

1 Theorie

Übersättigung

Übersättigung tritt ein, wenn die Konzentrationen der Metallkationen und des Reduktionsmittels in Lösung sehr hoch sind. Dies führt zur Bildung vieler kleiner Nanopartikel einheitlicher Größe.

Bulk

Bezeichnet das Volumen eines Festkörpers, in dem möglichst viele Atome koordinativ abgesättigt werden können. Der Begriff wird auch verwendet, um makroskopische metallische Festkörper zu bezeichnen, deren optische Eigenschaften von denen nanoskaliger Partikel abweichen.

Ostwald-Reifung

Ein typischerweise diffusionskontrollierter Vorgang des Partikelwachstums. Aufgrund des hohen Drucks an der Grenzfläche (bedingt durch Oberflächenspannung) haben kleinere Partikel eine erhöhte Löslichkeit, da ihre ungesättigten Oberflächenatome durch Lösungsmittelmoleküle koordiniert werden können. Entsprechend dem ersten Fick'schen Gesetz lösen sich kleine Nanokristalle auf (hohe Konzentration), und die Atome wandern zu den bereits größeren Kristallen (kleinere Konzentration), wodurch diese wachsen.

monodispers

Beschreibt Partikel, die eine einheitliche Größe aufweisen. Die Ostwald-Reifung kann genutzt werden, um relativ monodisperse Partikel einer gewünschten Größe herzustellen.

LaMer-Dinegar-Modell

ie zugrundeliegende Modellvorstellung, die das Partikelwachstum in Lösung beschreibt. Dieses Modell stellt den schematischen zeitlichen Verlauf der Konzentration der gelösten Metallkationen bei der Bildung kleiner Nanokolloide dar. Durch geschickte Wahl der Konzentrationen, Reaktionszeit und Temperatur kann die Größe der gewünschten Nanokolloide zuverlässig beeinflusst werden.

Quantenpunkte, 2023 Nobelpreis Chemie

Quantenpunkte sind halbleitende Nanokristalle (wie CdCh), deren Größe genau kontrolliert wird, um ihre Eigenschaften zu steuern. Die kontrollierte Herstellung dieser Partikel nach dem LaMer-Dinegar-Modell brachte Moungi Bawendi, Louis Brus und Aleksei Ekimov 2023 den Nobelpreis für Chemie ein. Je nach Größe lumineszieren die Kristallite in unterschiedlichen Farben.

Agglomeration

Der Prozess, bei dem kleine Nanopartikel zu größeren Partikeln zusammenwachsen. Die chemische Stabilisierung von Nanopartikeln zielt darauf ab, die Agglomeration zu verhindern.

Ausflockung

Ein Prozess, der ebenso wie die Agglomeration sterisch oder elektronisch verhindert werden muss, um Nanopartikel in Dispersionen stabil zu halten.

Hülle

Eine schützende Schicht, die von organischen Verbindungen gebildet wird, die sich an der Oberfläche von Nanopartikeln anordnen, um deren Agglomeration und Auflösung zu verhindern.

Ligand

Organische Moleküle, die einer Dispersion zugesetzt werden, sich an der Oberfläche der Nanopartikel anordnen und eine schützende Hülle bilden, um die Partikel zu stabilisieren.

Kolloid

Ein insgesamt funktionalisiertes Partikel, das aus dem Nanopartikel und der schützenden Hülle aus Liganden besteht.

Dispersion

Das System, das die Kolloide und das Dispersionsmittel (Lösungsmittel) umfasst.

Sol

Die Bezeichnung für die gesamte Dispersion (System Kolloide + Dispersionsmittel). Die Farbigkeit solcher Sole (Nanosole) wird typischerweise mittels Absorptionsspektroskopie untersucht.

Drude-Modell

Eine Modellvorstellung zur Beschreibung metallischer Festkörper. Es betrachtet Metalle als eine Ansammlung fixierter Metallkationen-Rümpfe in einem „See“ (Gas) aus frei beweglichen, delokalisierten Elektronen.

Feldkomponente E

Die elektrische Feldkomponente des Lichts (einer elektromagnetischen Welle), die durch die wirkende Lorentzkraft Elektronen verschiebt und die beweglichen Elektronen des Metalls zur Schwingung um ihre Gleichgewichtslage anregt.

elektrisches Dipolmoment μ_{el}

Wird durch die Verschiebung r eines Elektrons aus der Gleichgewichtslage erzeugt. Es hat die Einheit Cm und ist definiert als $\mu_{el} = -er$.

Polarisation P

Eine makroskopische Größe (Einheit: Cm^2) im Metall, die durch die Vielzahl der erzeugten Dipolmomente entsteht. Sie ist im Mittel die Summe aller durch das Licht induzierten Dipolmomente, normiert auf ein Volumen ($P = n_e \mu_{el}$) und ist direkt proportional zur einwirkenden Feldstärke E . In kleineren Partikeln ist die Polarisation geometrisch bedingt kleiner.

relative elektrische Permittivität ε_r

Eine dimensionslose Größe ($\varepsilon_r = 1 + \chi_{el}$) die sich aus der elektrischen Suszeptibilität χ_{el} ergibt und eng mit den optischen Eigenschaften von Festkörpern verknüpft ist. Sie ist von der Frequenz ω des eingestrahlten Lichts abhängig.

Plasmafrequenz

Die natürliche Eigenfrequenz der kollektiv schwingenden Elektronen im Metall ($\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}$). Sie hängt von der Elektronendichte n_e des Metalls ab. Bei Lichtfrequenzen unterhalb der Plasmafrequenz reflektiert ein Metall total, bei Frequenzen oberhalb wird es transparent.

Plasma

Der ionisierte Zustand eines Gases, in dem frei bewegliche Ladungsträger vorkommen. Es wird oft als vierter Aggregatzustand bezeichnet und entsteht bei hohen Temperaturen, die zur Ionisierung von Atomen ausreichen. Das Drude-Modell idealisiert das Metall als Plasma.

elektrisches Feld E_{lokal}

Das elektrische Feld, das ein metallisches Nanopartikel als oszillierender Dipol ausstrahlt, mit der gleichen Frequenz wie das eingehende Feld. Die Oberflächen-Plasmawelle verstärkt dieses lokal vorliegende elektrische Feld auf der Partikeloberfläche.

Rayleigh-Streuung

Elastische Streuung von eingehendem sichtbarem Licht durch Nanopartikel, die sehr viel kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts.

nanoskalige Antennen

Metallische Nanopartikel können als nanoskalige Antennen dienen, da die Oberflächen-Plasmawelle das lokal vorliegende elektrische Feld auf der Oberfläche verstärkt, wodurch beispielsweise die Lumineszenz von dort angebrachten Molekülen enorm verstärkt werden kann.

stehende Welle

Eine stabile Oberflächen-Plasmawelle, die sich in einem geometrisch eingeschränkten Nanopartikel ausbildet und eine Quantisierungsbedingung zur Folge hat.

Quantisierungsbedingung

Eine Bedingung, die durch die Geometrie des Nanopartikels vorgegeben ist. Sie führt dazu, dass eine stehende Oberflächen-Plasmawelle nur durch Licht einer bestimmten resonanten Frequenz gebildet werden kann.

lokalisiertes Oberflächenplasmon/Partikelplasmon

Eine Anregung, bei der ein resonantes Photon in ein Teilchen umgewandelt wird, das einer resonanten Plasmawelle entspricht. Diese Anregung wird als lokalisiertes Oberflächenplasmon (LSPR) oder passender als Partikelplasmon bezeichnet. Diese Plasmonen sind an der Oberfläche der Nanopartikel lokalisiert.

Clausius-Mossotti-Gleichung

Eine Gleichung, die verwendet werden kann, um die mikroskopische Polarisierbarkeit α eines sphärischen Nanopartikels mit Radius R in einem Dispersionsmedium zu bestimmen: $\alpha = 4\pi R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$

photonischer Effekt

Ein Effekt, bei dem die lokalisierte Partikelplasmonenresonanz durch das umgebende Lösungsmittel verschoben wird (auch als nano-photonischer Effekt bezeichnet), da das Lösungsmittel durch seine eigene Polarität polarisierend auf die Nanopartikel wirkt.

Komplementärfarbe

Die Farbe, die das menschliche Auge registriert. Da ein Stoff nur Licht bestimmter Wellenlängen absorbiert, sieht man immer die Farbe, die der Absorptionswellenlänge komplementär ist, da sie vom restlichen reflektierten Teil des Weißlichts hervorgerufen wird.

Absorptionsspektroskopie

ine Untersuchungsmethode, mit der die Farbigkeit und die Absorptionswellenlängen von Stoffen quantitativ erfasst werden können. Sie dient zur Untersuchung der Farbigkeit von Solen.

Transmission

Die Messung von Absorptionsspektren, die typischerweise für transparente Lösungen durchgeführt wird (lat. transmittere: übersenden).

Blazegitter

Wird im Monochromator moderner UV-Vis-Absorptionsspektrometer verwendet (oft auch als Stufengitter bezeichnet), um das Weißlicht einer Lampe in seine einzelnen Spektralteile zu zerlegen.

Transmissionsgrad $T(\lambda)$

Definiert als das Verhältnis zwischen der abgeschwächten Intensität $I(\lambda)$ nach Durchgang durch die Probe und der Referenzintensität I_0 : $T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0}$.

Extinktion $E(\lambda)$ /optische Dichte $OD(\lambda)$

Eine Größe, die mit dem Transmissionsgrad verknüpft ist: $E(\lambda) = OD(\lambda) = -\log T(\lambda)$. Sie dient als Maß für die Absorption einer bestimmten Wellenlänge durch die Lösung bei einer definierten Schichtdicke d .

Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$

Ein Maß für die Absorption, das vom Einfluss der Schichtdicke d unabhängig ist. Er ist definiert als $\alpha(\lambda) = \frac{\ln 10}{d} E(\lambda)$ und wird typischerweise in Einheiten von cm^{-1} angegeben. Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten gibt die Schichtdicke an, bei der die Lichtintensität auf etwa 37 % des Ausgangswertes abgeklungen ist.

2 Durchführung

2.1 Herstellung stabilisierter Ag-Nanokeime

- 5 mL 2,5 mM Trinatriumcitrat (Dihydrat; $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) herstellen

$$\Rightarrow n = 2,5 \frac{mmol}{L} * 5 \cdot 10^{-3} L = 0,0125 mmol = 1,25 \cdot 10^{-5} mol;$$

$$\Rightarrow m = 1,25 \cdot 10^{-5} mol * 294,1 \frac{g}{mol} = 3,68 \cdot 10^{-3} g = 3,68 mg$$

- Unter rühren: Zugabe 4 mL 0,7 mM Polyvinylpyrrolidon (PVP) + 0,4 – 0,5 mL 10 mM $NaBH_4$

$$\Rightarrow PVP: n = 0,7 \frac{mmol}{L} * 5 \cdot 10^{-3} L = 3,5 \cdot 10^{-3} mmol = 3,5 \cdot 10^{-6} mol;$$

$$k m = 3,5 \cdot 10^{-6} mol * 40000 \frac{g}{mol} = 0,14 g = 140 mg$$

$$\Rightarrow NaBH_4: n = 10 \frac{mmol}{L} * 1 \cdot 10^{-3} L = 0,01 mmol = 1 \cdot 10^{-5} mol;$$

$$m = 1 \cdot 10^{-5} mol * 37,83 \frac{g}{mol} = 3,78 \cdot 10^{-4} g = 0,378 mg$$

- Zugabe 5 mL 0,5 mM $AgNO_3$ zügig mit einem Schuss unter kontinuierlichem rühren

$$\Rightarrow n = 0,5 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L} * 10^{-3} L = 5 \cdot 10^{-6} mol;$$

$$m = 5 \cdot 10^{-6} mol * 169,87 \frac{g}{mol} = 8,49 \cdot 10^{-4} g = 0,849 mg$$

- Rühren bei RT für ca. 20 min bis intensive Gelbfärbung
- wenn nach 30 min keine Färbung: Zugabe 1-3 Tropfen $NaBH_4$ -Lösung
- Schnappi mit Alufolie umwickeln
- UV-Vis-Absorptionsspektrum

2.2 Herstellung stabilisierter Ag-Nanoprismen variabler Größe

- in Schnappi: 5 mL bidest. Wasser, 0,1 mL 10 mM L-(+)-Ascorbinsäure, variiertes Volumen Ag-Nanokeimlösung, kurz schütteln

$$\Rightarrow n = 1 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{L} * 5 \cdot 10^{-4} L = 5 \cdot 10^{-6} mol;$$

$$m = 5 \cdot 10^{-6} mol * 176,12 \frac{g}{mol} = 8,81 \cdot 10^{-4} g = 0,881 mg$$

Laufnummer	Volumen Keimlösung [mL]
1	0,65
2	0,40
3	0,20
4	0,10
5	0,02

- Zugabe 3 mL 0,5 mM AgNO₃ mit Geschwindigkeit von etwa $1 \frac{mL}{min} \Rightarrow$ Farbbänderung
- Zugabe 0,5 mL 25 mM Trisodiumcitrat-Lösung, stehen lassen für 15 min

$$\Rightarrow n = 25 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L} * 1 \cdot 10^{-3} L = 2,5 \cdot 10^{-5} mol;$$

$$m = 2,5 \cdot 10^{-5} mol * 294,1 \frac{g}{mol} = 7,35 \cdot 10^{-3} g = 7,35 mg$$

- Lösungen (ohne Blitz) nebeneinander aufgestellt fotografieren
- UV-Vis-Absorptionsspektrum

2.3 Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe der Ag-Nanokolloide

- Entnahme einiger Tropfen aus Sol 1 o. 2 (aufschreiben!), Zugabe in Einmalküvette
- Auffüllen mit DMSO, schütteln bis zur Homogenisierung
- Foto, UV-Vis-Absorptionsspektrum

2.4 Thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Formveränderung der Nanoprismen

- Sol 4 in Schnappi & Küvette
- **Thermodynamisch:** mit Parafilm verschließen, tauchen in 80 – 100°C Wasserbad
- Entnahme Teil nach 15, 30, 45, 60 min, Überführen in Küvette: Foto, UV-Vis-Absorptionsspektrum
- **Kinetisch:** Küvette mit UV-Lampe ($\lambda = 365 nm$) bestrahlen, nach 15, 30, 45, 60 min: Foto, UV-Vis-Absorptionsspektrum