1. Einleitung

O EINE EDLE HIMMELSGABE IST
DAS LICHT DES AUGES – ALLE WESEN LEBEN
VOM LICHTE, JEDES GLÜCKLICHE GESCHÖPF –
DIE PFLANZE SELBST KEHRT FREUDIG SICH ZUM LICHTE.
Arnold von Melchthal (Wilhelm Tell [1])

Wie dieses Schillerzitat besagt, ist Licht absolut notwendig für die allermeisten Lebewesen auf diesem Planeten. Aus Sicht des Menschen ist Licht nicht nur Informationsträger für unseren wichtigsten Sinn, den Gesichtssinn. Auch stammt fast alle für uns verfügbare Energie auf diesem Planeten direkt oder indirekt von der Sonne. Die Nahrungskette in Tier- und Pflanzenreich beginnt mit der Photosynthese, der Fixierung von Sonnenlicht in Form von energiereichen Kohlenstoffverbindungen, auf die alle höheren Lebewesen angewiesen sind. Auch die fossilen Energieträger sind nichts anderes als ungenutzte Überreste aus Photosynthese-Prozessen, die geologisch für lange Zeit konserviert worden sind. Ebenso hängen die regenerativen Energiequellen (bis auf wenige Ausnahmen wie Geothermie und Gezeitenkraft) vom Sonnenlicht ab. Offensichtlich ist dies bei der Photovoltaik, aber auch Wind- und Wasserkraft kommen von nichts anderem als von Sonnenlicht, das in Form von Wetterphänomenen wie Luftbewegungen oder Niederschlägen genutzt wird.

Licht wechselwirkt mit fester Materie durch Absorption, Emission, Transmission, Reflexion, Brechung, Beugung und Streuung nach den Gesetzen der Optik und trägt somit Informationen über die Materialien, mit denen es interagiert. Dies wird von Lebewesen, aber auch technischen Geräten, zur Orientierung in der Umgebung ausgenutzt. Es können auch künstliche Signale mit Licht übertragen werden, was schon bei Sicherheitswesten als besonders stark Licht reflektierenden Gegenständen anfängt. Auch Lichtquellen erlauben mehr, als nur in ihrem Schein zu sehen: Ein Autoscheinwerfer dient zwar zum

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Erhellen der Umgebung, aber ebenso zur Warnung entgegenkommender Fahrzeuge. Die Modulation von Eigenschaften des Lichts gibt weitere Möglichkeiten, Informationen zu übermitteln. Eine Morselampe überträgt Buchstaben durch die zeitliche Veränderung der Lichtintensität (allerdings nur zwischen zwei Zuständen – an und aus) und das Spektrum eines Sterns beinhaltet Informationen über seine chemische Zusammensetzung.

Anhand der genannten Beispiele und darüber hinaus zeigt sich, dass Licht viele Fachbereiche verbindet, sei es Kunst, Biologie, Energiewirtschaft oder Astronomie. Auch in dieser Arbeit ist Licht der sprichwörtliche „Rote Faden“, der die Einzelexperimente miteinander verbindet. Natürlich wird kaum eine experimentelle naturwissenschaftliche Arbeit heutzutage ohne die Verwendung von Licht als wissenschaftlichem Werkzeug angefertigt. Dafür sorgen schon die vielfältigen Methoden der Spektroskopie, aus denen auch hier eine Auswahl zur Anwendung kam. Zusätzlich wurde Licht in dieser Arbeit als Energiequelle und als Reaktionsparameter eingesetzt. Im Sinne des Welle-Teilchen-Dualismus kann Licht als Strom von Photonen verstanden werden. Diese Quasiteilchen können, in der Sprache der Chemiker, mit Molekülen reagieren und diese in einen angeregten Zustand überführen. Dies wurde in dieser Arbeit zur Entwicklung einer neuen Synthesemethode für Elementnanopartikel der Hauptgruppenelemente aus ihren Halogeniden verwendet. Zudem wurden Farbstoffsolarzellen mit einem Bismutoxidhalogenid als Halbleitermaterial untersucht, welches über einen Farbstoff von Licht in einen angeregten Zustand versetzt wird. Bei der Untersuchung dieser beiden Themen wurden ebenfalls viele Fachbereiche berührt: Polymerchemie, Halbleiterphysik, Nanopartikelsynthese, Konstruktion von Solarzellen, Radikalchemie der Hauptgruppen und andere.

Interdisziplinarität ist als Chance zu sehen. Diese Meinung vertrat auch Schiller in seiner Antrittsvorlesung „Was heißt und zu welchem Ende studiert man

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Universalgeschichte?“ [2]. Er warnt vor den „*Brodgelehrten*“, welche die Aufweitung der Grenzen ihres Fachgebiets fürchten, da dies ihr sicher geglaubtes Wissen entwerten könne. Und er lobt den „*philosophischen Kopf*“, der sein Fachgebiet zu anderen Gebieten ausweiten und mit ihnen vereinigen möchte, um „*ihren Bund mit den übrigen wieder herzustellen (…), denn nur der abstrahirende (sic) Verstand hat jene Grenzen gemacht, hat jene Wissenschaften von einander geschieden.*“

Diese Arbeit soll ihren Teil zum Einreißen der Grenzen zwischen der anorganischen Chemie und den anderen Fachgebieten beitragen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2. Motivation

2.1 Chemische Nanopartikelsynthese

Chemische Synthesemethoden für Nanopartikel erfolgen häufig nach dem *Bottom-Up*-Ansatz. Dies bedeutet, dass die Zielstrukturen aus kleineren Komponenten aufgebaut werden. Das Gegenteil dazu ist der *Top-Down*-Ansatz, bei dem die Zielstrukturen aus einer größeren Ausgangsstruktur herausgearbeitet werden [3]. Kleinere Komponenten als Nanopartikel bedeutet, dass die Partikel aus atomaren oder molekularen Bausteinen aufgebaut werden. Dies wird häufig durch Nukleation aus homogener Lösung erreicht.

Dass man bei geeigneter (oder ungeeigneter, je nach Blickwinkel) Reaktionsführung einer Fällungsreaktion zu sehr kleinen Partikeln kommen kann, warnt schon ein Lehrbuch der Quantitativen Analyse von 1956 [4], also zu einer Zeit, in der das Schlagwort Nanotechnologie noch nicht geprägt war. Darin ist der Hinweis zu finden, dass man „unfiltrierbare Niederschläge“ vermeiden kann, wenn vom Fällungsreagenz zuerst wenige Tropfen und anschließend die restliche Portion zugegeben werden.

Die zugrunde liegenden Prozesse erklärt das LaMer-Modell für homogene Keimbildung und anschließendem Keimwachstum [5]. Es wurde von Viktor LaMer anhand der Bildung von Schwefelsolen aufgestellt und geht davon aus, dass in homogener, keimfreier Lösung ein schwerlöslicher Stoff nicht sofort bei Überschreiten seiner Löslichkeitsgrenze ausfällt. Stattdessen baut sich aufgrund von kinetischer Hemmung eine Übersättigung auf. Erst wenn mit der kritischen Übersättigung eine zweite Schwelle überschritten wird, reicht die Triebkraft aus, homogen in der Lösung spontane Keimbildung auszulösen. Diese Keimbildung senkt die Konzentration des schwerlöslichen Stoffes in der Lösung, weshalb keine weitere Keimbildung mehr stattfindet, sobald die Konzentration unter die kritische Übersättigung fällt. Da nun Keime in der Lösung vorhanden sind, wird die verbleibende Übersättigung bis zum Erreichen der maximalen Löslichkeit

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

durch Keimwachstum aufgebraucht. Die vorhandenen Keime wachsen über eine identische Zeit, woraus eine einheitliche Größenverteilung resultiert.

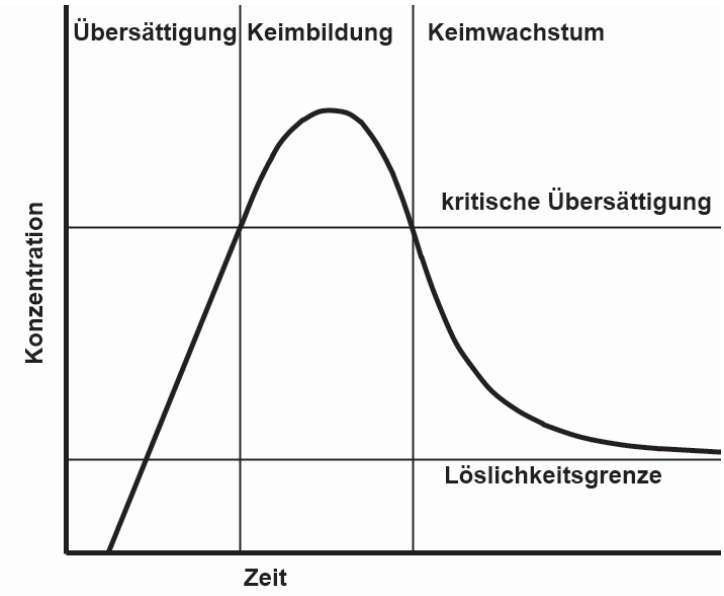

Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf von Keimbildung und -wachstum nach LaMer [5].

Jetzt lässt sich auch der Lehrbuchhinweis zur Vermeidung „unfiltrierbarer Niederschläge“, das heißt von Nanopartikel-Suspensionen, verstehen: Durch Zugabe einiger Tropfen an Fällungsmittel vor der eigentlichen Fällung bilden sich schon einige Keime, die Lösung ist nicht länger frei von Kristallisationskeimen. Wird danach die Fällung durchgeführt, kann sich keine spontane Keimbildung mehr einstellen, stattdessen wachsen die schon vorhandenen Keime zu großen, gut filtrierbaren Kristallen.

Um Nanopartikel mit enger Größenverteilung zu erhalten, muss nun das Gegenteil erreicht werden: Eine Lösung muss bis zur Fällung keimfrei bleiben. Die kritische Übersättigung muss schlagartig überschritten werden, um die Phase der Keimbildung zeitlich genau zu definieren und zeitgleiches Wachstum für alle Partikel zu gewährleisten.

Diese schlagartige Übersättigung kann auf zwei Arten erreicht werden: Zum einen kann zu einer vorhandenen Lösung eines Edukts ein zweites Edukt rasch hinzugegeben werden. Zum anderen kann die schnelle Reaktion einer Precursor-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Lösung zum gewünschten schwerlöslichen Produkt verwendet werden. Diese Reaktion wird meistens durch rasches Erhitzen ausgelöst. Beide Methoden können auch zur sogenannten *Hot-Injection*-Methode kombiniert werden: In eine heiße Lösung eines Edukts wird ein zweites schlagartig zugegeben. Die Edukte reagieren nur bei erhöhter Temperatur miteinander, so dass das Keimwachstum auch durch Abkühlen der Reaktionslösung beendet werden kann [6-10].

Um das Keimwachstum noch besser zu kontrollieren, werden oft Stabilisatoren zugesetzt oder als Lösemittel verwendet. Diese binden an die Oberfläche der entstehenden Partikel und schirmen diese sterisch von den Edukten in der Lösung ab, so dass weitere Wachstumsprozesse eine erhöhte Aktivierungsenergie erfordern und damit verlangsamt werden. Auch können die Stabilisatoren eine Agglomeration der Partikel verhindern. Bekannte Synthesemethoden sind beispielsweise die TOP/TOPO-Route zu Cadmiumselenid oder -sulfidpartikeln [11, 12], welche Trioctylphosphin (TOP) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) als Stabilisator und Lösemittel verwendet; sowie die Polyolmethode für Metall- und Metalloxidpartikel, bei der mehrwertige Alkohole als Stabilisator, Lösungsmittel und eventuell Reduktionsmittel eingesetzt werden [13-16].

Aufgrund der benötigten homogenen Lösung ergeben sich beim Aufskalieren von Fällungsmethoden häufig Schwierigkeiten, da mit zunehmendem Volumen eine homogene Durchmischung mehr Zeit beansprucht. Zudem ist das schnelle Aufheizen und Abkühlen großer Volumina an Lösemittel sehr energieintensiv.

Eine andere Methode die Precursor-Lösung zum schwerlöslichen Edukt umzusetzen ist ein photochemischer Prozess. Mittels sichtbarem oder UV-Licht wird der Precursor in einen angeregten Zustand gebracht, aus dem er zum gewünschten Produkt reagiert. Alternativ kann auch ein Sensibilisator durch Licht angeregt werden und nachfolgend mit dem Edukt reagieren. Bei dieser Methode wäre kein Durchmischen der Eduktlösung für eine homogene

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Keimbildung nötig, da Licht in Form eines elektromagnetischen Feld wirkt und nicht "eingerührt" werden muss. Allerdings ist eine Abschwächung der Intensität nach dem Lambert-Beerschen Gesetz für dickere Lösungsschichten zu erwarten, was abhängig vom Extinktionskoeffizienten zu mehr oder minder deutlichen inhomogenen Bestrahlungsintensitäten führt.

Mittels photochemischer Reaktionen können auch andere Produkte zugänglich sein, die auf andere Weise nicht oder nur schwer darstellbar sind. Exemplarisch sei hier die Paterno-Büchi-Reaktion als photochemisch initiierte [2+2]-Cycloaddition einer Carbonylverbindung mit einem Alken zu einem Oxetan-Ring genannt [17].

2.2 Farbstoffsolarzellen

Farbstoffsolarzellen, auch als Grätzel-Zellen oder DSSCs (englisch: Dye-Sensitized Solar Cells) bezeichnet, sind eine Bauart einer photovoltaischen Zelle. Sie unterscheiden sich von Halbleiter-basierten Solarzellen dadurch, dass sie für die Einzelschritte der Stromerzeugung aus Licht (Lichtabsorption, Ladungsträgertrennung und Ableitung von negativen und positiven Ladungsträger) einzelne Komponenten verwenden. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2 gezeigt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.