter n einen frei und unabhängig variierbaren Parameter für die individuellen Quantenpunkte darstellt.

Anhang 4

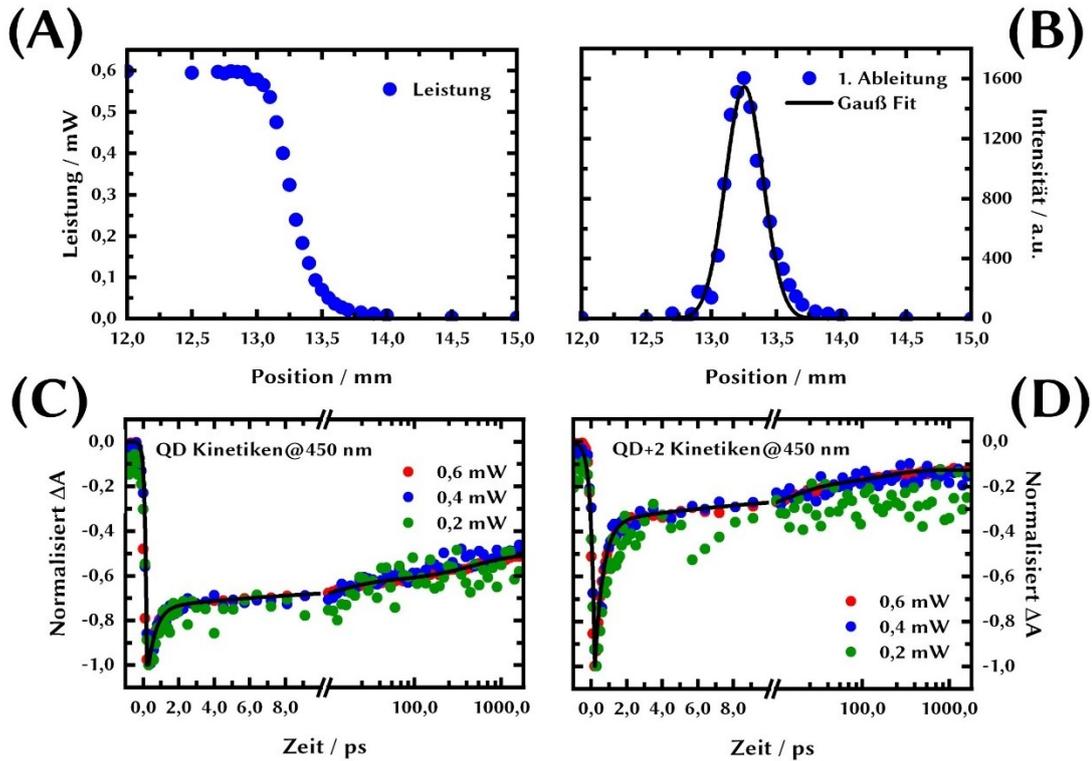


Abbildung A 6: (A) Leistung des Pump-Strahls in Abhängigkeit von der Rasierklingenposition. (B) Profil des Pump-Strahls (1. Ableitung der Leistung in Abhängigkeit von der Rasierklingenposition) mit einem FWHM von 341 μm . (C) und (D) zeigen die Kinetiken des GSB-Signals bei 450 nm in Abhängigkeit von der Pump-Leistung jeweils bei der Ab- und Anwesenheit des Modellsystems 2.

Zur Abschätzung der mittleren Anzahl pro Pump-Puls und Quantenpunkt erzeugten Exzitonen N ist es erforderlich, den Strahldurchmesser des Pump-Pulses (390 nm) zu bestimmen. Dazu wird eine Rasierklinge an der Probenposition schrittweise in den Pump-Strahl bewegt und an jedem Punkt die Leistung erfasst (Abbildung A 6 A). Durch die Bildung der 1. Ableitung und Anpassung der Kurve auf Basis einer Gaußfunktion kann das FWHM bzw. der Durchmesser des Pump-Strahls ermittelt werden (Abbildung A 6 B). Im vorliegenden Fall ergibt sich ein Durchmesser von 341 μm . Mithilfe des Durchmessers des Pump-Strahls und der gemessenen Leistung kann der Photonenfluss I_0 auf die Probe pro Puls berechnet werden (Repetitionsrate entspricht 500 Hz). Der Photonenfluss berechnet sich zu $\sim 2,7 \times 10^{15}$ Photonen cm^{-2} pro Puls. N kann anschließend über Gl. 39 berechnet werden ^[123].

$$N = \frac{1000I_0}{N_A l c} (1 - e^{(-\ln 10)\epsilon l c}) \quad \text{Gl. 39}$$

Dabei steht N_A für die Avogadro-Konstante, l für die Pfadlänge der Küvette (0,1 cm), c für die Konzentration der Quantenpunkte ($52,2 \mu\text{mol l}^{-1}$) und ε für den Extinktionskoeffizienten an der Anregungswellenlänge ($23\,946 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Für den vorliegenden Fall beträgt die mittlere Anzahl pro Pump-Puls und Quantenpunkt erzeugten Exzitonen $N \approx 0,2$.

Als zusätzlicher Beweis dafür, dass die TA-Experimente in einem Regime geringer Anregungsdichte durchgeführt wurden und demzufolge Mehrfachanregungen ausgeschlossen werden können, wurden die Experimente mit den identischen Proben bei verschiedenen Pump-Leistungen durchgeführt. Wie gut in der Abbildung A 6 C und D kann kein Unterschied zwischen den normalisierten Kinetiken festgestellt werden.

Tabelle A 3: Die Tabelle, fast die aus der Anpassung des GSB-Signals bei der Anwesenheit des Modellsystems **2** ermittelten Parameter zusammen, wenn alle Parameter während der Anpassungsroutine frei gelassen werden.

	τ_{rise} / ps	τ_{HET} / ps A_{HET}	τ_1 / ps A_1	τ_2 / ps A_2	τ_3 / ps A_3	τ_4 / ps $A_{\tau > 1800 \text{ ps}}$
		<0,2	$0,5 \pm 0,1$	$11,7 \pm 1,6$	$152,5 \pm 31,3$	>1800
QD+2	$0,2 \pm 0,1$	0,21	$0,57 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$

Anhang 5

Tabelle A 4: Bezeichnungen der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten FeFe-H₂asen Modellsysteme sowie die verwendete Abkürzung.

Bezeichnung	Abkürzung
1,3-(μ -propanedithiolato)diironhexacarbonyl	2
(μ -2-hydroxypropane-1,3-dithiolato)diironhexacarbonyl 6,8-dithiooctanoic acid ester	4
Bis(μ -4-aminophenylthiolato)diironhexacarbonyl	6
(5-(1,2-Dithiolan-3-yl)pentanoic acid)diironhexacarbonyl	8
(μ -2-hydroxypropane-1,3-dithiolato)diironhexacarbonyl 3-aminopropanoic acid ester	9

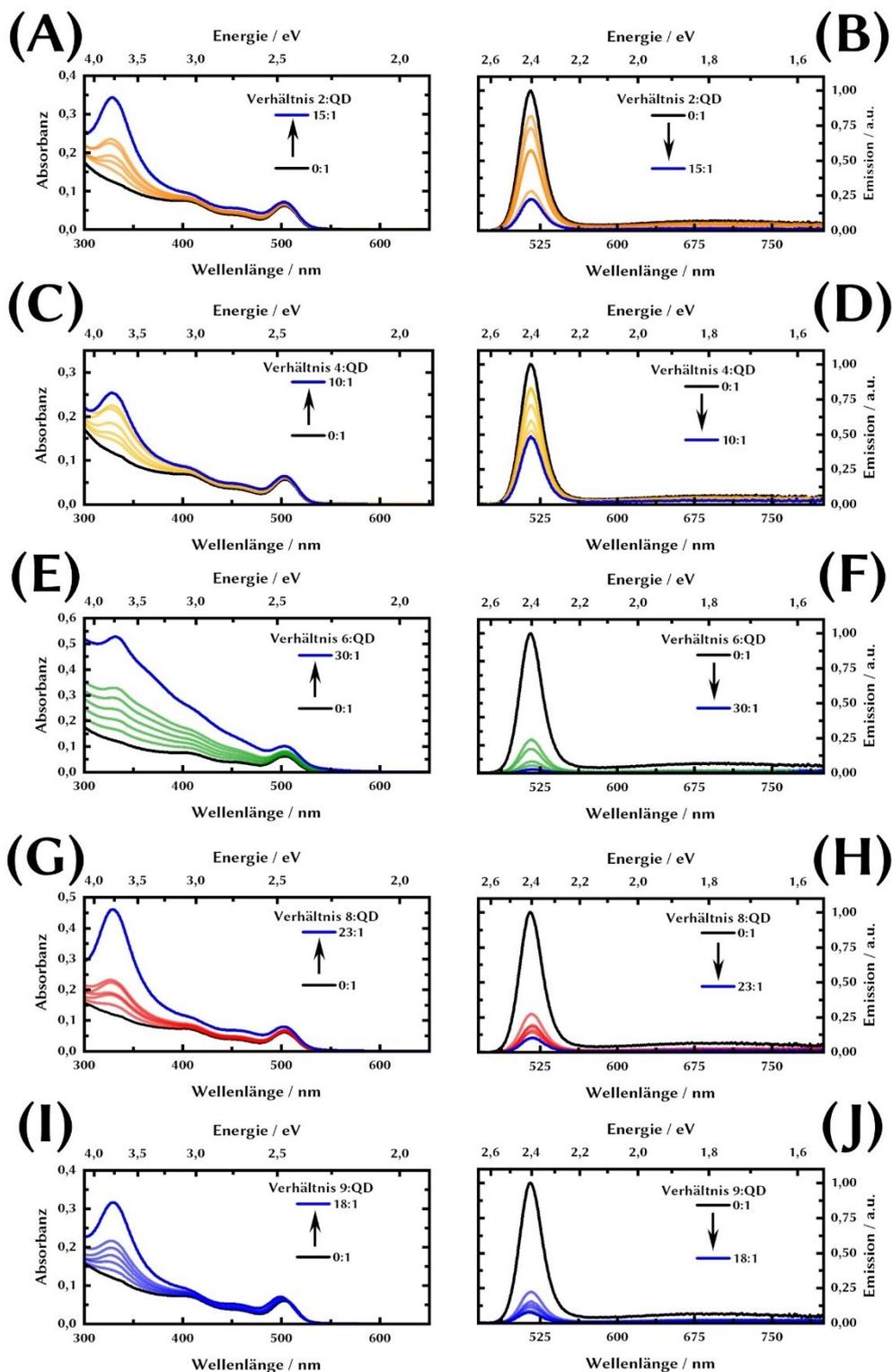


Abbildung A 7: Entwicklung der Absorptions- und Emissionsspektren von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm nach sukzessiver Zugabe verschiedener Mengen des jeweiligen Modellsystems. Die sich aus diesen Spektren ergebenden Stern-Volmer Diagramme und Adsorptionsisothermen können dem Abschnitt 3.6 entnommen werden

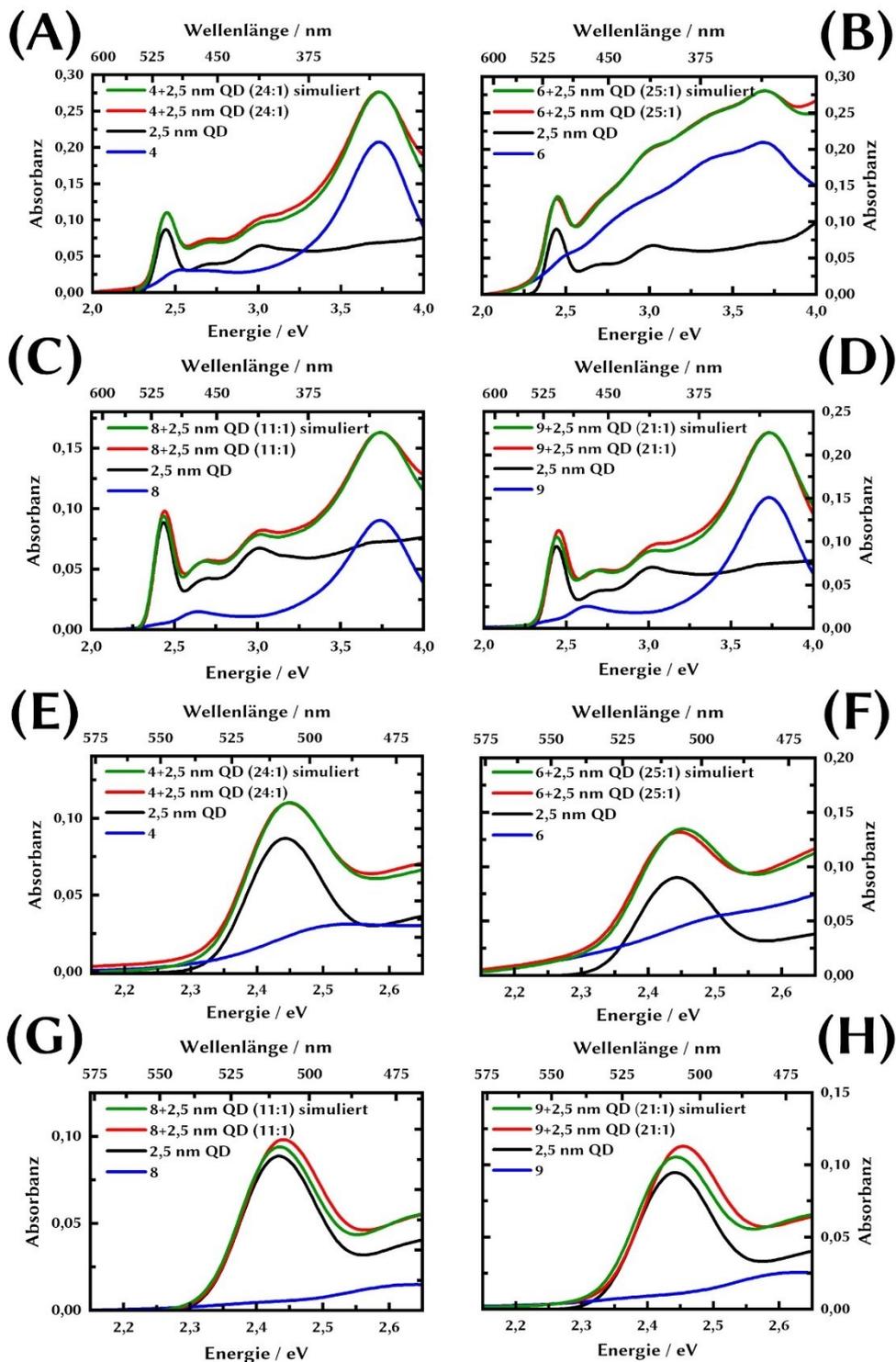


Abbildung A 8: (A) bis (D) zeigt die Absorptionsspektren der Quantenpunkte, des jeweiligen Modellsystems, der Mischung der Quantenpunkte mit dem jeweiligen Modellsystem und die entsprechenden simulierten Spektren. Die Simulierten Spektren ergeben sich aus der Summe des Absorptionsspektrum der Quantenpunkte und des Absorptionsspektrums des jeweiligen Modellsystems. (E) bis (H) zeigen den vergrößerten Bereich des ersten Absorptionsmaximum der in (A) bis (D) dargestellten Spektren.

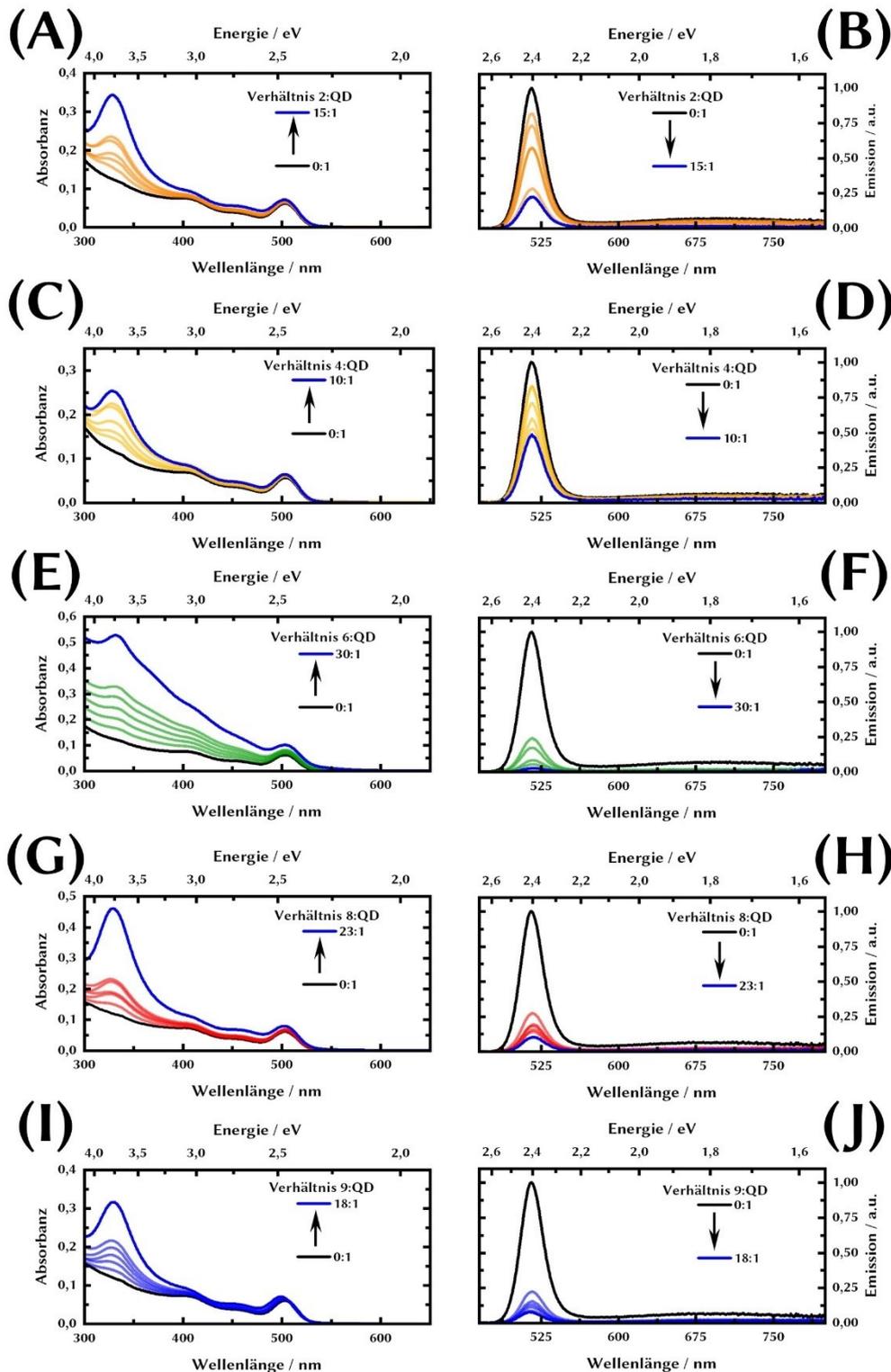


Abbildung A 9: Absorptions- und Emissionsspektren von CdSe Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 2,5 nm in der Anwesenheit verschiedener Mengen des jeweiligen Modellsystems. Die Aufnahme der Spektren erfolgte von separat hergestellten und für mindestens 12 h im Dunkeln gerührte Proben. Die sich aus diesen Emissionsspektren ergebenden Adsorptionsisothermen können dem Abschnitt 3.6 entnommen werden.

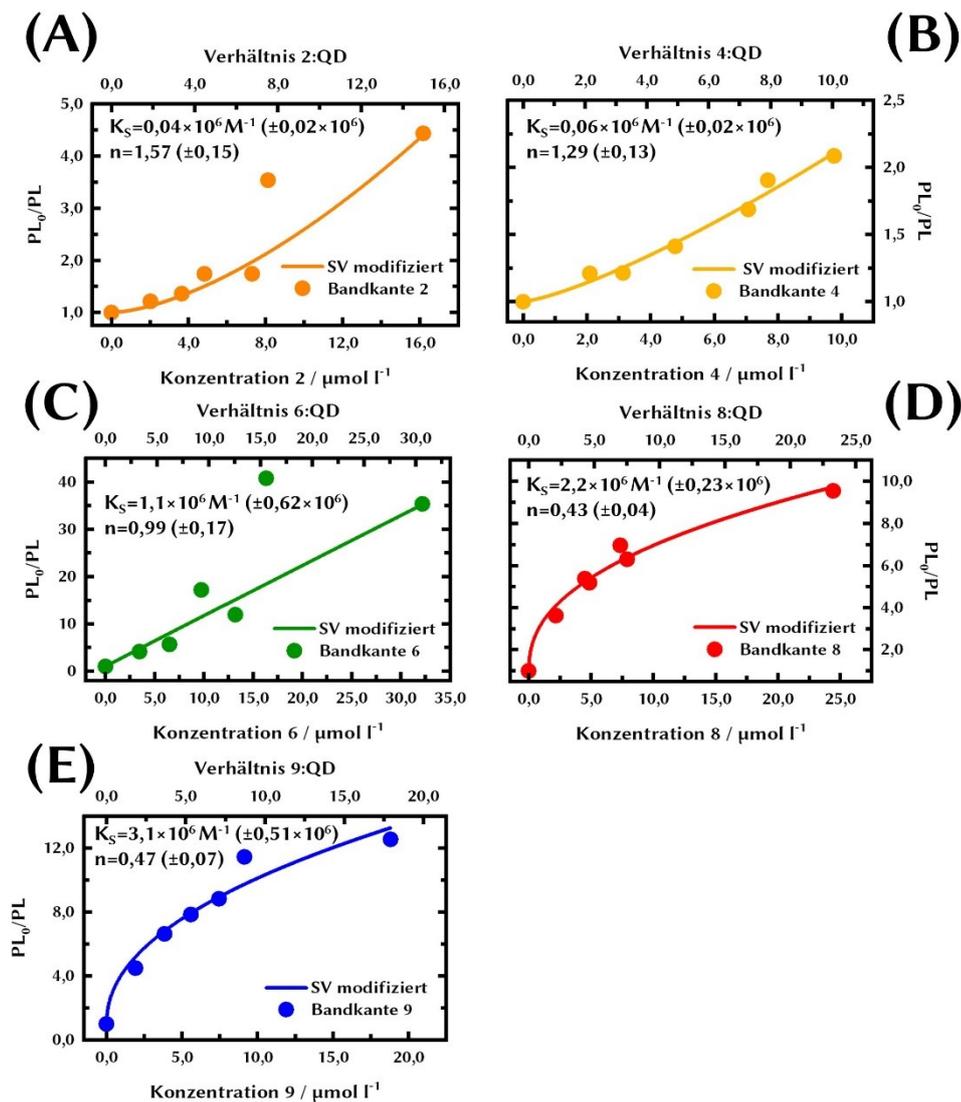


Abbildung A 10: (A) bis (E) zeigt die Anpassung des Emissionslöschverhaltens der Quantenpunkte in Anwesenheit verschiedener Mengen des jeweiligen Modellsystems nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung (12 h) auf Grundlage des modifizierten Stern-Volmer Modells (vgl. Abschnitt 3.4.2). Weiterhin sind die sich aus der Anpassung ergebende Assoziationskonstante K_S und die mittlere Anzahl des Modellsystems pro Quantenpunkt n mit dem jeweiligen Fehler angegeben.

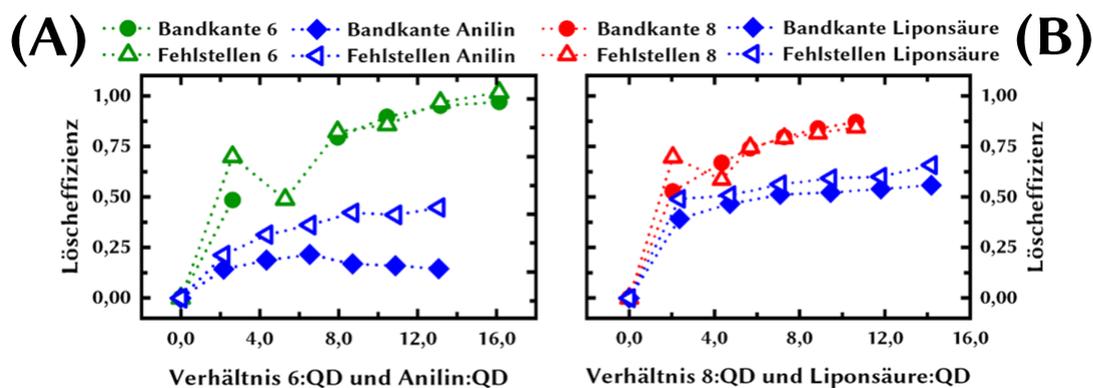


Abbildung A 11: (A) und (B) zeigt die Löscheffizienz der Bandkanten (465 bis 565 nm) und Fehlstellenemission (565 bis 800 nm) der Quantenpunkte nach sukzessiver Zugabe von Anilin und Liponsäure sowie des jeweiligen korrespondierenden Modellsystems **6** und **8**.

Anhang 6

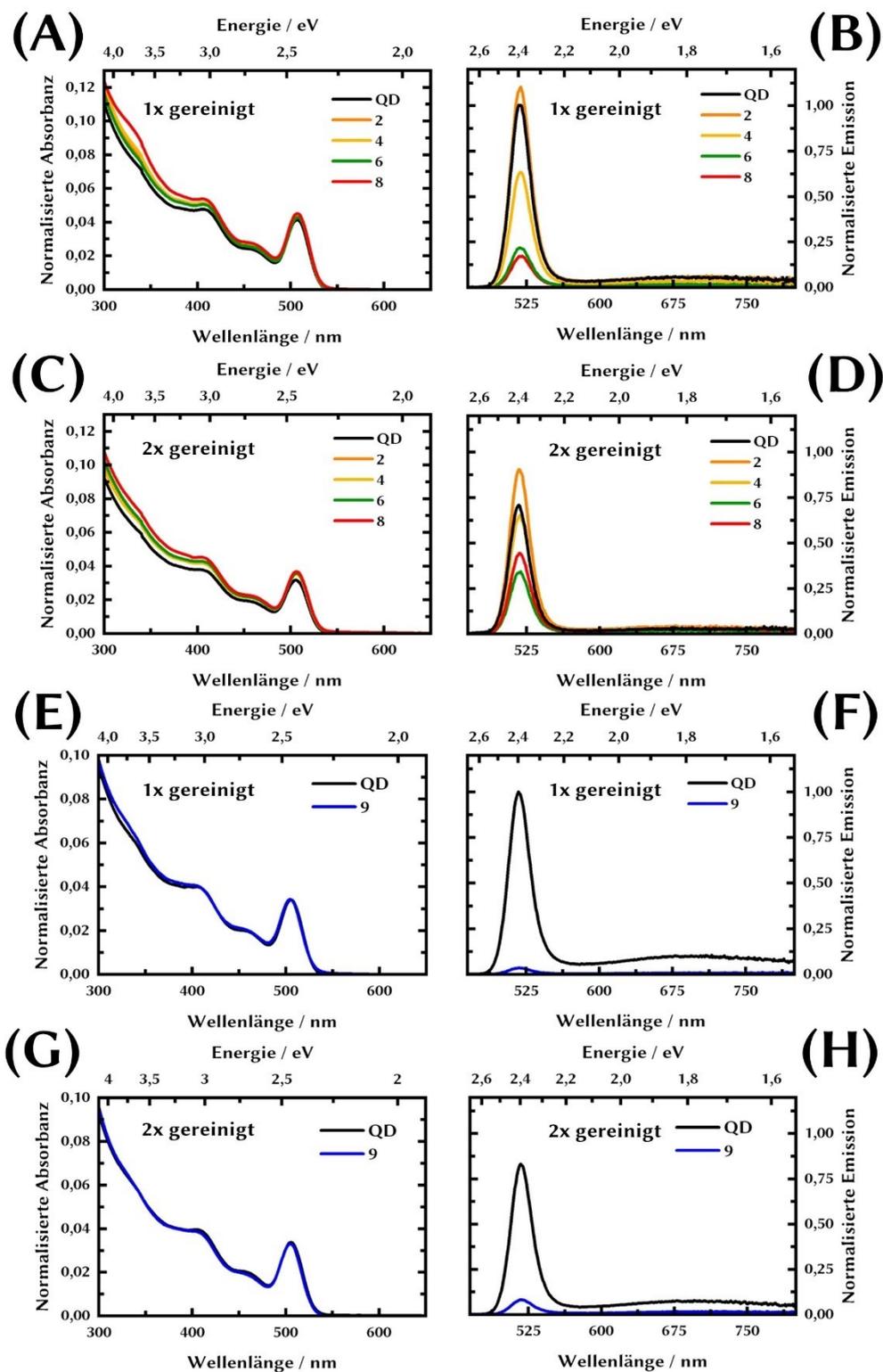


Abbildung A 12: (A) bis (H) Absorptions- und Emissionsspektren von mit den Modellsystemen 2 bis 9 funktionalisierten Quantenpunkten nach dem ersten und zweiten Reinigungszyklus.

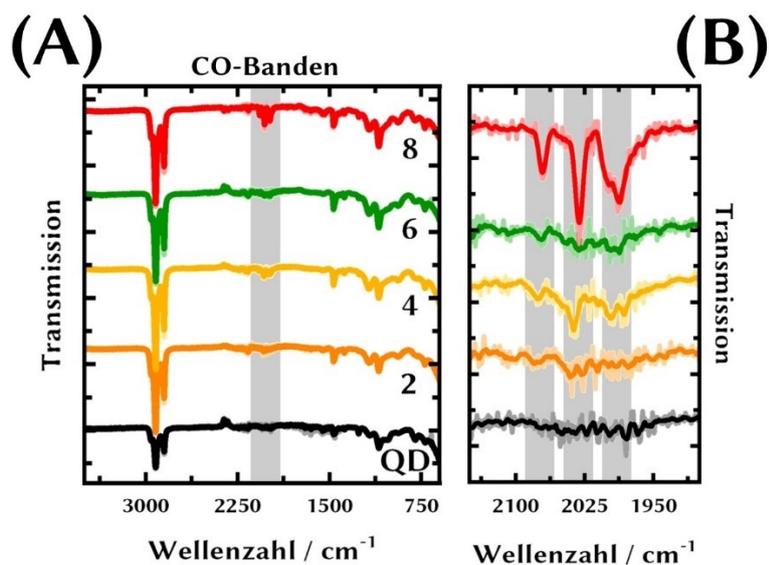


Abbildung A 13: ATR-FTIR-Spektren der mit dem jeweiligen Modellsystem beladenen Quantenpunkte sowie der Quantenpunkte in der Abwesenheit eines Modellsystems nach dem ersten Reinigungszyklus. (A) zeigt das Übersichtsspektrum mit dem markierten Bereich der CO-Banden und (B) den vergrößerten Bereich der CO-Banden im Wellenzahlbereich von 1900 bis 2150 cm^{-1} . Die intensivsten Banden (1987, 2030 und 2070 cm^{-1}) können für das Modellsystem **8** beobachtet werden. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an auf ein CaF_2 -Substrat aufgetropften Schichten der gereinigten Quantenpunktlösungen. Die schattierten Linien stellen die eigentliche Messungen dar während die durchgezogene Linie, die Glättung der Daten darstellt (Savitzky-Golay-Filter).

Anhang 7

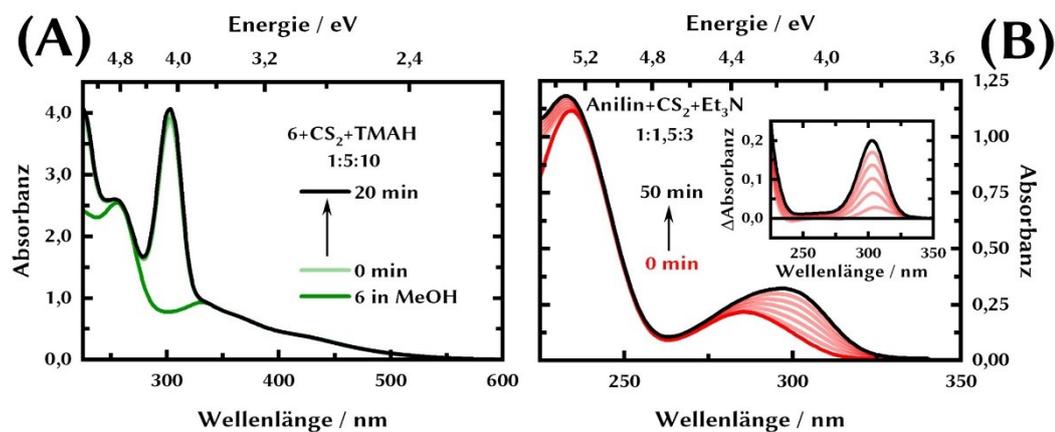


Abbildung A 14: (A) Zeitliche Entwicklung des UV/Vis Absorptionsspektrum des Modellsystems 6 in der Anwesenheit von CS₂ und TMAH in einem Verhältnis von 1:5:10. (B) Zeitliche Entwicklung des UV/Vis Absorptionsspektrum von Anilin in der Anwesenheit von CS₂ und Et₃N in einem Verhältnis von 1:1,5:3. In beiden Spektren wird der Aufbau einer Bande bei 303 nm beobachtet, die nicht der Umsetzung der NH₂-Gruppe zu einer DTC-Gruppe zugeordnet werden kann.

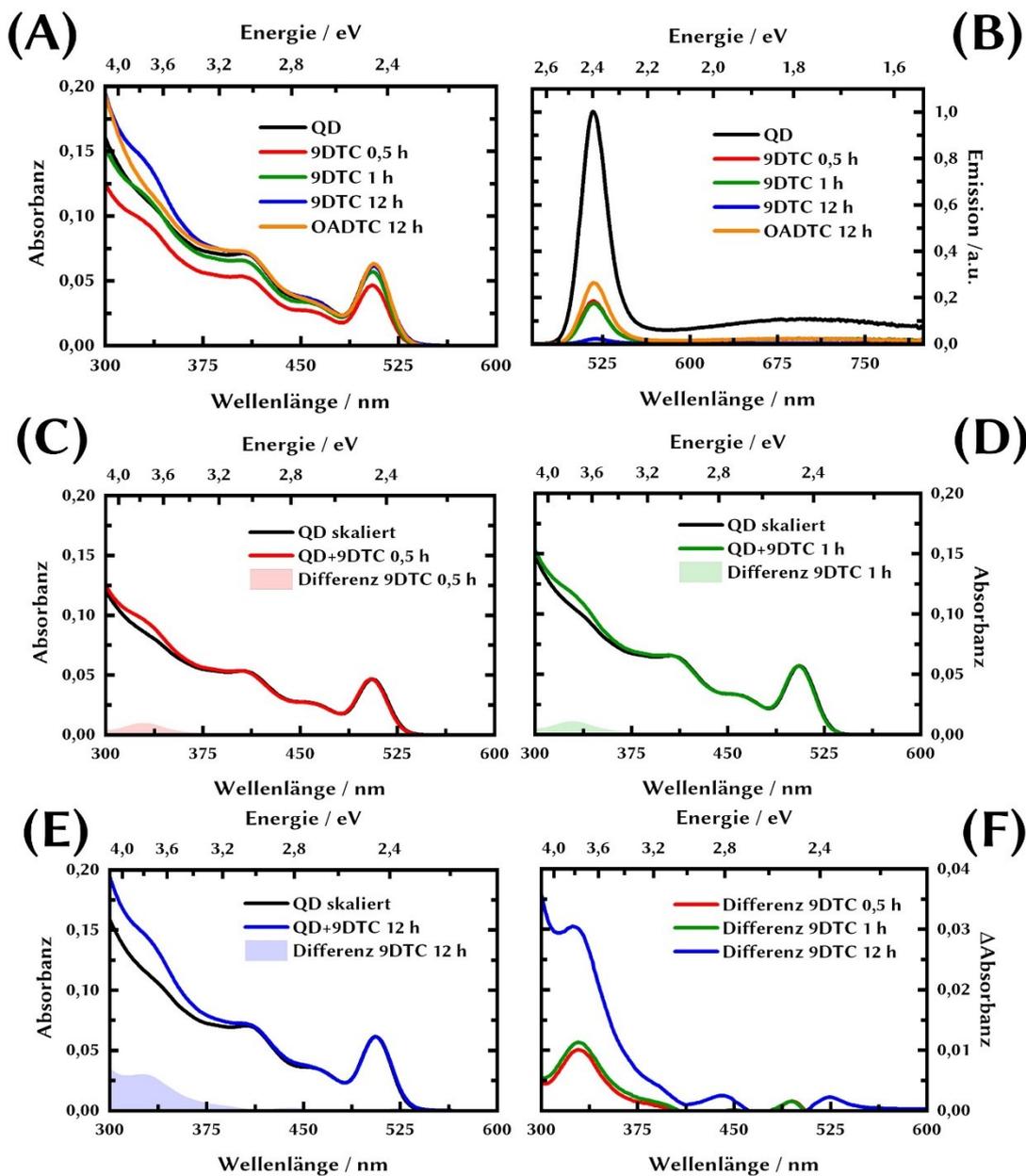


Abbildung A 15: (A) und (B) zeigen die UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren von CdSe Quantenpunkten nach der Funktionalisierung mit 9DTC und OADTC. (C) bis (E) zeigen die Prozedur zur Ermittlung der Anzahl von 9DTC an der Quantenpunktoberfläche nach verschiedenen Funktionalisierungszeiten (0,5 h, 1 h und 12 h). Das Spektrum der Quantenpunkte in der Abwesenheit des Modellsystems wurde so lange linear skaliert, bis es dem ersten Absorptionsmaximum der Quantenpunkte in der Anwesenheit des Modellsystems entspricht. Anschließend wurde das Differenzspektrum gebildet. (F) vergleicht die aus (C) bis (E) ermittelten Differenzspektren miteinander.

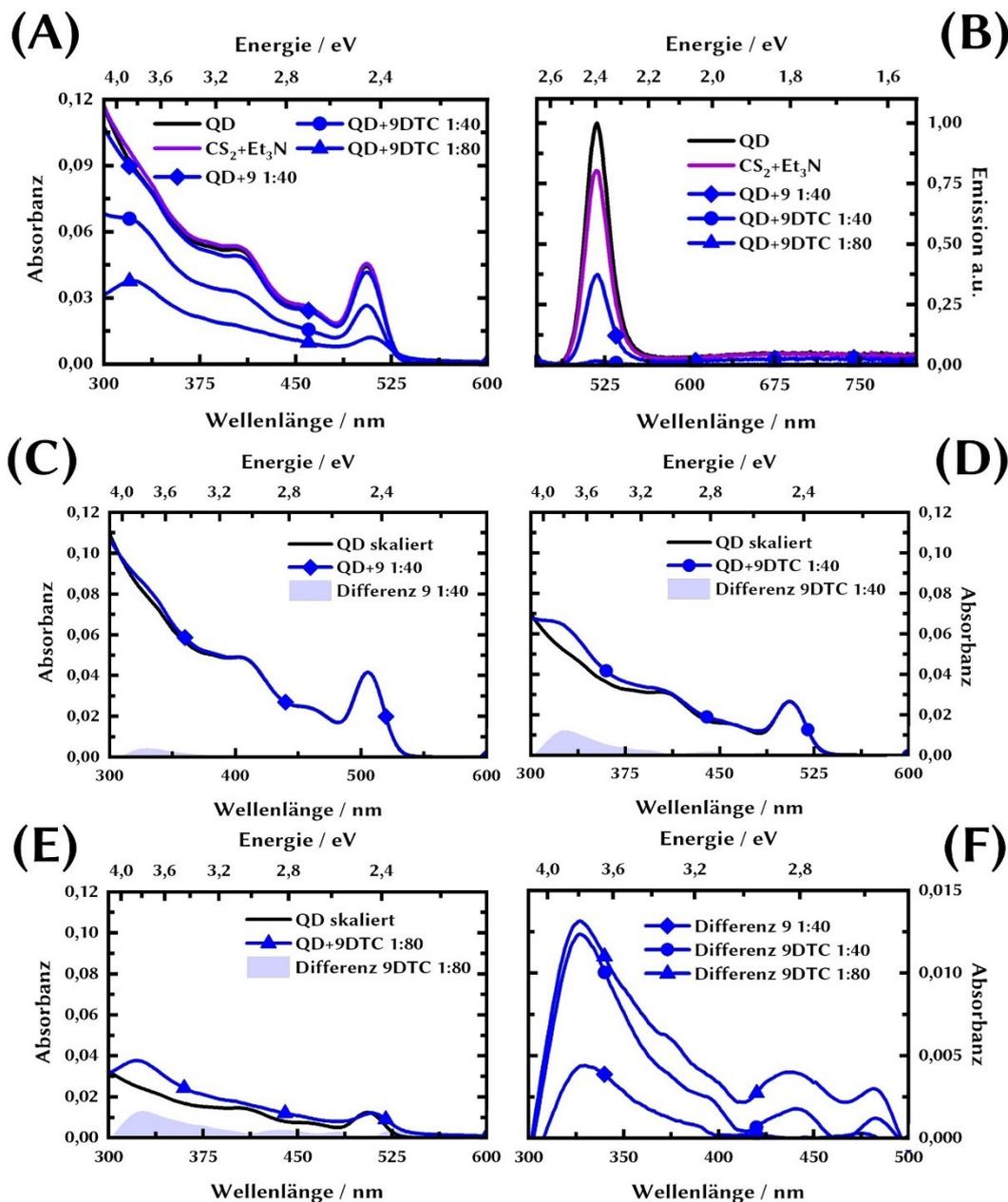


Abbildung A 16: (A) und (B) können die UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektren von CdSe Quantenpunkten nach der Funktionalisierung (12 h) mit dem Modellsystem **9** und **9DTC** entnommen werden. (C) bis (E) Prozedur zur Ermittlung der Anzahl von **9** und **9DTC** an der Quantenpunktoberfläche (vgl. Abbildung A 15). (F) vergleicht die über (C) bis (E) ermittelten Differenzspektren.

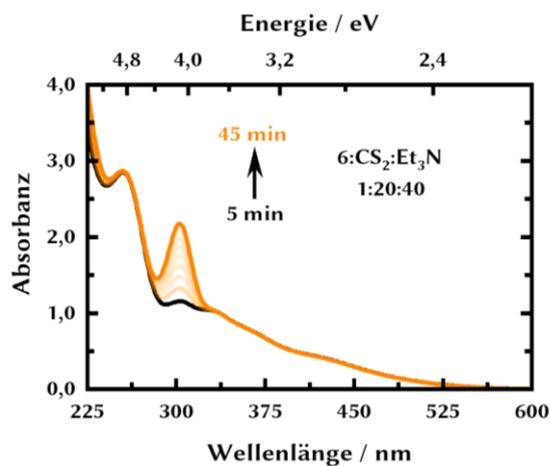


Abbildung A 17: Zeitliche Entwicklung des Absorptionsspektrums des Modellsystems **6** in MeOH in der Anwesenheit von CS₂ und Et₃N in einem Verhältnis von 1:20:40.

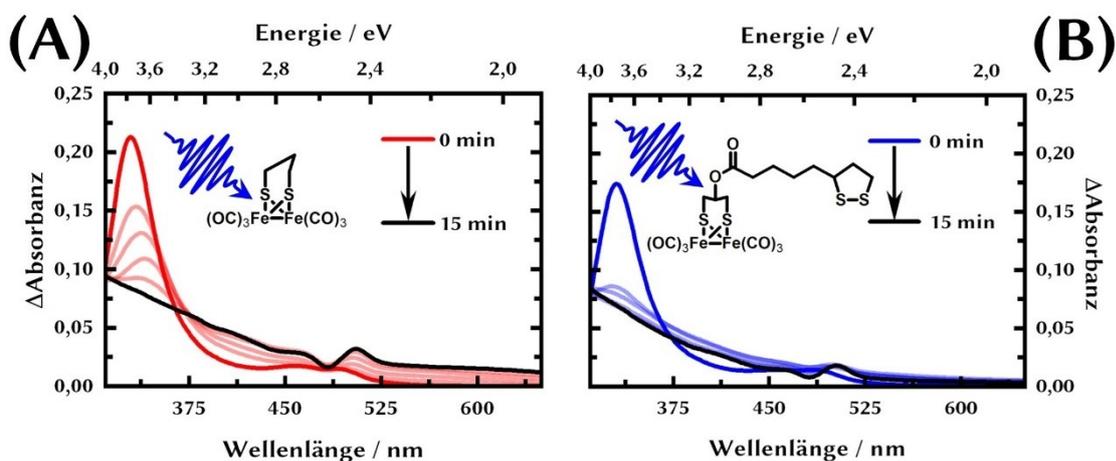


Abbildung A 18: (A) und (B) zeigen jeweils die zeitliche Entwicklung (0, 0,5, 1, 2, 5 und 15 min) des durch die Subtraktion des Absorptionsspektrums der Quantenpunkte gebildeten Differenzspektrums des Modellsystems **2** (A) und **4** (B) während der Bestrahlung mit einer 365 nm LED (3,4 mW).

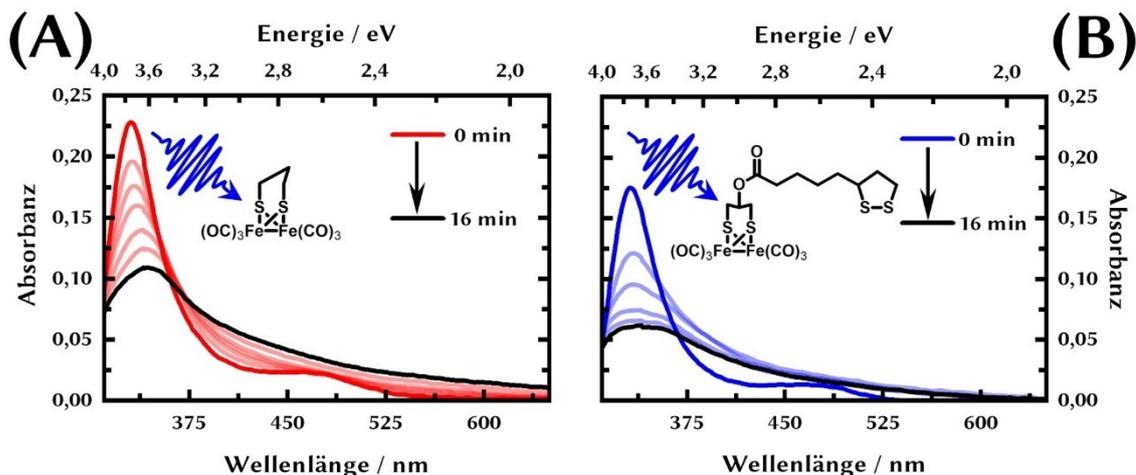


Abbildung A 19: (A) und (B) zeigen jeweils die zeitliche Entwicklung (0, 0,5, 1, 2, 4, 8 und 16 min) der Absorptionsspektren des Modellsystems 2 (16,9 $\mu\text{mol l}^{-1}$) und 4 (12,7 $\mu\text{mol l}^{-1}$) während der Bestrahlung mit einer 365 nm LED (3,4 mW) in Toluol. Für Beide Modellsysteme kann in Analogie zu der Bestrahlung bei der Anwesenheit der Quantenpunkte der Abbau der MLCT-Bande und der Aufbau eines Streuuntergrundes beobachtet werden.

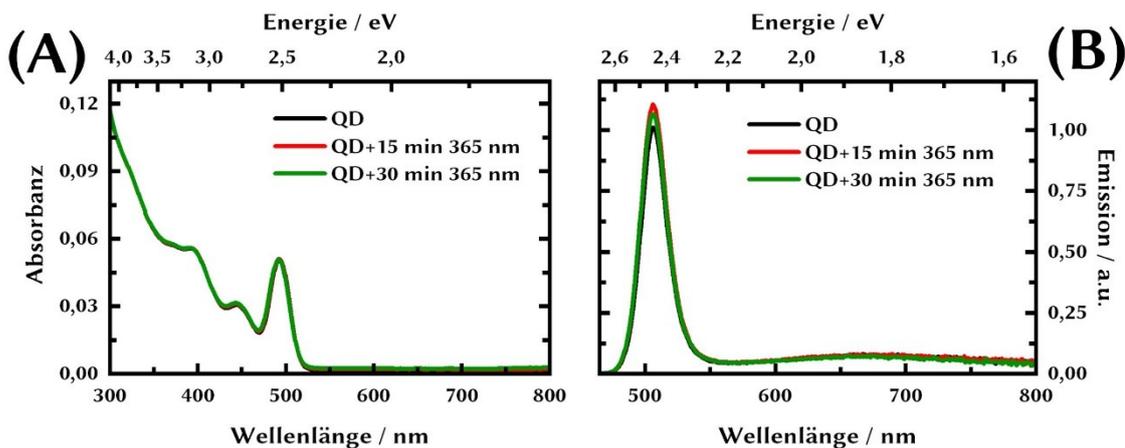


Abbildung A 20: (A) zeigt das Absorptions- und (B) das Emissionsspektrum ($\lambda_{ex}=400\text{ nm}$) der Quantenpunkte ($\sim 1,0\ \mu\text{mol l}^{-1}$) in Toluol nach einer Bestrahlungszeit von 15 und 30 min mit einer 365 nm LED (3,4 mW). Dabei wird ersichtlich das durch die Bestrahlung keine Veränderungen in den Absorptions- und Emissionsspektren beobachtet werden können.

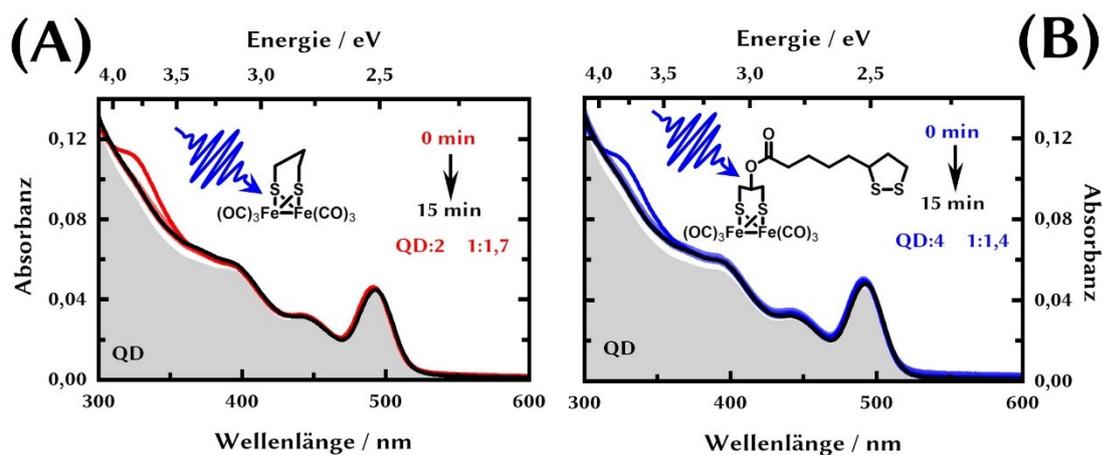


Abbildung A 21: (A) und (B) zeitliche Entwicklung (0, 0,5, 1, 2, 5 und 15 min) der UV/Vis Absorptionsspektren der Quantenpunkte ($\sim 0,9 \mu\text{mol l}^{-1}$) in Anwesenheit des Modellsystems 2 (1:1,7) und 4 (1:1,4) während der Bestrahlung mit einer 365 nm LED (3,4 mW) in Toluol.

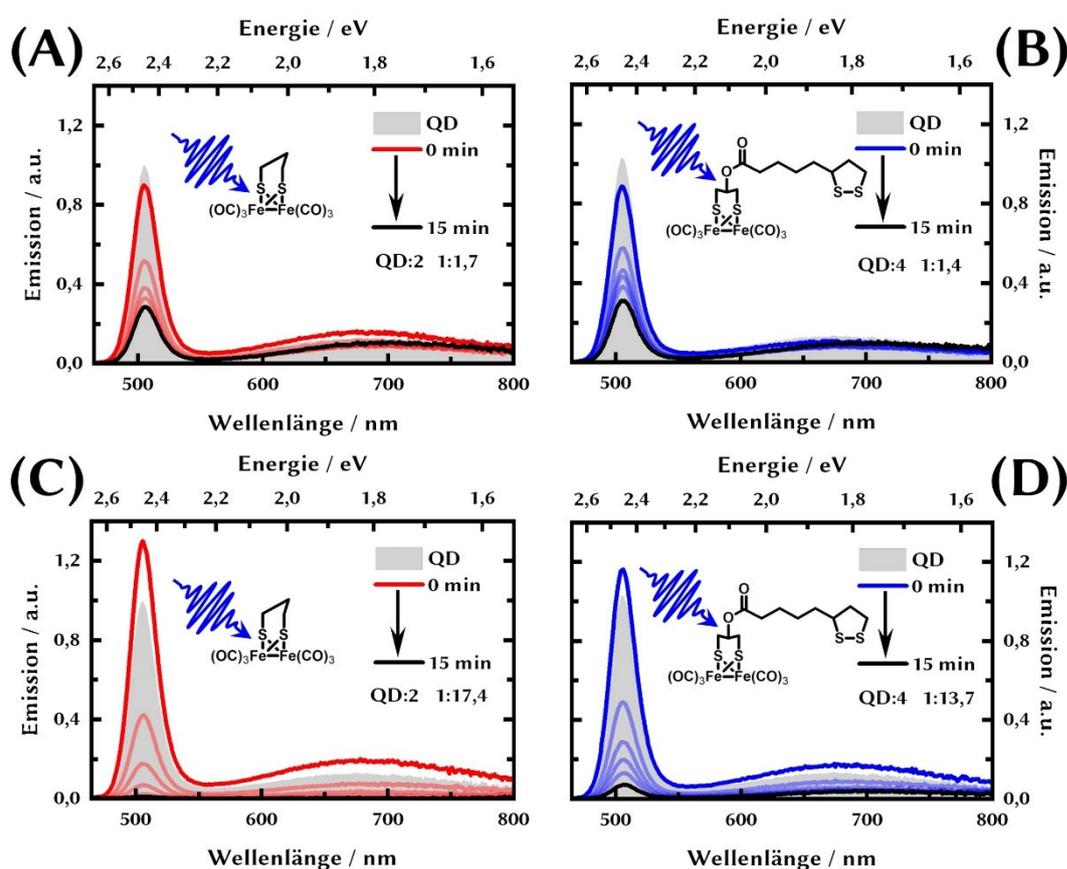


Abbildung A 22: (A) bis (D) zeigen die Emissionsspektren ($\lambda_{ex}=400 \text{ nm}$) der CdSe Quantenpunkte ($\sim 0,9 \mu\text{mol l}^{-1}$) bei der Anwesenheit des Modellsystems 2 und 4 in den in den Abbildungen angegebenen Verhältnissen während der Bestrahlung (0, 0,5, 1, 2, 5 und 15 min) mit einer 365 nm LED (3,4 mW) in Toluol.

In guter Übereinstimmung mit den Löschemperimenten aus Abschnitt 3.4 und 3.6 kann vor dem eigentlichen Bestrahlungsexperiment bei der Anwesenheit des Modellsystems **4** und **2** in einem Verhältnis von 1:1,4 und 1:1,7 eine Reduktion der Emission beobachtet werden (Abbildung A 22 A und B). Ein auf den ersten Blick ungewöhnliches Verhalten zeigt sich, wenn das Verhältnis des Modellsystems **4** und **2** auf 1:13,7 und 1:17,4 erhöht wird. Dabei kann festgestellt werden, dass vor der Bestrahlung der Proben die Emissionsintensität zunimmt (Abbildung A 22 C und D). Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig, ist aber vermutlich auf einen konkurrierenden Adsorptionsprozess mit freien TOPO-Liganden zurückzuführen. Da auch TOPO-Liganden im Vergleich zu den Phosphonsäure-Liganden eine geringe Affinität zu der Quantenpunktoberfläche aufweisen, könnte die Zugabe einer größeren Menge des jeweiligen Modellsystems dazu führen, dass es in einem ersten Schritt zu der Desorption insbesondere der TOPO-Liganden kommt. Die induzierte Dynamik in der Ligandenhülle führt anschließend über einen Zeitraum von 48 h zu der Reorganisation der desorbierten Liganden an der Oberfläche der Quantenpunkte, wodurch vermutlich eine bessere Passivierung der Oberfläche erzielt wird als vor der Zugabe des Modellsystems. Diese Dynamik in der Ligandenhülle und der damit vermutlich verbundene konkurrierende Adsorptionsprozess zwischen den TOPO-Liganden und dem Modellsystem verdeutlicht erneut die geringe Affinität der Modellsysteme **2** und **4** zu der Quantenpunktoberfläche. Demzufolge sollte für weitere Untersuchungen insbesondere mit katalytischen Zentren mit einer geringen Affinität zu der Quantenpunktoberfläche der Einfluss von zusätzlich zugegebenen Liganden wie beispielsweise TOPO auf das Emissionslöschverhalten untersucht werden.

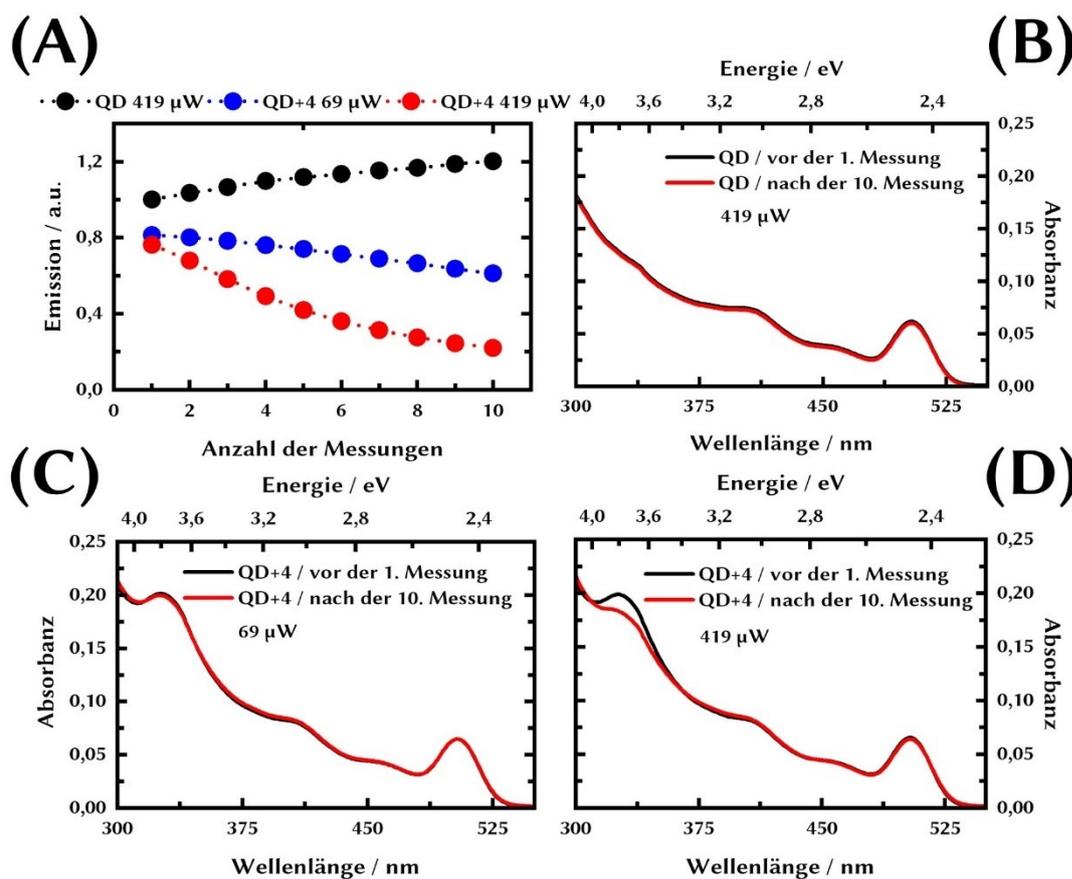


Abbildung A 23: (A) zeigt die relative Emissionsintensität der Quantenpunkte ($\sim 1,1 \mu\text{mol l}^{-1}$) bei der An- und Abwesenheit des Modellsystems **4** (1:5) in Abhängigkeit von der Anzahl der Messungen für eine Leistung bei der Anregungswellenlänge ($\lambda_{ex}=400 \text{ nm}$) auf die Probe von 69 (Standardbedingungen) und 419 μW . (B) bis (D) können die Absorptionsspektren bei der An- und Abwesenheit des Modellsystems **4** jeweils vor der ersten und nach der letzten Messung bei der angegebenen Leistung entnommen werden.

Um einen Einfluss der Degradation der Modellsysteme auf die in den Abschnitten 3.4 und 3.6 durchgeführten Löschexperimente zu untersuchen, wurden die Quantenpunkte ($1,1 \mu\text{mol l}^{-1}$) mit dem Modellsystem **4** in einem Verhältnis von 1:5 miteinander vermischt und für 24 h unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff gerührt. Anschließend wurden von den Proben unter Rühren in einem Abstand von 5 min insgesamt zehn Emissionsspektren (410 bis 800 nm) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex}=400 \text{ nm}$ aufgenommen (Anregungslicht ist zwischen den Messungen blockiert). Dabei erfolgte die wiederholte Aufnahme der Emissionsspektren zum einen unter den in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommenden Standardbedingungen, bei denen die Leistung¹⁹ bei der Anregungswellenlänge auf die Probe 96 μW beträgt, zum anderen bei einer höheren Leistung von 419 μW .

¹⁹ Die Leistung wurde an der Probenposition gemessen. Der Durchmesser des Anregungslichtes wurde nicht bestimmt, wodurch eine Aussage über die Leistung pro Fläche nicht getroffen werden kann.

Die Entwicklung der Bandkantenemission unter diesen Messbedingungen kann der Abbildung A 23 A entnommen werden. Die jeweils vor und nach der wiederholten Aufnahme von Emissionsspektren aufgenommenen Absorptionsspektren können der Abbildung A 23 B bis C entnommen werden. Für beide Messbedingungen kann mit der zunehmenden Anzahl an Messungen eine Abnahme der relativen Quantenausbeute beobachtet werden. Dabei wird die Emission im Fall der Standardbedingungen weniger stark gelöscht. Die Absorptionsspektren vor dem ersten und nach dem letzten aufgenommenen Emissionsspektrum verdeutlichen, dass im Fall der Standardbedingungen ($69 \mu\text{W}$) nahezu keine Veränderungen insbesondere der MLCT-Bande (331 nm) des Modellsystems **4** festgestellt werden können. Im Vergleich dazu kommt es zu einem deutlichen Abbau dieser Bande bei einer Leistung von $419 \mu\text{W}$ auf die Probe. Demzufolge scheint die Degradation und die damit einhergehende Bildung von Photolyseprodukten in der beobachteten Löschung der Emission bei einer Leistung von $419 \mu\text{W}$ eine wesentliche Rolle zu spielen. Unabhängig davon zeigt sich jedoch dass die Aufnahme eines Emissionsspektrums unter den in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommenden Standardbedingungen zu keiner nennenswerten Degradation des Modellsystems führt.

Anhang 8

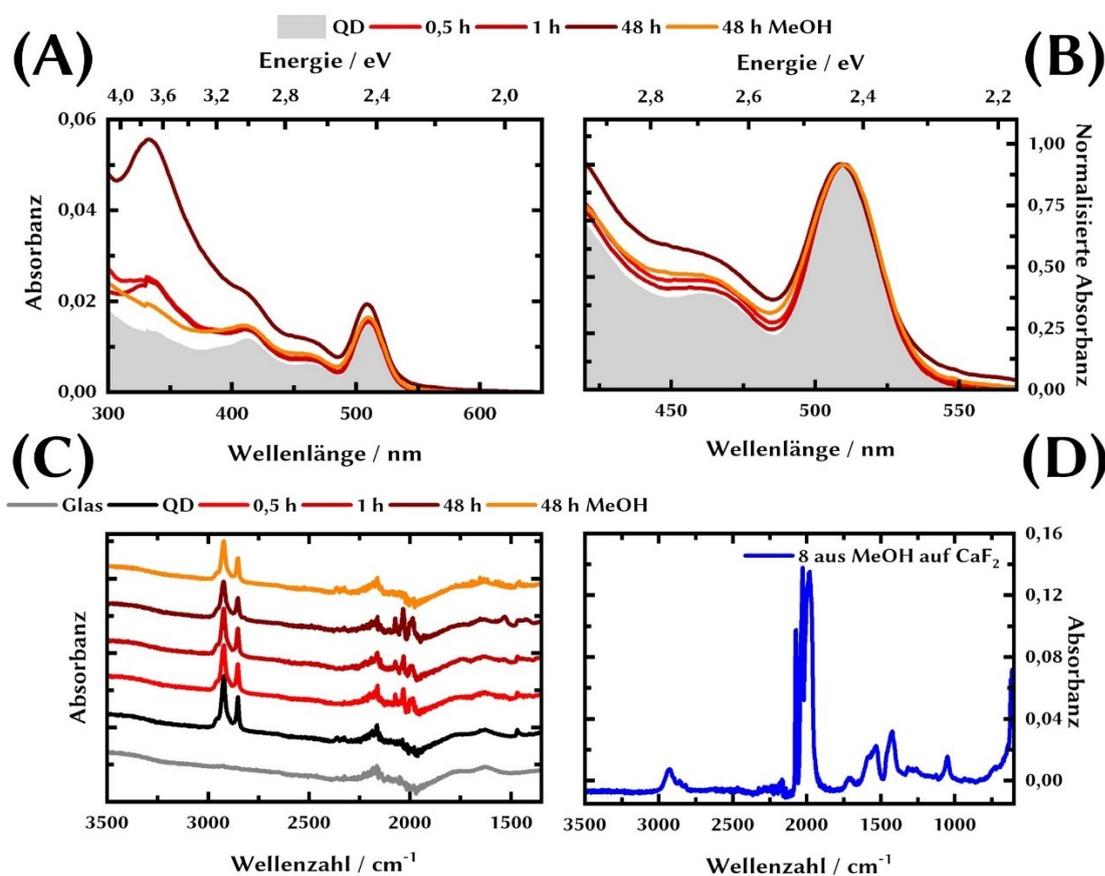


Abbildung A 24: (A) UV/Vis Absorptionsspektren der mit dem Modellsystem **8** funktionalisierten Quantenpunktfilme nach erfolgter Korrektur des Streuuntergrundes. (B) zeigt die auf das erste Absorptionsmaximum der Quantenpunkte normalisierte Absorptionsspektren der funktionalisierten Schichten. Dabei kann keine durch die Funktionalisierung induzierte Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums beobachtet. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass sich der Abstand zwischen den Quantenpunkten in der Schicht während der Funktionalisierung nicht ändert. (C) können die ATR-FTIR-Spektren der Funktionalisierten Schichten entnommen werden. In (D) ist das ATR-FTIR-Spektrum des in MeOH und anschließend auf ein CaF_2 -Substrat abgeschiedenen Modellsystems **8** dargestellt.

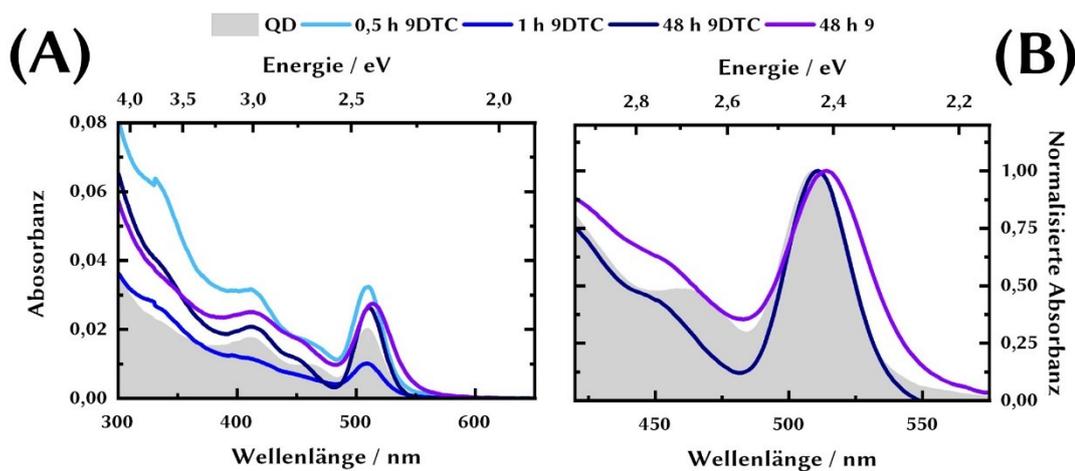


Abbildung A 25: (A) UV/Vis Absorptionsspektren der mit dem Modellsystem **9DTC** und **9** funktionalisierten Quantenpunktfilme nach erfolgter Korrektur des Streuuntergrundes. Die unterschiedliche Absorbanz der Schichten ist dabei darauf zurückzuführen, dass die Funktionalisierung an einer Schicht durchgeführt wurde, die zuvor in mehrere kleinere Stücke vereinzelt wurde. (B) zeigt die auf das erste Absorptionsmaximum normalisierten Absorptionsspektren von Quantenpunktschichten nach der Funktionalisierung mit dem Modellsystem **9** und **9DTC**. Nach der Funktionalisierung mit dem Modellsystem **9** ist eine Rotverschiebung des ersten Absorptionsmaximums der Quantenpunkte um 23 meV zu beobachten.

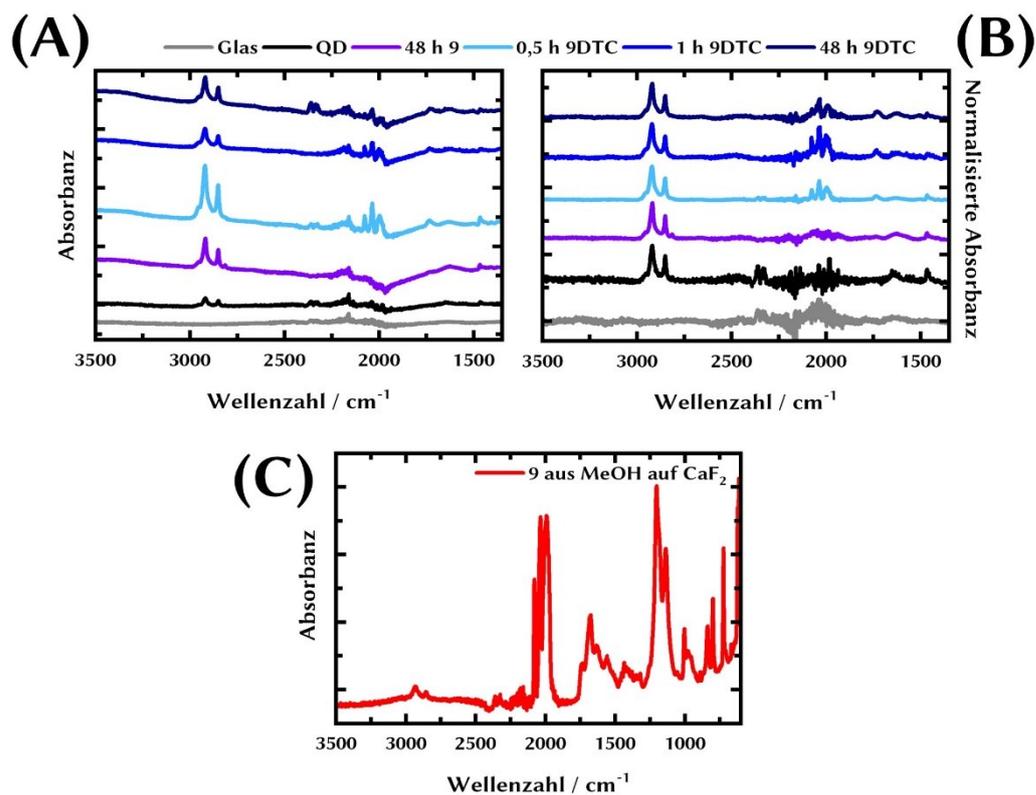


Abbildung A 26: (A) ATR-FTIR-Spektren der mit den modifizierten Modellsystem **9DTC** und **9** funktionalisierten Quantenpunktschichten auf Glas. (B) zeigt die in (A) dargestellten Spektren nach der manuellen Untergrundkorrektur und Normalisierung auf die Bande der CH-Streckschwingung bei 2921 cm⁻¹. (C) zeigt das ATR-FTIR-Spektrum des in MeOH gelösten und anschließend auf ein CaF₂-Substrat abgeschiedene nicht funktionalisierte Modellsystem **9**.

Selbstständigkeitserklärung

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

Weimar, 13.07.2021

Alexander Schleusener