

# **Versuchsskript**

## **Größen- und formabhängige Veränderung der Farbigkeit von Ag-Nanokolloiden**

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

*Anorganische Photoaktive Materialien*

*Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf*

E-Mail: [markus.suta@hhu.de](mailto:markus.suta@hhu.de)

Version vom Wintersemester 2025/2026

## *Inhaltsverzeichnis*

### **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Zielsetzung des Versuchs</b>	<b>3</b>
<b>2 Theoretische Hintergründe</b>	<b>3</b>
2.1 Chemische Stabilisierung von Nanopartikeln in Dispersionen . . . . .	3
2.2 Optische Eigenschaften von Metallen und Konzept der Plasmafrequenz . . . . .	4
2.3 Größenabhängigkeit der Farbe von metallischen Nanopartikeln . . . . .	7
2.4 Einfluss des umgebenden Lösungsmittels auf die Farbe von Nanosolen . . . . .	10
2.5 Aufbau eines UV-Vis-Absorptionsspektrometers und optische Kenngrößen . . . . .	10
<b>3 Versuchsvorschrift</b>	<b>12</b>
3.1 Allgemeine Hinweise . . . . .	12
3.2 Herstellung stabilisierter Ag-Nanokeime . . . . .	12
3.3 Herstellung stabilisierter Ag-Nanoprismen variabler Größe . . . . .	12
3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe der Ag-Nanokolloide . . . . .	13
3.5 Thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Formveränderung der Nanoprismen . . . . .	13
3.6 Hinweise zum anzufertigenden Protokoll . . . . .	14
<b>4 Weiterführende Literatur</b>	<b>15</b>

## 1 Zielsetzung des Versuchs

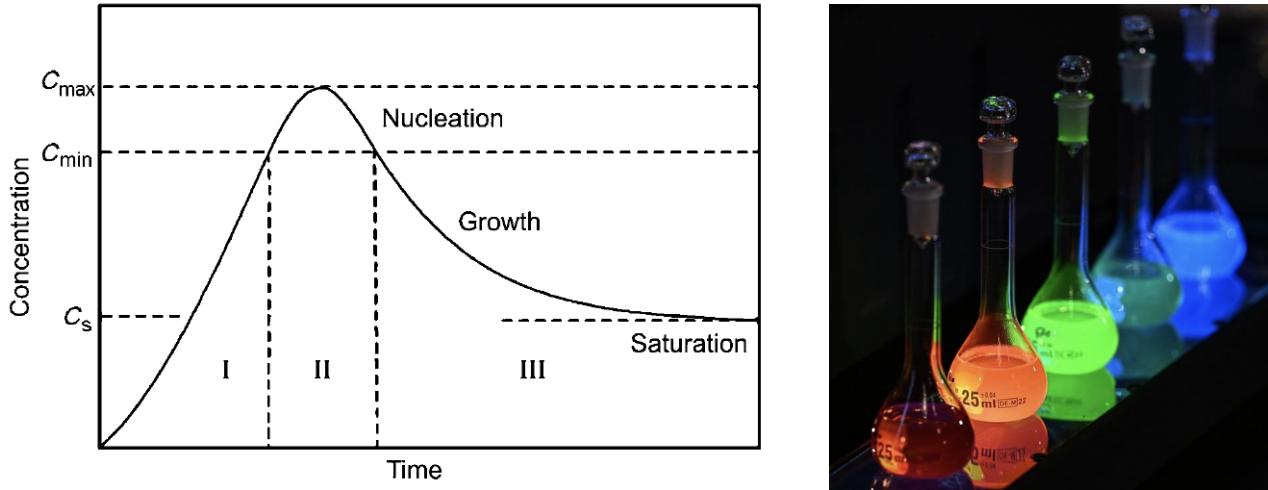
Dieser Versuch gibt eine Einführung in die optischen Eigenschaften von Metallen und Metallnanopartikeln. Sie lernen, was Kolloide sind, wie sie sich in unterschiedlicher Größe kontrolliert in Lösungen mit Hilfe organischer Liganden stabilisieren lassen und welchen Einfluss die Größe und Form der Partikel, sowie die Wahl des Lösungsmittels auf die Farbe von Dispersionen solcher Partikel haben können. Im Rahmen dieses Versuchs sollen auch die Grundzüge optischer Absorptionsspektroskopie als Untersuchungsmethode der Farbigkeit solcher sogenannten Sole erlernt werden.

## 2 Theoretische Hintergründe

### 2.1 Chemische Stabilisierung von Nanopartikeln in Dispersionen

In diesem Abschnitt wollen wir auf die Wichtigkeit der Stabilisierung von Nanopartikeln in Lösung eingehen und dabei auch einige Begriffe einführen. Wenn Metallkationen in Lösung mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels zur den Elementen reduziert werden, bilden sich zunächst viele kleine Kristallisationskeime (s. Abb. 1, Phase I). Sind die Konzentrationen der Metallkationen und des Reduktionsmittels sehr hoch, so tritt **Übersättigung** ein und es bilden sich besonders viele kleine Nanopartikel einheitlicher Größe (s. Abb. 1, Phase II). Diese tendieren thermodynamisch jedoch aufgrund ihres hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen dazu sich zu vergrößern, da auf diese Weise möglichst viele Atome im Volumen (oder im sogenannten **Bulk**) koordinativ abgesättigt werden können. Typischerweise erfolgt dieser Vorgang diffusionskontrolliert nach der sogenannten **Ostwald-Reifung**. Der hohe Druck an der Grenzfläche (bedingt durch die Oberflächenspannung) der Nanopartikel bewirkt eine erhöhte Löslichkeit kleinerer Partikel, da die koordinativ ungesättigten Atome an der Oberfläche auf diese Weise durch die Lösungsmittelmoleküle vollständig koordiniert werden können.<sup>1</sup> Nach dem ersten Fick'schen Gesetz wandern Teilchen entlang eines Konzentrationsgefälles, sodass sich die kleinen Nanokristalle mit kleinem Volumen und großer Konzentration auflösen und die Atome hin zu denen mit bereits größerem Volumen und kleiner Konzentration wandern. Die Konsequenz: Die größeren Nanokristalle wachsen auf Kosten der kleineren. Die Ostwald-Reifung kann somit genutzt werden, um je nach Reaktionszeit relativ **monodisperse** Partikel einer gewünschten Größe herzustellen (s. Abb. 1, Phase III). Das *Volumen* der Partikel skaliert dabei etwa *linear mit der Zeit*. Diese zugrundeliegende Modellvorstellung des Partikelwachstums in Lösung wird nach ihren Pionieren als **LaMer-Dinegar-Modell** bezeichnet. Über geschickte Wahl der Konzentrationen der einzelnen Komponenten, der Reaktionszeit, und vor allem der Temperatur kann also die Größe der gewünschten Nanokolloide zuverlässig beeinflusst werden. Inzwischen gelang diese Konzeption auch zu großer Berühmtheit: Die Gruppe um Moungi Bawendi am MIT machte sich diese Idee 1993 zunutze, um die ersten **Quantenpunkte** aus halbleitendem CdCh ( $Ch = S, Se, Te$ ) mit genau kontrollierter Größe herzustellen. Dafür wurde er anteilig (zusammen mit Louis Brus von der Columbia University in New York und Aleksei Ekimov, zum damaligen Zeitpunkt am Vavilov-Institut für Optik in St. Petersburg) **2023 mit dem Nobelpreis für Chemie** ausgezeichnet. Um die Größe der Nanokristalle zu steuern und vor allem auch kleine Nanokristalle zu stabilisieren, müssen diese an der Oberfläche so

<sup>1</sup> Eine weitere interessante Beobachtung, die aus dem hohen Grenzflächendruck folgt, ist die **Schmelzpunktterniedrigung** nanokristalliner Feststoffe. Beispielsweise schmilzt ein Goldbarren unter Normalbedingungen bei etwa 1065 °C, während Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 5 nm bereits bei etwa 700 °C schmelzen!



**Abbildung 1:** Links: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration der gelösten Metallkationen in einem Lösungsmittel bei der Bildung kleiner Nanokolloide nach LaMer und Dinegar (adaptiert nach [1]). Rechts: Moderne Anwendung des LaMer-Dinegar-Modells: Herstellung von CdSe-Halbleiter-Quantenpunkten mit kontrollierter Größe der Nanokristalle, die je nach Größe der Kristallite in unterschiedlichen Farben lumineszieren (© Jonathan Nackstrand/AFP/Getty Images, Zugriff: 01.10.2024).

funktionalisiert werden, dass einerseits die **Agglomeration** und **Ausflockung** der Partikel sterisch oder elektronisch verhindert wird, andererseits die Oberflächenatome jedoch auch an dem Übergang in Lösung gehindert werden. Aus diesem Grund setzt man solchen Dispersionen aus Nanopartikeln typischerweise organische Verbindungen zu, die sich an der Oberfläche der Partikel anordnen und damit eine schützende **Hülle** um die Partikel bilden. In dem Fall nennt man die organische Moleküle **Liganden** und das insgesamt funktionalisierte Partikel ein **Kolloid**. Diese sind in einem Lösungsmittel, dem **Dispersionsmittel**, dispergiert. Die gesamte Dispersion (also das System Kolloide + Dispersionsmittel) wird als **Sol** bezeichnet.

## 2.2 Optische Eigenschaften von Metallen und Konzept der Plasmarfrequenz

Metalle wie Eisen (Fe) oder Silber (Ag) sind uns typischerweise aus dem Alltag als glänzend und mit dunkler Farbe geläufig. Darüber hinaus sind die meisten Metalle gute elektrische Leiter. Diese letzte Eigenschaft ist kennzeichnend und deutet an, dass in metallischen Festkörpern die Elektronen relativ frei beweglich sind. Diese Idee griff *Paul Drude* auf und beschrieb metallische Festkörper als Ansammlung fixierter Metallkationen-Rümpfe, die sich in einem See (physikalisch: Gas) aus frei beweglichen, delokalisierten Elektronen befinden. Diese Modellvorstellung von Metallen wird allgemein als **Drude-Modell** bezeichnet.

Durch ihre freie Beweglichkeit neigen die Elektronen für gewöhnlich nicht dazu sichtbares Licht zu absorbieren und reflektieren es einfach. Auf diese Weise lässt sich der metallische Glanz verstehen. Dennoch wechselwirken die Elektronen mit dem Licht. Licht ist eine elektromagnetische Welle und die

## 2 Theoretische Hintergründe

elektrische Feldkomponente  $\mathbf{E}$  verschiebt ein Elektron aufgrund der dadurch wirkenden Lorentzkraft,

$$\mathbf{F}_{\text{el}} = -e\mathbf{E}, \quad (1)$$

mit  $-e$  als der Elementarladung des Elektrons. Eine solche Verschiebung  $\mathbf{r}$  aus der Gleichgewichtslage erzeugt ein elektrisches Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}_{\text{el}}$  (Einheit: Cm),

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{el}} = -e\mathbf{r}. \quad (2)$$

Makroskopisch werden im Metall somit eine Vielzahl von Dipolmomenten erzeugt, je nach Elektronendichte  $n_e$ . Das äußert sich in einer makroskopischen Polarisation  $\mathbf{P}$  (Einheit: C m m<sup>-3</sup> = C m<sup>-2</sup>), die also im Mittel die Summe aller durch das Licht induzierten Dipolmomente normiert auf ein Volumen darstellt,

$$\mathbf{P} = n_e \boldsymbol{\mu}_{\text{el}} = -n_e e \mathbf{r}. \quad (3)$$

Die Polarisation ist andererseits natürlich von der Größe der einwirkenden elektrischen Kraft und somit der elektrischen Feldstärke abhängig. Typischerweise ist die Polarisation eines Stoffes direkt proportional zur einwirkenden Feldstärke,<sup>2</sup>

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_{\text{el}} \mathbf{E}. \quad (4)$$

$\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante und  $\chi_{\text{el}}$  wird als *elektrische Suszeptibilität* bezeichnet. Diese Größe ist dimensionslos und stellt ein Maß dafür dar, wie sehr ein Stoff auf ein einwirkendes elektrisches Feld reagiert. Ist  $\chi_{\text{el}}$  groß, ist ein Stoff gut polarisierbar und die enthaltenen Ladungen leicht verschiebbar. Eine uns Chemikerinnen und Chemikern geläufigere Größe ist die **relative elektrische Permittivität**  $\epsilon_r$  (lat. *permittere*: erlauben, durchlassen), die sich leicht aus der Suszeptibilität ergibt,

$$\epsilon_r = 1 + \chi_{\text{el}}. \quad (5)$$

Diese Größe ist, wie wir weiter unten sehen werden, eng mit den optischen Eigenschaften von Festkörpern verknüpft. Im Allgemeinen sind elektrische Suszeptibilität und relative Permittivität keine Konstanten, sondern von der Frequenz  $\omega$  des eingestrahlten Lichts abhängig, d.h.  $\chi_{\text{el}} \equiv \chi_{\text{el}}(\omega)$  und  $\epsilon_r \equiv \epsilon_r(\omega)$ .

Der Krafteinwirkung durch die elektrische Feldkomponente des Lichts auf die beweglichen Elektronen des Metalls wirkt eine Rückstellkraft entgegen, die die Elektronen wieder in ihre Gleichgewichtsposition zurücktreibt. Daher gilt das dritte Newton'sche Axiom (*actio = reactio*) und mit Gleichung (1):

$$\mathbf{F}_{\text{rück}} = -\mathbf{F}_{\text{el}} \Rightarrow m_e \ddot{\mathbf{r}} = e \mathbf{E}, \quad (6)$$

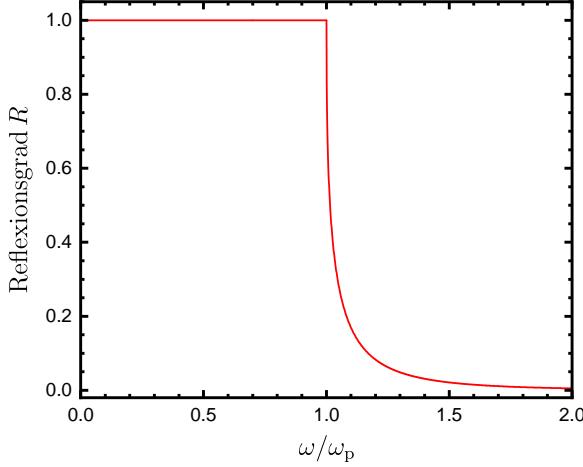
wobei  $\ddot{\mathbf{r}}$  die Beschleunigung der Elektronen darstellt (also die zweite zeitliche Ableitung der Verschiebung). Einsetzen von Gleichungen (3) und (4) liefert dann

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = -\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 \chi_{\text{el}}} \mathbf{r}. \quad (7)$$

---

<sup>2</sup> Bei sehr hohen einwirkenden Feldstärken, wie sie z.B. von Lasern erzeugt werden, kann diese Abhängigkeit auch nicht-linear werden. In dem Fall beobachtet man sogenannte *nicht-lineare optische Effekte*, die häufig in optischen Bauelementen ausgenutzt werden.

## 2 Theoretische Hintergründe



**Abbildung 2:** Reflexionskurve eines typischen Metalls für verschiedene Frequenzen (normiert auf die Plasmafrequenz). Für Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz wird das Metall für die Strahlung zunehmend transparent.

Diese Gleichung kommt uns bekannt vor: Das ist gerade die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators wie z.B. einer schwingenden Feder. Den Bruch auf der rechten Seite von Gleichung (7) identifizieren wir dabei als eine Kraft- oder Rückstellkonstante  $k$ . Unsere kleine Herleitung führt somit zum Resultat, dass die elektrische Feldkomponente des Lichts die beweglichen Elektronen zur Schwingung um ihre Gleichgewichtslage anregt. Wenn wir die Frequenz des Lichts mit  $\omega$  bezeichnen, dann muss also wegen  $\omega^2 = \frac{k}{m_e}$  gelten:

$$\omega^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e \chi_{el}(\omega)}. \quad (8)$$

Wenn wir jetzt das Resultat noch in der geläufigeren relativen Permittivität  $\varepsilon_r(\omega)$  mittels Gleichung (5) ausdrücken und etwas umstellen, dann haben wir schließlich die Frequenzabhängigkeit dieser Größe für metallische Festkörper gefunden,

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega^2} \equiv 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2. \quad (9)$$

Die Größe

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (10)$$

nennt man **Plasmafrequenz** des Metalls. Unter einem **Plasma** versteht man den ionisierten Zustand eines Gases, in dem frei bewegliche Ladungsträger vorkommen.<sup>3</sup> Diese Situation wird im Rahmen

<sup>3</sup> Ein Plasma wird auch oft als *vierter Aggregatzustand* bezeichnet. Es entsteht für gewöhnlich bei sehr hohen Temperaturen, bei denen die thermische Energie zur Ionisierung von Atomen ausreicht. Eine solche Situation liegt natürlicherweise z.B. in vielen Sternen vor und wird auf der Erde beispielsweise in der Elementanalyse oder in Fusionsreaktoren genutzt.



**Abbildung 3:** Typische Farbe der Alkalimetalle am Beispiel von (a) Li und (b) Cs. Die goldene Farbe von Cs ist eine Folge der Plasmakante im blauen Spektralbereich. *Quelle:* <https://de.wikipedia.org>, *Zugriff:* 01.10.2024

des Drude-Modells letztlich auch idealisiert für das Metall so angenommen: Das Metall besteht aus Kationenrümpfen und frei beweglichen Elektronen. Die Plasmafrequenz ist somit die natürliche Eigenfrequenz der kollektiv schwingenden Elektronen im Metall.

Nach Gleichung (9) wird die relative Permittivität für alle kleineren Lichtfrequenzen als der Plasmafrequenz negativ, für alle größeren Lichtfrequenzen positiv. Abbildung 2 zeigt die Konsequenz für den sich daraus ergebenden Reflexionsgrad von Metallen. Bei Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz reflektiert ein Metall das einfallende Licht total, bei Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz werden Metalle jedoch transparent. Damit leuchtet nun auch die Bezeichnung *Permittivität* ein. Die Plasmafrequenz ist im Wesentlichen von der Elektronendichte eines Metalls abhängig (s. Gleichung (10)). Typische Werte für Valenzelektronendichten in Metallen sind in der Größenordnung von  $10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Daraus ergeben sich Plasmafrequenzen in der Größenordnung von  $10^{15} \text{ Hz} = 1 \text{ PHz}$ , das entspricht einer Lichtwellenlänge von etwa 300 nm. Die meisten Metalle reflektieren daher sichtbares Licht vollkommen, was auch unserer Alltagserfahrung entspricht. Typischerweise nimmt die Plasmafrequenz für Metalle innerhalb einer Gruppe von oben nach unten hin ab, da die Atomradien bei gleichbleibender Oxidationsstufe steigen und damit die gleichbleibende Zahl der Valenzelektronen ein größeres Volumen einnimmt. Gleichzeitig sinkt die Ionisierungsenergie nach unten hin ab. Ein illustratives Beispiel sind die Alkalimetalle: Während die Plasmakante von Li-Metall bei 200 nm liegt, ist sie bei Cs bereits bei 440 nm im blauen Spektralbereich. Das erklärt auch die Farben der Alkalimetalle: Li–Rb sind typisch silbrig weiß-glänzend, aber Cs hat bereits eine goldene Farbe (s. Abb. 3)!<sup>4</sup>

### 2.3 Größenabhängigkeit der Farbe von metallischen Nanopartikeln

Bisher haben wir die optischen Eigenschaften von makroskopischen metallischen Bulk-Festkörpern betrachtet. Wir haben gesehen, dass extern angeregte Plasmaoszillationen dort zur totalen Reflexion

<sup>4</sup> Die Farbe der **Münzmetalle** Cu, Ag, und Au röhrt jedoch nicht von der Plasmakante her. Hier liegt die Ursache in der speziellen elektronischen Valenzkonfiguration der Metalle ( $nd^{10}(n+1)s^1$  mit  $n = 3, 4, 5$  für Cu, Ag, bzw. Au), die Auswirkungen auf die sogenannte *Bandstruktur* der Metalle hat und einen  $d^{10}s^1 \rightarrow d^9s^2$ -artigen Absorptionsübergang provoziert.

## 2 Theoretische Hintergründe



**Abbildung 4:** Typisches Beispiel der Anwendung von Au-Nanokolloiden zur Färbung von Gläsern, hier im Falle des antiken *Lycurgo*-Bechers, heute ausgestellt im British Museum in London.  
Quelle: <https://de.wikipedia.org> (Zugriff: 01.10.2024)

von Licht unterhalb der Plasmafrequenz und vollständigen Transparenz darüber führen. Viele edle Metalle lassen sich in Lösung leicht in ihre elementare Form reduzieren (Stichwort: elektrochemische Spannungsreihe!) und bilden dann zunächst Nanopartikel. Diese Nanopartikel zeigen, im Gegensatz zu den Bulkmetallen, oft eine stark ausgeprägte Farbigkeit. Insbesondere Au(0)-Nanopartikel sind in diesem Rahmen berühmt geworden, die zu diesem Zweck sogar zum Färben von Gläsern genutzt wurden und eine schillernde purpurrote Farbe haben (s. Abb. 4).

Um diese Farbeffekte besser nachzuvollziehen, müssen wir uns den Einfluss einer limitierten Größe auf die Plasmaoszillation näher ansehen. Anders als in makroskopischen Metallen spielen in Nanopartikeln auch die *Oberfläche* und das umgebende Medium der Nanopartikel eine entscheidende Rolle. Trifft eine elektrische Feldkomponente mit Frequenz  $\omega$  auf die metallischen Nanopartikel, so bewirkt sie, wie schon im Bulkmetall, eine Oszillation der Elektronendichte. Über den nur sehr kleinen Raum in einem Nanopartikel werden positive und negative Ladungsschwerpunkte allerdings nun vorwiegend an der Oberfläche der Partikel ausgebildet, direkt an der Grenzfläche zum umgebenden Medium. Dadurch wird ein metallisches Nanopartikel ein oszillierender Dipol, das seinerseits ein elektrisches Feld  $E_{\text{lokal}}$  mit der gleichen Frequenz wie der des eingehenden Felds ausstrahlt und wirkt wie eine **Dipol-Antenne**. Anders als in Bulkmetallen sind somit Nanopartikel durch ihr hohes Oberflächenzu-Volumen-Verhältnis auch in der Lage eingehendes sichtbares Licht elastisch zu streuen. Wenn die Partikel sehr viel kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, dann spricht man von sogenannter **Rayleigh-Streuung**. Dieser Effekt erklärt eine in der Anwendung vielfach genutzte Eigenschaft von metallischen Nanopartikeln: Die Oberflächen-Plasmawelle verstärkt das lokal vorliegende elektrische Feld auf der Oberfläche. Bringt man daher z.B. lumineszente Moleküle auf der Oberfläche solcher Partikel an, kann die Lumineszenz dieser Moleküle enorm verstärkt werden. Metallische Nanopartikel können so als **nanoskalige Antennen** dienen.

Speziell durch die limitierte Größe der Nanopartikel kommt jedoch noch ein anderer Effekt zum Tragen. Die Ausbildung einer **stehenden**, stabilen Oberflächen-Plasmawelle in einem geometrisch eingeschränkten Nanopartikel führt zu einer **Quantisierungsbedingung**, die durch die Geometrie des

## 2 Theoretische Hintergründe



**Abbildung 5:** Farbvariation verschiedener wässriger Ag-Nanosole (wie sie auch in diesem Versuch hergestellt werden) mit wachsender Größe von links nach rechts. Die Farbveränderung röhrt von der Verschiebung der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz her. © Markus Suta

Partikels vorgegeben ist. Das bedeutet, dass eine stehende Oberflächen-Plasmawelle nur durch Licht einer bestimmten resonanten Frequenz gebildet werden kann. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus in der Quantenphysik wird der Prozess so interpretiert, als ob ein resonantes Photon in ein Teilchen umgewandelt wird, das dieser Plasmawelle entspricht. Diese Anregung wird als **lokalisiertes Oberflächenplasmon** (engl. *localized surface plasmon resonance*, LSPR) oder passender als **Partikelplasmon** bezeichnet. Daher sollten metallische Nanopartikel Licht zur Bildung eines solchen Plasmons absorbieren.

Welchen Einfluss hat nun die Größe der Partikel auf die resonante Absorptionswellenlänge und damit die Farbe? In kleineren Partikeln sind die Elektronen geometrisch bedingt im Mittel näher an den Kationenrümpfen lokalisiert. Es erfordert daher mehr Arbeit, um sie von den Kationenrümpfen zu trennen und zur Oberfläche zu bewegen. Die Folge ist also, dass in *kleineren* Metallnanopartikeln die *Energie* zur Bildung eines Partikelplasmons *steigt*. Kleinere Metallnanopartikel absorbieren also eher Licht im grünen bis blauen Spektralbereich, größere Partikel eher Licht im (nah-infra)roten Spektralbereich. Die Farbe, die wir sehen, ist das noch übrig gestreute und reflektierte Licht: Kleinere dispergierte Metallnanopartikel erscheinen also eher orange bis rot, größere Partikel eher bläulich (vgl. auch Abb. 5). Dieser Trend findet sich z.B. in kolloidalen Goldsolen hervorragend wieder. Der eben angedeutete Effekt lässt sich auch anhand von Gleichung (3) gut nachvollziehen. In kleineren Partikeln ist die Polarisation geometrisch bedingt kleiner und es ist daher schwieriger (bzw. erfordert mehr Arbeit) eine Plasmaoszillation hervorzurufen.

Neben der Größe hat auch die Form der Nanopartikel einen Einfluss auf die Absorptionswellenlänge der Partikelplasmonen, der sich jedoch indirekt auf die Größe zurückführen lässt. Wenn sich die Geometrie der Nanopartikel durch Einfluss von Temperatur oder Licht verändert, ändert sich damit auch für gewöhnlich die Größe der Partikel. Eines der gängigsten Probleme ist die **Agglomeration** kleiner Nanopartikeln zu größeren Partikeln. All diese Effekte beeinflussen ebenfalls die Farbe kolloidaler Lösungen von Metallnanopartikeln. Das hat zur Folge, dass sich die Farbe solcher Lösungen meistens mit der Zeit ändert und die Partikel deshalb sehr gut stabilisiert werden müssen.

## 2.4 Einfluss des umgebenden Lösungsmittels auf die Farbe von Nanosolen

Neben der Geometrie der Partikel bestimmt auch das umgebende Medium die Farbe der kolloidalen Nanodispersion. Ein solcher Einfluss lässt sich grundsätzlich verstehen, wenn wir bedenken, dass in Nanopartikeln die Plasmonen an der Oberfläche lokalisiert sind und damit in direktem Kontakt mit dem umgebenden Medium stehen. Ein solches Medium wirkt durch die eigene Polarität ebenfalls polarisierend auf die Nanopartikel. Bezeichnen wir die Permittivität der metallischen Nanopartikel mit  $\epsilon_m$  und die des Dispersionsmediums mit  $\epsilon_d$ , dann kann man mit Hilfe der **Clausius-Mossotti-Gleichung** die (mikroskopische) Polarisierbarkeit  $\alpha$  eines sphärischen Nanopartikels mit Radius  $R$  in einem solchen Medium wie folgt bestimmen,<sup>5</sup>

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}. \quad (11)$$

Die Permittivität des Lösungsmittels hängt mit dem Brechungsindex über  $\epsilon_d = n_d^2$  zusammen.

Die durch das Lösungsmittel vermittelte Polarisierbarkeit der Nanopartikel ist offenbar maximal, wenn  $\epsilon_m \rightarrow -2\epsilon_d$  ist. Mit Hilfe der Frequenzabhängigkeit (9) folgt dann, dass die Oberflächenplasmakante unabhängig von der Größe der Partikel zur Frequenz

$$\omega'_p = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2n_d^2}} \quad (12)$$

verschoben wird. Das betrifft auch die lokalisierte Partikelplasmonenresonanz und ist ein sogenannter (nano-)**photonomischer Effekt**. Lösungsmittel mit höheren Permittivitäten und damit Brechungsinizes wirken polarisierender auf die Nanopartikel und verschieben die Plasmonenresonanz somit zu niedrigeren Energien oder längeren Wellenlängen. Einen ähnlichen Effekt kennt man auch von organischen Farbstoffen mit Donor-Akzeptor-Charakter, der in dem Kontext oft als **Solvatochromie** bezeichnet wird.

## 2.5 Aufbau eines UV-Vis-Absorptionsspektrometers und optische Kenngrößen

Farbigkeit von Stoffen wird durch die Absorption von Licht bestimmter Wellenlänge im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums ausgelöst. Die Farbe, die das menschliche Auge registriert, wird allerdings vom übrigen Teil des weißen Lichts hervorgerufen, der reflektiert wird. Daher sehen wir nie die Farbe, die der Absorptionswellenlänge entspricht, sondern immer nur die dazu **komplementäre Farbe**. Absorbiert also eine Lösung z.B. Wellenlängen um 580 nm im gelben Spektralbereich, erscheint die Lösung jedoch für unser Auge blau, weil dieser restliche Teil des Weißlichts reflektiert wird. Farbigkeit und Absorptionswellenlängen lassen sich einfach über **Absorptionsspektroskopie** quantitativ erfassen. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 6 wiedergegeben. Für transparente Lösungen wird typischerweise in **Transmission** (lat. *transmittere* - übersenden) gemessen: Weißlicht einer kontinuierlichen Lampe wie einer Xe- oder D<sub>2</sub>-Bogenlampe wird durch einen Monochromator (in den meisten modernen Geräten ein sogenanntes Stufen- oder **Blazegitter**) in seine einzelnen Spektralannteile zerlegt und je nach Ausrichtung des Gitters die gewünschte Wellenlänge selektiert. Über einen

---

<sup>5</sup> Auf eine ausführliche Herleitung verzichten wir hier aus Gründen der Übersicht.

## 2 Theoretische Hintergründe

Strahlteiler wird dann ein Teil des Lichts zur Probe geleitet und der andere Teil des Lichts als Referenzsignal ausgewertet. Für beide Strahlengänge wird schließlich die Intensität des Lichts jeweils durch einen Photodetektor (typischerweise eine Photodiode) ausgewertet. Durch die Absorption bestimmter Wellenlängen durch die Probenlösung wird die Lichtintensität in diesem Teil des Strahlengangs bei diesen Wellenlängen abgeschwächt. Der **Transmissionsgrad**  $T(\lambda)$  ist definiert als das Verhältnis zwischen der abgeschwächten Intensität  $I(\lambda)$  und der Referenzintensität  $I_0$ ,

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0}. \quad (13)$$

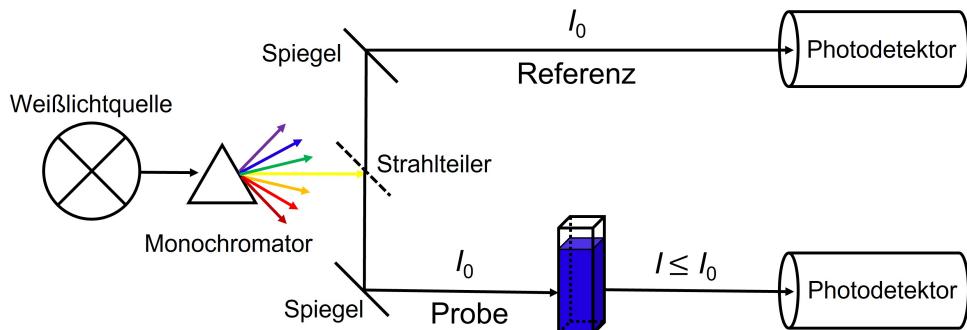
Diese Größe ist mit der sogenannten **Extinktion**  $E(\lambda)$ , oder auch **optischen Dichte**  $OD(\lambda)$  (im Englischen *absorbance*  $A(\lambda)$ ), wie folgt verknüpft,

$$E(\lambda) = OD(\lambda) = -\lg T(\lambda) = -\lg \left( \frac{I(\lambda)}{I_0} \right). \quad (14)$$

Diese Größe ist ein Maß für die Absorption einer bestimmten Wellenlänge durch die Lösung einer definierten Schichtdicke  $d$ . Um ein von der Schichtdicke unabhängiges Maß für die Absorption zu haben, wird oft der **Absorptionskoeffizient**  $\alpha(\lambda)$  eingeführt,

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln 10}{d} E(\lambda), \quad (15)$$

der typischerweise in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  angegeben wird. Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten gibt an, bei welcher Schichtdicke die Lichtintensität auf  $e^{-1} \approx 37\%$  des Ausgangswertes abgeklungen ist.



**Abbildung 6:** Schematischer Aufbau eines UV-Vis-Absorptionsspektrometers

### 3 Versuchsvorschrift

## 3 Versuchsvorschrift

### 3.1 Allgemeine Hinweise

Nutzen Sie für die entsprechenden Dispersionen nur bereitgestelltes bidestilliertes Wasser als Lösungsmittel. Die folgende Vorschrift ist so skaliert, dass die erhaltene Dispersion in ein Schnappdeckelglas mit 20 mL Fassungsvolumen passt.

Bitte arbeiten Sie nur mit Nitril-Handschuhen während der Versuchsdurchführung (allein schon aufgrund des zur kalten Jahreszeit verstärkten Corona-Risikos!).  $\text{AgNO}_3$  hinterlässt bei Berührung mit der Haut schwarze Flecken durch  $\text{Ag}(0)$ -Einlagerungen, die nach einigen Tagen wieder verschwinden.  $\text{NaBH}_4$  wirkt ätzend bei Berührung mit der Haut. Gehen Sie bitte sparsam mit den Chemikalien um, da die nachfolgenden Synthesen mit den angegebenen kleinen Mengen wesentlich besser funktionieren und die Effekte deutlicher sichtbar sind. Stellen Sie am besten Stammlösungen der benötigten Reagenzien mit sinnvollem Volumen her, aus der Sie sich nach Bedarf für den Versuch bedienen (wird Ihnen zu Beginn des Versuchs mitgeteilt). Für besonders kleine Volumina im Sub-Millilitermaßstab können Sie eine Eppendorf-Pipette nutzen.

**Wichtig:** Zur Untergrundkorrektur der Spektren werden auch die UV-Vis-Absorptionsspektren jeweils einer Küvette mit bidestilliertem Wasser und Dimethylsulfoxid (DMSO, für Versuch 3.4) als Referenz vermessen.

### 3.2 Herstellung stabilisierter Ag-Nanokeime

Es werden 5 mL einer 2.5 mM wässrigen Lösung aus Trinatriumcitrat hergestellt. Hierzu wird das bereitgestellte Trinatriumcitrat-Dihydrat entsprechend eingewogen. Zu dieser Lösung werden 4 mL einer 0.7 mM wässrigen Lösung aus Polyvinylpyrrolidon (PVP,  $M_w \sim 40.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) und 0.4 mL – 0.5 mL einer 10 mM **frisch(!)** hergestellten wässrigen Lösung von  $\text{NaBH}_4$  unter Rühren hinzugegeben. Schließlich werden 5 mL einer wässrigen 0.5 mM  $\text{AgNO}_3$ -Lösung **zügig danach** mit einem Schuss unter kontinuierlichem Rühren hinzugefügt. Die so erhaltene Lösung wird weiter bis zur intensiven Gelbfärbung (nach etwa 20 min) bei Raumtemperatur gerührt. Sollte sich nach 30 min noch keine intensive Gelbfärbung eingestellt haben, geben Sie weitere 1 – 3 Tropfen der  $\text{NaBH}_4$ -Lösung hinzu. Das Schnappdeckelglas wird für den restlichen Versuch mit Alufolie umwickelt, um das Sol vor weiterer Lichteinstrahlung zu schützen.

Ein Teil des Sols wird in eine Einmalküvette gefüllt und ein UV-Vis-Absorptionsspektrum davon aufgenommen.

### 3.3 Herstellung stabilisierter Ag-Nanoprismen variabler Größe

In je ein Schnappdeckelglas werden 5 mL bidestilliertes Wasser, 0.1 mL einer 10 mM wässrigen Lösung aus L-(+)-Ascorbinsäure vorgelegt, und ein variierendes Volumen der Ag-Nanokeimlösung (s. Tabelle 1) gegeben und kurz geschüttelt. Für eine möglichst präzise Abnahme der Volumina nutzen Sie idealerweise eine Eppendorf-Pipette.

Danach werden zusätzlich 3 mL der wässrigen 0.5 mM  $\text{AgNO}_3$ -Stammlösung mit einer Geschwindigkeit von etwa  $1 \text{ mL min}^{-1}$  hinzugefügt. In dieser Zeit sollte sich die Farbe der Dispersion aufgrund des Wachstums der sich bildenden Ag-Nanoprismen verändern. Nach Zugabe der  $\text{AgNO}_3$ -Lösung werden

### 3 Versuchsvorschrift

**Tabelle 1:** Volumina der Keimlösung zur Herstellung der Ag-Nanoprismen variabler Größe

Laufnummer	Volumen Keimlösung / mL
1	0.65
2	0.40
3	0.20
4	0.10
5	0.02

zur Stabilisierung noch 0.5 mL einer 25 mM Trinatriumcitrat-Lösung hinzugegeben. Idealerweise sollten die Sole noch für ca. 15 Minuten stehengelassen werden, bevor die Absorptionsspektren vermessen werden. Die verschiedenen Lösungen werden nebeneinander aufgestellt, für den Versuchsbericht fotografiert (möglichst ohne Blitz!), und danach einzeln am UV-Vis-Absorptionsspektrometer vermessen.

#### 3.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe der Ag-Nanokolloide

Entnehmen Sie ein kleines Volumen (einige Tropfen) eines der rötlicheren wässrigen Sole (Sol 1 oder Sol 2, notieren Sie sich die Laufnummer des Sols!) aus Versuch 3.3 und geben Sie die Tropfen in eine Einmalküvette. Füllen Sie nun mit DMSO ( $n_d(\text{DMSO}) \approx 1.48$  bei 20 °C im Vergleich zu  $n_d(\text{H}_2\text{O}) \approx 1.33$ ) auf und schütteln das Gemisch zur Homogenisierung etwas. Nehmen Sie ein Foto (möglichst ohne Blitz!) und anschließend ein UV-Vis-Absorptionsspektrum auf.

*Hinweis:* Das noch in Spuren enthaltene NaBH<sub>4</sub> zersetzt das DMSO über die Zeit und die Farbe verliert sich nach etwa 1 h, messen Sie daher dieses Sol möglichst zügig nach Herstellung!

#### 3.5 Thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Formveränderung der Nanoprismen

Entnehmen Sie einen Teil des in 3.3 hergestellten Sols 4 (mit 0.1 mL Nanokeimlösung) und teilen Sie die Dispersion auf ein kleines Schnappdeckelgläschen und eine Küvette auf.

**Thermodynamisch kontrollierte Formveränderung:** Das eine Schnappdeckelglas wird mit etwas Parafilm verschlossen und in ein auf etwa 80 °C – 100 °C erhitztes Wasserbad getaucht. Nach 15 min, 30 min, 45 min, und 60 min wird jeweils ein Teil des behandelten Sols entnommen, in eine Küvette überführt, die Küvette mit dem Sol fotografiert (möglichst ohne Blitz!), und ein UV-Vis-Absorptionsspektrum vermessen.

**Kinetisch kontrollierte Formveränderung:** Die andere Küvette wird mit einer bereitgestellten UV-Lampe ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) bestrahlt und nach 15 min, 30 min, 45 min, und 60 min jeweils fotografiert (möglichst ohne Blitz!) und ein UV-Vis-Absorptionsspektrum aufgenommen.

*Hinweis:* In beiden Fällen lösen sich die Ecken der Nanoprismen auf und die Nanokolloide werden runder. Vergleichen und begründen Sie im Protokoll den zeitlichen Verlauf der Farbänderung in beiden Fällen.

### 3 Versuchsvorschrift

#### 3.6 Hinweise zum anzufertigenden Protokoll

Verfassen Sie zum Versuch ein Protokoll als Gruppe, in dem Sie zunächst in einer kurzen **Einleitung** (1 Seite) auf die Zielsetzung des Versuchs eingehen. Darauf folgt ein kurzer **theoretischer Hintergrund**, in dem Sie auf die für das Verständnis erforderlichen wichtigsten theoretischen Grundlagen der einzelnen Teilversuche eingehen (max. 3 Seiten). Es folgt ein **Experimentalteil**, der den Hauptteil des Protokolls ausmacht. In diesem geben Sie eine konkrete *Synthesevorschrift* an und stellen auch evtl. Abweichungen von der Versuchsvorschrift heraus. Gehen Sie insbesondere auf die Rolle der verschiedenen Reagienzien unter Nennung relevanter Reaktionsgleichungen ein:

- (a) Welche Rolle spielen das NaBH<sub>4</sub> und die L-(+)-Ascorbinsäure?
- (b) Welche Rolle spielt das Natriumcitrat (Na<sub>3</sub>Cit)?
- (c) Welche Rolle spielt das PVP?

Anschließend folgt eine *Auswertung*, in der Sie die UV-Vis-Absorptionsspektren beschreiben und diese im Rahmen der zuvor definierten theoretischen Grundlagen deuten. Es ist hilfreich, dass die Spektren den Farben der Lösungen (also den Fotos) gegenübergestellt werden. Gehen Sie auch auf mögliche Ursachen für Abweichungen von der Erwartung ein, falls diese auftreten. Schließen Sie mit einer kurzen **Zusammenfassung** ab. Das Protokoll sollte **möglichst nicht mehr als 10 Seiten** umfassen.

## 4 Weiterführende Literatur

- [1] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854, doi:10.1021/ja01167a001.
- [2] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, *Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms*, *Science* **2001**, *294*, 1901–1903, doi:10.1126/science.1066541.
- [3] Q. Zhang, J. Ge, T. Pham, J. Goebel, Y. Hu, Z. Lu, Y. Yin, *Reconstruction of Silver Nanoplates by UV Irradiation: Tailored Optical Properties and Enhanced Stability*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3516–3519, doi:10.1002/anie.200900545.
- [4] G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness*, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 412–415, doi:10.1002/adma.200401086.
- [5] J. Zeng, S. Roberts, Y. Xia, *Nanocrystal-Based Time-Temperature Indicators*, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12559–12563, doi:10.1002/chem.201002665.
- [6] D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, J. M. Kelly, *Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature*, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2005–2016, doi:10.1002/adfm.200800233.
- [7] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **2010**, Kapitel 7.
- [8] L. M. Liz-Marzán, *Nanometals: Formation and color*, *Mater. Today* **2004**, *7*, 26–31, doi:10.1016/S1369-7021(04)00080-X.
- [9] A. J. Frank, N. Cathcart, K. E. Maly, V. Kitaev, *Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles*, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1098–1101, doi:10.1021/ed100166g.