

- [27] J. M. Newsam, *Science* **1986**, *231*, 1093–1099.
 [28] L. C. Boudeau, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1705–1709.
 [29] L. C. Boudeau, J. A. Kuck, M. Tsapatsis, *J. Membr. Sci.* **1999**, *152*, 41–59.
 [30] A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2497–2504.
 [31] M. C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *AIChE J.* **1998**, *44*, 1903–1913.
 [32] R. W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites* **1985**, *5*, 302–308.
 [33] R. W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites* **1985**, *5*, 202–210.

Laser-induzierte „Regenerierung“ kolloidaler Teilchen: Einfluß der „thermischen Trägheit“ auf die chemische Reaktivität Laser-bestrahlter Teilchen**

Thomas E. McGrath, Andrew C. Beveridge und Gerald J. Diebold*

Kolloidale Suspensionen von Metallteilchen weisen häufig überraschende Farben auf,^[1,2] die vielleicht beeindruckendsten Beispiele hierfür sind Suspensionen von kolloidal gelöstem Gold und Silber, die tiefrot bzw. hellgelb/-grün sind. Bestrahlt man kolloidal gelösten Kohlenstoff^[3,4] oder kolloidale Metallösungen^[5,6] mit dem gepulsten Strahl eines Hochleistungslasers, so verringern sich die Durchmesser sowie die Dispersionen der suspendierten Teilchen, was zu drastischen, mit bloßem Auge leicht erkennbaren Änderungen der optischen Eigenschaften führt. Wir zeigen hier an mehreren kolloidalen Metallösungen, daß eine schnelle, durch das Aufheizen mit einem Laser bedingte Entstehung von Ionen und anschließende Diffusion sowie chemische Reduktion über einen längeren Zeitraum Teil des Mechanismus der Veränderung sind, wobei neue kolloidale Teilchen mit kleinerem Durchmesser entstehen. Ein Ergebnis unserer Untersuchungen ist, daß große Partikel anders umgesetzt werden als kleinere. Wir zeigen hier auch, daß bei der kürzlich beschriebenen Methode,^[7,8] nach der kolloidale Suspensionen durch Bestrahlen von festen Metalloberflächen in Wasser hergestellt werden, ionische Spezies gebildet werden.

Bestrahlt man eine wäßrige Suspension einer bestimmten, als „India ink“ bekannten Form des Kohlenstoffs mit einem Hochleistungspulslaser, so wird die Lösung rasch transparent, was eine Folge des bei der Reaktion zwischen Kohlenstoff und Wasserdampf auftretenden Kohlenstoffverbrauchs ist: Das Erhitzen der Kohlenstoffteilchen bei der Absorption von Laserstrahlung^[3,4] ermöglicht die Reaktion von Kohlenstoff und Wasser zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wobei allmählich sowohl der Durchmesser der Kohlenstoffteilchen

als auch die Gesamtkohlenstoffmenge in der Suspension abnehmen. Kürzlich wurden Verringerungen der Teilchengrößen auch bei kolloidalen Silber- und Goldsuspensionen nachgewiesen.^[5,6] Das legt nahe, in diesen Systemen nach chemischen Reaktionen zu suchen, die an den Veränderungen beteiligt sind, auch wenn sie im Vergleich zum Kohlenstoff-Wasser-System andere Merkmale aufweisen. Bei den ersten Experimenten versuchten wir herauszufinden, ob sich durch Bestrahlen eines Goldsols mit einem Puls laser Au^{3+} -Ionen bilden.

In wäßriger Suspension vorliegende Goldteilchen mit 100 nm Durchmesser^[9] weisen eine Oberflächenplasmonenabsorption^[1] bei 566 nm auf, die das Ergebnis gemeinsamer Oszillationen der Elektronen in diesen kleinen Teilchen sind und die charakteristische Farbe des Sols bedingen, wie anhand des Absorptionsspektrums deutlich wird (Einschub in Abbildung 1). Beim zweiminütigen Bestrahlen der Suspension bei 10 Hz und mit einer Energie von 330 mJ pro Puls mit unfokussiertem Laserlicht (532 nm, 15 ns), das von einem

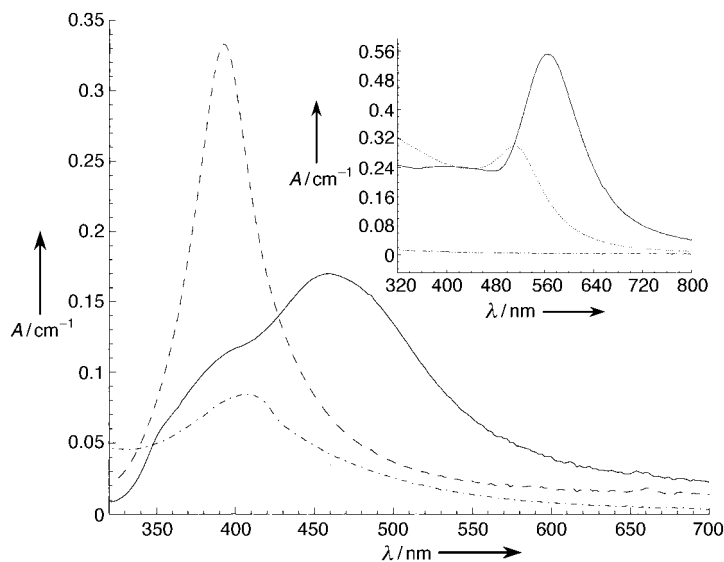


Abbildung 1. Auftragung der optischen Absorption A eines Silbersols gegen die Wellenlänge λ vor der Bestrahlung (—), nach der Bestrahlung (---) und nach Bestrahlung in Anwesenheit von KI (— · —). Die I^- -Ionen reagieren mit Ag^+ -Ionen unter Bildung von AgI . Einschub: Auftragung der optischen Absorption eines Goldsols gegen die Wellenlänge vor der Bestrahlung (—), nach der Bestrahlung (---) und nach Bestrahlung in Anwesenheit von CN^- -Ionen (— · —).

frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser erzeugt wurde, bilden sich kleinere Goldteilchen, was sich durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen ließ^[10] und durch die in Abbildung 1 gezeigte Verschiebung der Plasmonenabsorption zu 512 nm ebenfalls belegt wird. Wir führten dann Experimente zum Nachweis von Ionen durch, deren Bildung einer der Schritte bei der Teilchenverkleinerung sein sollte. Dazu verwendeten wir SnCl_2 , das als Farbindikator die Gegenwart von Au^{3+} -Ionen anzeigt. Nach dem Bestrahlen eines 0.2 mM Sols von Goldteilchen mit 100 nm Durchmesser gaben wir die gleiche Menge einer 2 mM SnCl_2 -Lösung zum Sol. Die Lösung nahm sofort eine dunkelvioletten Farbe an, die auch als Cassiuscher Goldpurpur^[11] bekannt ist, was belegt, daß

[*] Prof. Dr. G. J. Diebold, T. E. McGrath, A. C. Beveridge
 Department of Chemistry
 Brown University
 Providence, RI 02912 (USA)
 Fax: (+1) 401-863-2594
 E-mail: gerald_diebold@brown.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Studies (grant ER13235) gefördert.

Au^{3+} -Ionen vorhanden sind. In einem weiteren Experiment wurden CN^- -Ionen (1 mM), die mit Au^{3+} -Ionen zu $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ reagieren, vor dem Bestrahlen zur Suspension aus Goldteilchen gegeben (100 nm Durchmesser, 0.1 mM kolloidales Gold), um die freiwerdenden Au^{3+} -Ionen während des Verkleinerungsprozesses abzufangen. Nach der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Bestrahlung wies das zuvor flache, wenig aussagekräftige Absorptionsspektrum keine der Plasmonenabsorptionen bei 566 und 512 nm auf (Einschub in Abbildung 1), was darauf hinweist, daß die 100 nm großen Goldteilchen abgebaut werden, ohne kolloidale Goldteilchen mit kleinerem Durchmesser zu bilden. Bei ähnlichen, mit Cl^- -Ionen durchgeführten Experimenten wurden Absorptionsspektren erhalten, die ebenfalls keine der typischen Oberflächenplasmonenabsorptionen von Gold aufwiesen, was auch für diese Untersuchungen belegt, daß die Ionenbildung bei der Verkleinerung der bestrahlten Teilchen ein essentieller Teil des Mechanismus ist.

Die von uns verwendeten kolloidal gelösten Silberteilchen^[9] wiesen TEM-Untersuchungen zufolge keine einheitlichen Durchmesser auf und waren im allgemeinen nicht einmal kugelförmig. Das Sol absorbiert daher in einem breiten Spektralbereich.^[1] Wie in Abbildung 1 gezeigt ist, wird die normalerweise durchsichtige kolloidale Lösung, die eine breite, schwache, sich zwischen 350 und 550 nm erstreckende Absorptionsbande aufweist, durch Bestrahlen mit frequenzverdoppeltem Licht eines Nd:YAG-Lasers hellgrün. Dies liegt an einer starken Oberflächenplasmonenabsorption bei 397 nm, die von Teilchen bedingt wird, deren Durchmesser zwischen 5 und 15 nm betragen. Zu den oben beschriebenen, mit Gold durchgeführten Experimenten analoge Untersuchungen führten wir mit 26 mM Silbersolen durch, die mit Iodid (2 mM) versetzt wurden, um möglicherweise durch die Laserbestrahlung entstehende Ag^+ -Ionen auszufällen. Anstelle einer starken Intensitätszunahme der Oberflächenplasmonenabsorption bei 397 nm, die bei reinen Silbersolen nach der Bestrahlung bei 532 nm auftritt, nahm die Absorption der I^- -haltigen Suspension bei 397 nm ebenso ab wie die im sichtbaren Bereich des Spektrums (Abbildung 1). Auch in diesem Fall liefert der merkbare Effekt des Vorhandenseins eines Anions, das mit dem Metallkation des Kolloids reagiert, einen eindeutigen Hinweis darauf, daß die Bildung von Ionen der Primärschritt bei der Verkleinerung der Metallkolloide ist.

Wir untersuchten auch die Zeiten, die zum Abbau und zur Umlagerung der kolloidalen Teilchen benötigt werden. Die Intensität der breiten Oberflächenplasmonenabsorption von Silber wurde unter Verwendung eines Ar^+ -Lasermessstrahls (488 nm) verfolgt und gegen die Zeit aufgetragen, nachdem die Reaktion mit dem Nd:YAG-Laser angeregt worden war. Der Meß- und der Anregungsstrahl (532 nm) wurden nahezu colinear auf eine Küvette mit einer 1 cm² großen Öffnung gerichtet. Die Absorption der Suspension nimmt bei 488 nm innerhalb von Mikrosekunden ab (Einschub in Abbildung 2) und entspricht einer allgemeinen Abnahme der Absorption der Lösung in einem Wellenlängenbereich von mehreren hundert Nanometern, was durch die Abnahme der mittleren Größe der Teilchen bedingt wird. In einem zweiten Experiment wurde die Zunahme der Intensität der Plasmonenab-

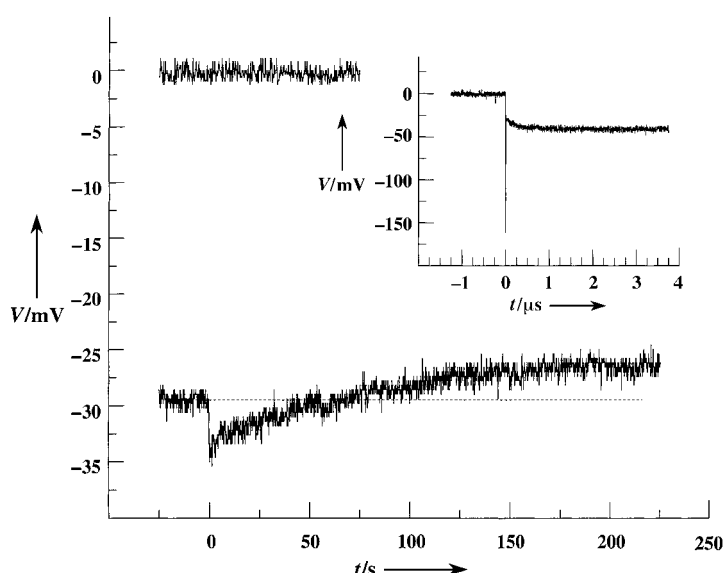


Abbildung 2. Untere Kurve: Auftragung der Spannung V einer Photodiode gegen die Zeit t der Änderung der Transmission einer Silbersuspension bei 422 nm nach Bestrahlung der Küvette mit einem einzelnen Laserpuls (15 ns, 532 nm). Obere Kurve: Basislinie der Photodiode (aufgenommen mit blockiertem Meßstrahl). Die gleichbleibende, mit der gepunkteten Linie dargestellte Transmission der Lösung vor der Bestrahlung mit dem Nd:YAG-Laser kann Streuungen und Absorptionen großer Teilchen zugeordnet werden. Einschub: Auftragung der Ausgangsspannung eines Photomultipliers gegen die Zeit, aus der die Änderung der Transmission der breiten Kontinuumsabsorption einer Silbersuspension bei 488 nm nach Bestrahlen mit Laserlicht der Wellenlänge 532 nm ersichtlich wird. Nach einem Energiepuls (330 mJ) bei 532 nm, der bei $t=0$ als scharfes Signal deutlich erkennbar ist, wird eine Zunahme der optischen Transmission festgestellt.

sorption bei 397 nm durch Verfolgen der Absorption des Meßlaserstrahls (422 nm) untersucht. Der anfängliche Rückgang der Absorptionsintensität der Suspension bei 422 nm kann der allgemeinen Abnahme der Absorption der Suspension über einen weiten Wellenlängenbereich zugeordnet werden. Die auf die Bildung neuer Teilchen zurückzuführende Absorptionszunahme dauert einige hundert Sekunden und kann je nach Bestrahlungsbedingungen wie Fluenz und Pulszahl erhebliche Unterschiede aufweisen. Analoge Experimente, die mit einem Goldsol durchgeführt wurden, ergaben, daß für Abbau und Umlagerung der Goldteilchen nahezu die gleiche Zeit erforderlich ist. Die Ergebnisse dieser beiden Experimente sind mit einem Mechanismus in Einklang, bei dem Metallteilchen teilweise zu Ionen umgewandelt werden, die aus den Teilchen herausdiffundieren und später chemisch reduziert werden, wobei neue, kleinere kolloidale Teilchen entstehen. Die zeitliche Entwicklung der Oberflächenplasmonenabsorption der neu entstehenden Teilchen weist auf einen dynamischen Prozeß hin, der typischerweise bei der chemischen Bildung von Kolloiden auftritt.^[12, 13]

Wir führten auch Übergangsgitter-Experimente durch, um die zeitliche Entwicklung der mit intensivem Laserlicht bestrahlten Teilchen zu verfolgen. Bei der Übergangsgitter-Technik (transient grating technique)^[14] wird ein Laserstrahl in zwei gleichstarke Strahlen geteilt, die dann wieder vereinigt werden. So erhält man im Raum ein Interferenzmuster mit Minima und Maxima im elektrischen Feld. Entsteht dieses

Interferenzmuster in einer schwach absorbierenden Flüssigkeit, erhält man eine sinusförmige Verteilung der Wärme im Raum. Das Ergebnis dieser Wärmeverteilung ist eine thermische Ausdehnung an den Maxima und somit die Entstehung einer stehenden akustischen Welle, die wegen lokaler Dichteunterschiede als Beugungsgitter wirkt. Die zeitliche Entwicklung der Ultraschallwelle wird typischerweise dadurch verfolgt, daß ein Meßlaserstrahl im Bragg-Winkel auf das Gitter eingestrahlt und die Intensität des gebeugten Lichts aufgezeichnet wird. Dieses weist eine zeitabhängige Wellenform auf sowie eine Periode, die von der Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit sowie vom Gitterabstand abhängt. Rechnungen^[3, 15] haben ergeben, daß die Umwandlung von Energie durch chemische Reaktionen eine Frequenzverdoppelung des Transient-grating-Signals bewirkt. Dies wurde zuerst bei Kohlenstoffsuspensionen nachgewiesen,^[3] bei denen die endotherme Kohlenstoff-Wasserdampf-Reaktion durch Laserlicht initiiert wird.

Übergangsgitter-Experimente mit kolloidalem Gold ergaben ein frequenzverdoppeltes Signal bei Teilchen mit Durchmessern mit 100, 40 und 20 nm, nicht aber bei Teilchen mit 5 nm Durchmesser. Bei Goldteilchen mit Durchmessern von 100 nm und einer Wellenlänge des Laserstrahls von 532 nm sowie einer Strahlungsenergie von 50 mJ wurde ein frequenzverdoppeltes Signal erhalten, das im Lauf von 250 Laserpulsen verschwand. Übrig blieb nur das Signal der gewöhnlichen Beugung am Gitter (Abbildung 3). Erhöhte man die Strahlungsenergie auf 200 mJ, so konnte wieder das frequenzverdoppelte Signal nachgewiesen werden, das auch diesmal

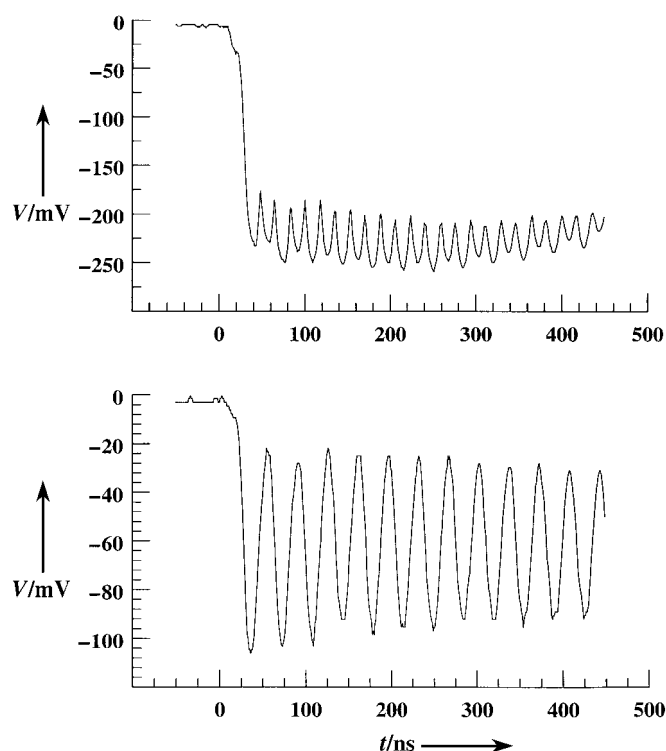


Abbildung 3. Auftragung der Ausgangsspannung eines Photomultipliers gegen die Zeit, aus der die Entwicklung des Signals der Lichtbeugung sichtbar wird. Das primäre Transient-grating-Signal (oben) weist abnehmende Amplituden auf und liegt nach 250 Laserpulsen (unten) bei der Frequenz, die dem Abstand des optischen Beugungsgitters entspricht.

allmählich verschwand, bis nur das Signal bei der berechneten Frequenz erhalten wurde. Dieser Effekt wurde auch festgestellt, als die Strahlungsleistung auf 300 mJ erhöht wurde. Das Auftreten eines frequenzverdoppelten Signals sowie dessen Wiederauftreten bei erhöhter Laserleistung legt erstens nahe, daß durch das Laserlicht eine endotherme Reaktion – die Desorption und Ionisierung von atomarem Gold unter Bildung von Au^{3+} -Ionen und drei solvatisierten Elektronen – initiiert wird, und zweitens, daß das Vermögen der Laserstrahlung, Reaktionen auszulösen, von der Fluenz sowie vom Durchmesser der Teilchen in der Suspension abhängt. Es ist bemerkenswert, daß weder eine Suspension von Goldteilchen mit 5 nm Durchmesser noch eine filtrierte^[16] Kohlenstoffsuspension derartige frequenzverdoppelte Signale ergeben; nur ein Signal, das der Beugung am optischen Gitter zugeordnet werden kann, ist nachweisbar.

Der Frage, ob der zur Ionenbildung führende Prozess linear von der Intensität des Laserstrahls abhängt, wurde durch Untersuchung der Entstehung der Plasmonenabsorption bei 397 nm in Silbersolen nachgegangen, indem die Intensität des Lasers verringert, die Gesamtmenge an absorbierter Energie in der Meßzelle aber durch Erhöhen der Laserpulse konstant gehalten wurde. Mit Strahlung der Wellenlänge 532 nm bei unterschiedlichen Intensitäten durchgeführte Experimente ergaben, daß eine Intensitätsschwelle überschritten werden muß, um das Absorptionsspektrum des Kolloids zu verändern: Viele Laserpulse geringer Energie sind wenigen hochenergetischen Laserpulsen nicht äquivalent. Bei ähnlichen Untersuchungen an Goldsolen wurde das gleiche Ergebnis erhalten. Diese Befunde sind mit einem thermischen Mechanismus der Verringerung der Teilchengröße in Einklang. Obwohl den Experimenten keine Details über den ersten, der Strahlungsabsorption folgenden Schritt entnommen werden können, ist es wahrscheinlich, daß Elektronen von der Teilchenoberfläche ausgestoßen werden,^[17, 18] was zu Ionenemissionen und Größenabnahmen führt, deren Zeitdauer von den Bestrahlungsbedingungen abhängen. Es wurde über das Vorhandensein von Elektronen nach Blitzlichtphotolysen berichtet, allerdings waren die Belege nicht völlig eindeutig.^[19, 20] Hydratisierte Elektronen, die in kürzeren Zeiten reagieren würden, sowie OH^- -Ionen, die Ag^+ -Ionen in längeren Zeiten reduzieren und durch Reaktion von Wasser mit Elektronen gebildet werden,^[21] kommen wahrscheinlich als Reduktionsmittel in Frage.^[13]

Es konnte gezeigt werden, daß Metallkolloide durch Bestrahlung von in Wasser befindlichen Metallstücken erhältlich sind, wenn man den Strahl eines Nd:YAG-Lasers mit 1.06 μm Durchmesser verwendet.^[7, 8] Bestrahlt man Silber mit einem Strahl der Energie 700 mJ aus einem unfokussierten Nd:YAG-Laser, erhält man eine Suspension, deren Absorption nach wenigen Sekunden mit bloßem Auge sichtbar ist. Mit einer Ionen-sensitiven, für Ag^+ -Ionen geeigneten Elektrode durchgeführte Untersuchungen ergaben, daß nach wenigen Laserpulsen ein starkes Ionensignal nachweisbar ist.^[22] Das Vorhandensein von Ionen nach dem Bestrahlen von Metallstücken legt nahe, daß derselbe abschließende Schritt bei der Kolloidherstellung durchlaufen wird wie bei der Verkleinerung von Kolloidteilchen: eine Diffusion, gefolgt von chemischer Reduktion und Teilchenbildung.

Ein Beleg dafür, daß der erste Schritt der Teilchenverkleinerung thermischer Art ist, ist das Fehlen jeglicher Abhängigkeit des Reduktionsvorgangs von der Laserwellenlänge. Die Absorptionsspektren kolloidaler Suspensionen von C, Au, Ag, Pt, Fe und Ni wiesen nach der Bestrahlung bei den Wellenlängen 355, 532 und 590 nm keine signifikanten Unterschiede auf.^[23] Der Beugungstheorie von Mie^[1,2] zufolge absorbieren kugelförmige Teilchen, deren Durchmesser kleiner sind als die eingestrahle Wellenlänge, Strahlung und werden gleichmäßig erhitzt. In Abwesenheit jeglicher Mechanismen zur Wärmeabgabe erwärmen sich die Teilchen unabhängig von ihrem Durchmesser alle auf die gleiche Endtemperatur. Es läßt sich allerdings zeigen,^[24] daß ein großes Teilchen, das aber immer noch kleiner als die Anregungswellenlänge ist, auf eine höhere Temperatur erwärmt wird und diese auch länger beibehält als ein kleines Teilchen, wenn Wärmeleitung möglich ist und die hierfür benötigte Zeit der Laserpulszeit ähnlich ist. Man kann sich z.B. vorstellen, daß größere Teilchen höhere „thermische Trägheitsmomente“ aufweisen als kleinere: Bei allen von der Größe der Teilchenoberfläche abhängenden Wärmeleitungs-Mechanismen werden große Teilchen ihre Temperatur länger beibehalten als kleine, was eine Folge des Volumen/Oberfläche-Verhältnisses ist, das mit der ersten Potenz des Radius zunimmt. Im Fall einer polydispersen Suspension von Teilchen in einer chemisch reaktiven Umgebung kann das folgende allgemeine Reaktivitätsprinzip formuliert werden: Die größten Teilchen in einer Suspension erreichen nach der Laserbestrahlung aufgrund ihrer größeren thermischen Trägheit eine höhere Endtemperatur und behalten diese länger bei. Sie gehen daher in stärkerem Maß chemische Reaktionen ein als die kleineren Teilchen, so daß eine größenabhängige Reaktivität vorliegt. Der erfolglose Versuch, durch Laserbestrahlung Größenveränderungen in Gold- und Kohlenstoffsuspensionen mit Teilchen kleinen Durchmessers zu bewirken, die Abhängigkeit der Frequenzverdopplung von der Laserleistung bei Übergangsgitter-Experimenten mit kolloidalem Gold sowie die Abnahme der Größe und der Dispersität von Au-, Ag-, Pt-, Ni- und Fe-Solen, die Teilchen von großem Durchmesser enthalten, lassen sich durch eine von der thermischen Trägheit abhängende Reaktivität erklären.

Obschon es in der Medizin anders formuliert wird, werden nach dem oben beschriebenen Prinzip z.B. Hämangiome („Portweinmal“) durch Laserbestrahlung entfernt, wobei große Epithelgefäße kleineren gegenüber bevorzugt koagulieren.^[25] Die Anwendung dieses Prinzips auf Metallsol zeigt eindeutig, daß die Größen und Dispersitäten kolloidaler Teilchen durch Bestrahlen mit einem gepulsten Laser gesteuert werden können. Die Teilchenverkleinerung ist vielleicht die erste Demonstration der Möglichkeiten, durch Verwendung von Lasern die physikalischen und chemischen Eigenschaften kolloidaler Teilchen zu verändern.

Eingegangen am 1. März,
veränderte Fassung am 9. Juli 1999 [Z13090]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3353–3356

Stichwörter: Gold • Kolloide • Laser-Chemie • Silber • Thermochemie

- [1] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, **1983**; die Änderung der Frolich-Frequenz (die die Farbe der Teilchen bestimmt) mit der Variation des Teilchendurchmessers zwischen 5 und 100 nm wird dort in Kap. 12.1.1 beschrieben; siehe auch Kap. 12.4.1.
- [2] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York, **1957**.
- [3] H. X. Chen, G. Diebold, *Science* **1995**, 270, 963–966.
- [4] H. Chen, T. McGrath, G. Diebold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 167–169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 163–166.
- [5] A. Takami, H. Yamada, K. Nakano, S. Koda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 781–783.
- [6] H. Kurita, A. Takami, S. Koda, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 789–791.
- [7] J. Nedderson, G. Chumanov, T. Cotton, *Appl. Spectros.* **1993**, 47, 1959–1964.
- [8] A. Fojtik, A. Henglein, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 252–254.
- [9] Die Gold- und Silbersuspensionen wurden von Ted Pella, Inc., Redding, CA, bezogen.
- [10] Von uns durchgeführte TEM-Untersuchungen erhärten die in Lit. [6] beschriebenen Ergebnisse.
- [11] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**.
- [12] M. K. Chow, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 165, 97–109.
- [13] Z. Huang, G. Mills, B. Hajed, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11542–11550.
- [14] H. J. Eichler, P. Gunter, D. W. Pohl, *Laser-Induced Dynamic Gratings*, Springer, Berlin, **1985**.
- [15] H. X. Chen, G. J. Diebold, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6730–6741. Ein frequenzverdoppeltes Transient-grating-Signal ist für endotherme chemische Reaktionen vorhergesagt, aber experimentell noch nicht eindeutig nachgewiesen worden.
- [16] Wir gehen davon aus, daß nach dem Filtrieren der Kohlenstoffsuspensionen durch ein 0.2-µm-Filter große Kohlenstoffagglomerate entfernt wurden und Einzelteilchen in der Lösung vorliegen.
- [17] T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 838–841.
- [18] T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4657–4664.
- [19] T. W. Roberti, B. A. Smith, J. Z. Zhang, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 3860–3866.
- [20] P. K. Kamat, M. Flumiani, G. V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3123–3128.
- [21] L. Onsager in *Modern Quantum Chemistry* (Hrsg.: O. Sinanoglu), Academic Press, New York, **1965**, S. 123–128.
- [22] Ag⁺-Ionen wurden mit der Ionen-sensitiven Elektrode auch bei Bestrahlungen kolloidaler Silbersole nachgewiesen.
- [23] Die Größenabnahme wurde entweder durch TEM oder durch dynamische Lichtstreuung nachgewiesen. Bestrahlungen von kolloidalem Silber bei 355 nm führten nicht zu kleineren Teilchen; bei dieser Wellenlänge kann sich photochemisch Ag₂O bilden.^[13]
- [24] H. X. Chen, Dissertation, Brown University, **1997**. Die Berechnungen von Chen zeigen den Einfluß der Wärmeleitung und der Laserpulsdauer auf die Oberflächentemperatur der Teilchen für Teilchen innerhalb des Rayleigh-Bereichs an. Der im Text beschriebene Einfluß muß bei jedem von der Oberflächengröße abhängigen Wärmeableitungsmechanismus auftreten. Bei Wärmeabgaben von mit einem Laser bestrahlten Teilchen müssen die Wärmeleitung zur umgebenden Flüssigkeit sowie die Entstehung von Phasenübergängen in der die Teilchen umgebenden Flüssigkeit berücksichtigt werden, die beide der Teilchenoberfläche proportional sind.
- [25] C. C. Dierickx, J. M. Casparian, V. Venugopalan, W. A. Farinelli, R. R. Anderson, *J. Invest. Dermatol.* **1995**, 105, 709–714; M. J. van Gemert, A. J. Welch in *Optical-Thermal Response of Laser-irradiated Tissue* (Hrsg.: A. J. Welch, M. J. C. van Gemert), Plenum, New York, **1995**.