

Fein verteiltes Gold – Faradays Beitrag zu den heutigen Nanowissenschaften**

Peter P. Edwards* und John Meurig Thomas*

Stichwörter:

Elektronische Struktur · Gold · Heterogene Katalyse ·
Kolloide · Wissenschaftsgeschichte

Professor Roald Hoffmann zum 70.
Geburtstag gewidmet

Dieser Essay würdigt den 150. Jahrestag des bahnbrechenden Vortrags von Michael Faraday vor der Royal Society of London zur Wechselwirkung von Licht mit Metallpartikeln, die, wie er sagte, „*very minute in their dimensions*“ waren. Faradays systematische Untersuchungen und scharfsinnige Folgerungen begründeten die moderne Kolloidchemie und bereiteten den Weg für die wissenschaftliche und technologische Erforschung von Goldnanopartikeln und selbstorganisierten Monoschichten.

Hintergrund

Am 5. Februar 1857 hielt Michael Faraday (sein Portrait zeigt Abbildung 1) die Baker-Vorlesung der Royal Society zum Thema „*Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light*“.^[1] Darin beschrieb er eine Viel-



Abbildung 1. H. W. Pickersgill: Porträt von Michael Faraday im Alter von 39 Jahren (Royal Institution of Great Britain).

Präparationen klar erschienen, um daraufhin auszuführen: „*The latter, when in their finest state, often remain unchanged for many months, and have all the appearance of solutions. But they never are such, containing in fact no dissolved, but only diffused gold. The particles are easily rendered evident, by gathering the rays of the sun (or a lamp) into a cone by a lens, and sending the part of the cone near the focus into the fluid; the cone becomes visible, and though the illuminated particles cannot be distinguished because of their minuteness, yet the light they reflect is golden in character, and is seen to be abundant in proportion to the quantity of solid gold present*“. Somit legte er die erste eindeutige Beschreibung^[3] des Phänomens vor, das heute als Tyndall-Effekt bezeichnet wird. (Tyndalls Beitrag^[4] zu diesem Thema erschien erst 1869, etwa 15 Jahre nach Faradays Bericht.)

Faraday erforschte (qualitativ, wie er es ausnahmslos zu tun pflegte^[5]) die Zusammenhänge zwischen Materie einerseits und elektrischen, magnetischen und optischen Phänomenen andererseits. Seine Frage, inwieweit diese experimentell nachzuprüfen seien – „*to what extent experimental trials might be devised ... which might contradict, confirm, enlarge or modify ... that wonderful production of the human mind, the undulatory theory of light*“ –, führte ihn dazu, die Einwirkung von Licht auf solche Metallpartikel zu erforschen, die, verglichen mit der Lichtwellenlänge, klein sind. Seine Wahl fiel auf Gold, für das er eine partikelgrößenabhängige Färbung vermutete („*known phenomena appeared to indicate that a mere variation in the size of its particles gave rise to a variety of resultant colours*“). Far-

[*] Prof. Dr. P. P. Edwards
Inorganic Chemistry Laboratory
University of Oxford
South Parks Road, Oxford OX1 3QR
(Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-272-656
E-Mail: peter.edwards@chem.ox.ac.uk
Homepage: <http://www.chem.ox.ac.uk/researchguide/ppedwards.html>

Prof. Dr. Sir J. M. Thomas
Department of Materials Science
and Metallurgy
University of Cambridge
Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ
(Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-334-567
E-Mail: jmt2@cam.ac.uk

[**] Wir danken der EPSRC für Unterstützung, Dr. Vladimir Kuznetsov für seine fachkundige Beratung beim Erstellen dieses Essays und Dr. Werner Marx für seine Hilfe bei der Gestaltung von Abbildung 4.

zahl von Experimenten mit Metallhydrosolen, dünnen Metallfilmen, Filmen mit Metallinseln und Aerosolen, die vorrangig an Gold vorgenommen wurden, aber auch Silber, Kupfer, Platin, Zinn, Eisen, Blei, Zink, Palladium, Aluminium, Rhodium, Iridium, Quecksilber und Arsen einschlossen. Zwar wurde der Begriff Kolloid erst 1861 eingeführt (von Graham^[2]), doch Faradays Beitrag ist insofern als Meilenstein anzusehen, als er die Ära der modernen Kolloidwissenschaften einleitete, insbesondere was das Verhalten fein verteilter Metalle und ihrer Suspensionen sowie die damit verbundene Bildung dünner Metallfilme angeht.

Auf Seite 160 seiner Veröffentlichung^[1] bezog sich Faraday auf die Tatsache, dass seine stärker verdünnten

day kannte das Rubinglas, das seit Jahrhunderten für Kirchenfenster verwendet wurde, und den Cassiusschen Goldpurpur,^[7] der zeitweise als „Lebenselixir“ angesehen wurde. Die Farben und Eigenschaften dieser Substanzen beruhen auf dem Vorliegen kolloidalen Goldpartikel mit verschiedenen Durchmessern.

Faraday erhielt seine kolloidalen Golddispersionen in einem Zweiphasenprozess, indem er eine wässrige Lösung eines Goldsalzes wie Natrium-tetrachloroaurat ($\text{Na}[\text{AuCl}_4]$) mit einer Lösung von Phosphor in Kohlenstoffdisulfid reduzierte, weil Phosphor als ausgezeichnetes Reagens galt. Die Reduktion läuft bei Raumtemperatur schnell ab, und das kräftige Gelb der $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ -Lösung weicht binnen Minuten nach dem Vereinigen dem charakteristischen tiefen Rubinrot von kolloidalem Gold. Faraday schloss, dass sehr fein verteiltes Gold vorliegen müsse, was er mit der rötlichen Trübung begründete, die beim Durchgang eines starken, fokussierten Lichtstrahls durch die Flüssigkeit erkennbar wurde (Abbildung 2). Zu seiner Enttäuschung be-

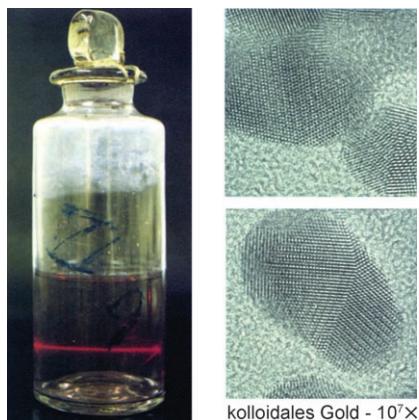


Abbildung 2. Links: In Faradays kolloidalem Goldsuspension (seinem „gold fluid“^[11]) ist ein durchtretender roter Laserstrahl aufgrund des Tyndall-Effekts deutlich zu erkennen. Rechts: hochauflöste Transmissionselektronenmikroskopie-Bilder einzelner kolloidalen Goldpartikel (nach J. M. Thomas, *Nova Acta Leopoldina*, 2003, 88, 109–139).

kam Faraday die Partikel aber nicht unter dem Mikroskop zu sehen: „*The state of division of these particles must be extreme; they have not as yet been seen by any power of the microscope*“.

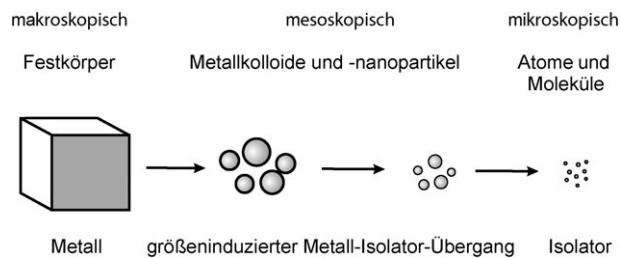


Abbildung 3. Die Zerkleinerung eines Metallblocks führt von makroskopischen über mesoskopische zu mikroskopischen Partikeln (nach P. P. Edwards, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad. Part A* 1986, 52, 265–291).

Knapp hundert Jahre später bestätigten elektronenmikroskopische Untersuchungen^[8] Faradays Vermutung zu den rubinroten Goldkolloiden: Die nach seinem Verfahren erzeugten Goldpartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von (6 ± 2) nm; eine Studie mit hochauflösender Elektronenmikroskopie^[9] ergab schließlich, dass Faradays Flüssigkeiten^[10] Partikel enthalten, deren Durchmesser zwischen 3 und 30 nm variieren. Faraday schloss seine systematischen Untersuchungen mit dem Fazit, dass seine Flüssigkeiten sehr kleine Metallpartikel enthalten müssen („*the gold is reduced in exceedingly fine particles, which becoming diffused, produce a beautiful ruby fluid ... the various preparations of gold, whether ruby, green, violet or blue in colour, ... consist of that substance in a metallic divided state*“).

Abbildung 3 zeigt schematisch die schrittweise Zerteilung eines makroskopischen Goldkörnchens in meso- und mikroskopische Partikel.

Das aktuelle Interesse an Gold aus nanowissenschaftlicher und nanotech-

nologischer Sicht – eine Renaissance des von Faraday begründeten Forschungsfelds – wurde durch die Synthese und Untersuchung von Goldnanopartikeln und selbstorganisierten dünnen Filmen ausgelöst. Die Entdeckung der außergewöhnlichen Leistungsfähigkeit von Goldnanopartikeln in der Katalyse spornte zu weiteren Forschungsaktivitäten an. Um dies zu bestätigen, sind in Abbildung 4 die Zahl der Literaturzitate zu Faradays Baker-Vorlesung von 1857 sowie die Zahl an Veröffentlichungen zu den Themen Goldkolloide und Goldnanopartikel pro Jahr seit 1900 aufgetragen. Zum Jubiläum von Faradays wegweisendem Beitrag erlebt die wissenschaftliche und technologische Erforschung von winzigen Goldpartikeln einen unverkennbaren Aufschwung.

Anlässlich des Jahrestags von Faradays Baker-Vorlesung geben wir in diesem Essay einen Überblick zum Kenntnisstand – und auch zu strittigen Punkten – bei einigen aktuellen Forschungsschwerpunkten zu äußerst fein verteiltem Gold.

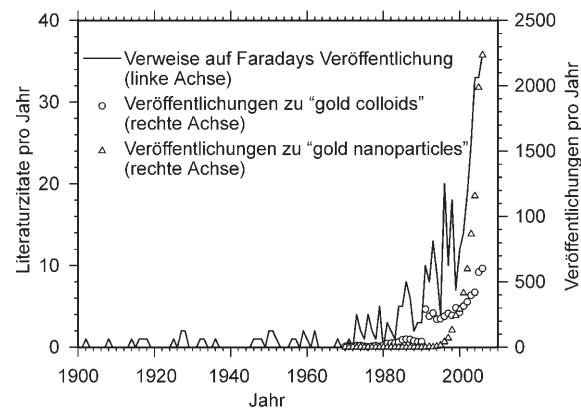


Abbildung 4. Die Zahl der Literaturzitate für Faradays Baker-Vorlesung von 1857 und die Zahl an Veröffentlichungen zu Goldkolloiden („gold colloids“) und Goldnanopartikeln („gold nanoparticles“). Daten von Drs. Vladimir Kuznetsov (Inorganic Chemistry Department, Oxford) und Werner Marx (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart).

Die bemerkenswerte Leistungsfähigkeit von Goldnanopartikeln in der Katalyse^[1]

Weil die Eigenschaften aller Festkörper davon abhängen, welche Arten von Bewegung den Elektronen darin offenstehen,^[12,13] was wiederum durch den ihnen verfügbaren Raum bedingt wird („spatial confinement“), sollten Nanomaterialien ungewöhnliche Eigenschaften innenwohnen, die durch ihre Größe vorgegeben sind. Die optischen, thermischen und chemischen Charakteristika solcher Strukturen bestätigen diese Vermutung.

In einem der ersten Berichte zur herausragenden katalytischen Aktivität von Goldnanopartikeln wurde die Bildung von Kanälen bei der raschen Oxidation von Graphiteinkristallen, die mit winzigen Goldpartikeln belegt waren, durch Luft beschrieben; die Kanäle entstanden dabei unter Gasbildung durch die Einwirkung der Metallnanokügelchen (Abbildung 5).^[14] 1987 beschrieben Haruta et al. dann,^[15] dass Goldnanopartikel mit 2–4 nm Durchmesser, die gleichmäßig auf einem oxidischen Träger wie Fe_2O_3 oder NiO verteilt waren, die Oxidation von Kohlenmonoxid in Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen bis hinab zu -77°C katalysierten. Später wurde über die selektive Oxidation von Alkoholen^[16] in Wasser und von Kohlenmonoxid^[17] (in alkalischer wässriger Lösung) mit freien

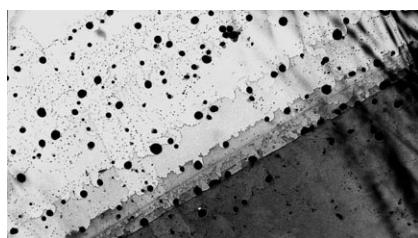


Abbildung 5. Unter 1 bar Luft werden bei ca. 650°C einatomige Stufen auf der Oberfläche eines Graphiteinkristalls oxidiert. Dieser Prozess läuft bevorzugt an Stellen ab, an denen Goldnanopartikel (mit ca. 5 nm Durchmesser) angelagert sind. Die Nanopartikel graben flache Kanäle in die Oberfläche. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt Goldkügelchen mit ca. 30 nm Durchmesser, die durch Verschmelzen kleinerer Partikel gebildet wurden, nach beendeter Oxidation. Anschließend konnten in den Kanälen weitere kleine Nanopartikel (ca. 5 nm) abgeschieden werden.^[14]

Goldnanopartikeln bei Raumtemperatur berichtet.

Seither sind viele weitere Reaktionen mit kommerzieller Bedeutung hinzugekommen, etwa die durch Goldnanopartikel katalysierte Epoxidierung von Propen. Aus der Sicht einer nachhaltigen Chemie ist wohl eine aktuelle Arbeit am wichtigsten, in der Christensen et al.^[18] zeigten, dass Goldnanopartikel auf dem inerten Spinell MgAl_2O_4 als Trägermaterial die Oxidation von Ethanol zu Essigsäure durch Luft in wässriger Lösung effizient katalysieren. Diese Umwandlung ist enorm wichtig, da Essigsäure ebenso wie Ethen (beide werden zurzeit industriell durch eine Addition^[19] zum wichtigen Lösungsmittel Essigsäureethylester umgesetzt) bisher aus fossilen Brennstoffen gewonnen wird. Goldnanopartikel-Katalysatoren eröffnen nun die Möglichkeit, aus Biomasse – über Ethanol als Zwischenstufe – neben Essigsäure auch weitere großtechnische Produkte wie Ethen, Butadien und Acetaldehyd herzustellen.^[18]

Generell sollten Nanopartikel andere Eigenschaften aufweisen als der entsprechende Feststoff, doch im Fall von Gold ist dieser Unterschied extrem. Platin- und Palladiumnanopartikel zeigen ähnliche katalytische Eigenschaften wie die entsprechenden Festkörper;^[20] ein ausgedehnter Gold-Einkristall hingegen chemisorbiert weder O_2 noch H_2 dissoziativ, während Goldnanopartikel Oxidationen mit O_2 hoch aktiv katalysieren, ebenso wie sie Mischungen von O_2 und H_2 in Wasserstoffperoxid umwandeln.^[11] Wie ist das möglich? Es gibt viele plausible Erklärungen für diese Beobachtungen.

Zunächst wurde dem (oxidischen) Trägermaterial eine entscheidende Rolle zugeschrieben: Es sollte Ladungsträger, Sauerstoff oder Wasser bereitstellen und dadurch die katalytische Aktivität von Gold steigern. Lopez et al.^[21] widerlegten diesen Erklärungsversuch jedoch, indem sie die Leistungsfähigkeit von Goldnanopartikeln auf reduzierbaren Oxiden wie Fe_2O_3 , TiO_2 und NiO in der Katalyse mit denjenigen von Goldnanopartikeln auf nichtreduzierbaren Oxiden wie SiO_2 , Al_2O_3 und MgAl_2O_4 verglichen. Als weitere verbreitete Modellvorstellungen sind zu nennen: 1) das Auftreten eines Metall-Nichtmetall-Übergangs in

winzigen plättchenförmigen Partikeln;^[22] 2) die Existenz von Gold-Doppelschichten (anstelle von Monoschichten) mit hoher intrinsischer Aktivität durch größenbedingte Quanteneffekte;^[23] 3) Spannung im Goldgitter durch die Grenzfläche zu einem Trägergitter mit abweichenden Parametern;^[24] 4) das Vorliegen von kationischen Goldzentren in den Nanopartikeln;^[25] 5) Effekte von niederkoordinierten Goldatomen und der rauen Nanopartikeloberfläche.^[21,26]

Eine sorgfältige Analyse^[21] der Oxidation von Kohlenmonoxid deutet darauf hin, dass niederkoordinierte Zentren an der Oberfläche vieler kleiner Partikel zu den maßgeblichen Faktoren zählen und sicherlich wichtiger sind^[26] als größenbedingte Quanteneffekte. Eine Zusammenstellung der gemessenen CO-Oxidationsaktivitäten für eine Reihe von Goldnanopartikel-Katalysatoren zeigt den enormen Einfluss der Partikelgröße (Abbildung 6): Partikel zwischen 2 und 4 nm sind um über zwei Größenordnungen leistungsfähiger als 20–30 nm große Partikel. Dagegen nimmt sich der Einfluss des Trägermaterials bescheiden aus; reduzierbare Träger ergeben höhere Aktivitäten als nichtreduzierbare, allerdings nur um einen Faktor zwischen 2 und 4, sodass der Effekt eines Ladungs- oder Sauerstofftransfers vom Träger vergleichsweise unbedeutend ist. Abbildung 6 macht unzweifelhaft klar, dass die Leistungsfähigkeit der Goldnanopartikel in der Katalyse hauptsächlich mit ihrer Größe korreliert.

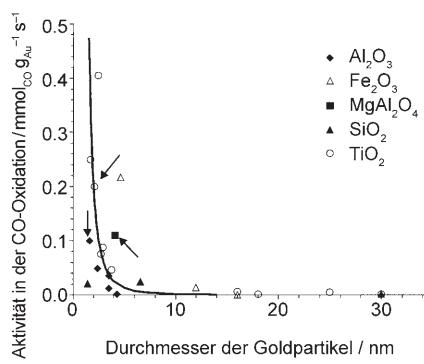


Abbildung 6. Die katalytische Aktivität von Goldnanopartikeln in der CO-Oxidation setzt unterhalb einer bestimmten Partikelgröße ein.^[21] (Die durch Pfeile markierten Punkte stammen aus Messungen von Lopez et al.,^[21] die übrigen aus Arbeiten anderer Gruppen.)

Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten Lopez und Nørskov^[27] die Adsorptionsenergien von CO und O auf unterschiedlichen Goldoberflächen, um die Ursache der Bindungstendenzen zu analysieren. Es zeigte sich, dass kleine Metallcluster, im Unterschied zu dichtest gepackten Goldoberflächen, starke Bindungen mit zahlreichen Adsorbaten eingehen, so auch mit CO, H₂ und O₂, wobei letzteres sowohl dissoziativ als auch molekular angelagert wird. Die Au-CO- und Au-O-Bindungsstärken ändern sich deutlich mit der Koordinationszahl. Während für Goldatome in einer ausgedehnten (111)-Oberfläche die elektronischen d-Zustände so tief liegen, dass eine starke Wechselwirkung mit Sauerstoffzuständen ausgeschlossen ist (und O₂ folglich auf Au(111) nicht dissoziiert), sind die Koordinationszahlen für Goldatome an den Stufen und Ecken der Nanopartikel niedriger, sodass die d-Zustände näher an das Fermi-Niveau rücken und eine starke Wechselwirkung möglich wird.

Berechnete Reaktionsprofile^[27] für die CO-Oxidation auf einem Au₁₀-Nanopartikel mit drei Atomen in dichtester Packung auf einer Schicht aus sieben Basisatomen lieferten weitere Einblicke. Zwei nach dem Langmuir-Hinshelwood(LH)-Mechanismus denkbare Reaktionspfade wurden betrachtet: Im einen wird O₂ dissoziativ chemisorbiert, im anderen molekular als Peroxogruppe adsorbiert. Beide LH-konformen Reaktionen verliefen auf dem Au₁₀-Cluster sehr leicht: Aktivierungsbarrieren unter 0.8 eV legen nahe, dass die Oxidation an der Oberfläche schon deutlich unterhalb Raumtemperatur stattfinden sollte.

Eine weitere quantenmechanische Untersuchung,^[28] mit der BOLSMDM-Methode (Born-Oppenheimer local-spin-density molecular dynamics), beleuchtete auch den etablierten Eley-Rideal(ER)-Mechanismus der Oberflächenkatalyse, dem zufolge der Stoß eines CO-Molekül aus der Gasphase mit einer adsorbierten Peroxogruppe zur Oxidation führt. Nach den Befunden sollte der katalytische Prozess an Au₈-Clustern auf einem Magnesiumoxidträger sowohl nach dem ER- als auch nach dem LH-Modell schnell verlaufen.

Der Grund für die bemerkenswerte Leistungsfähigkeit von Goldnanopartikel-Katalysatoren ist noch umstritten,^[29]

genauso wie ihre Anwendungsperspektiven.^[11] Aussagekräftige Experimente sind daher als Ergänzung quantenchemischer Rechnungen unabdingbar. Erst kürzlich zeigten In-situ-Untersuchungen bei Umgebungsdruck,^[30] dass der altgediente LH-Mechanismus bei der Oxidation von Kohlenmonoxid auf Palladium (die zuvor bei sehr niedrigen Drücken untersucht worden war) dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus weichen sollte, bei dem eine dünne Palladiumoxid-Schicht im Zuge der Katalyse ihre Sauerstoffatome abgibt. Dies wurde bei Experimenten unter In-situ-Bedingungen und Atmosphärendruck festgestellt.

Experimentelle Untersuchungen von Hutchings et al.^[25] sowie Shaikhudinov et al.^[31] kommen diesem In-situ-Szenario nahe. Die zuerst genannte Studie kombinierte ¹⁹⁷Au-Mößbauer- und -Röntgenabsorptionsspektroskopie mit hochauflösender Elektronenmikroskopie und wies zweifelsfrei nach, dass kationische Goldzentren entscheidend zur katalytischen CO-Oxidation bei Raumtemperatur beitragen. Im zweiten Beitrag wurde mit In-situ-Rasterelektronenmikroskopie bei vergleichsweise niedrigem CO- und O₂-Druck ein Sintern der Goldnanopartikel im Zuge der CO-Oxidation nachgewiesen (auf Cer-oxid- wie Titanoxidträgern). Solche Untersuchungen unter realistischeren In-situ-Bedingungen^[32] könnten Aufschluss über die außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften von fein verteiltem Gold geben.

Der größtenbedingte Metall-Isolator-Übergang^[33,34,53]

Unser Bild von der elektronischen Struktur im metallischen Zustand legt nahe, dass elementares Gold bei fortschreitender Zerteilung (Abbildung 3) ausgehend vom Festkörper einen Zustand erreicht, in dem sich die einzelnen Partikel nicht länger wie Ausschnitte eines Metallfestkörpers verhalten.^[35,36] Heute ist bekannt, dass die charakteristischen Eigenschaften des metallischen Zustands ein teilweise mit Elektronen gefülltes Energieband (Leitungsband) voraussetzen, dessen Niveaus so nahe beieinander liegen, dass ein elektrischer Strom fließen kann.

Die elektronische Energie einer makroskopischen Metallprobe wird gewöhnlich als Kontinuum angesehen. Ein mesoskopisches Metallpartikel (ca. 1–10 nm) verfügt dagegen nur über wenige Leitungselektronen, sodass die Annahme eines solchen Kontinuums zugunsten diskreter elektronischer Energieniveaus aufgegeben werden muss. Der durchschnittliche Abstand (δ) benachbarter Energieniveaus, die Kubo-Lücke, wächst mit abnehmender Gesamtzahl an Leitungselektronen (N) in einem Partikel: $\delta \approx E_F/N$ (E_F ist die Fermi-Energie). Je kleiner das Partikel wird, desto größer werden die Abstände zwischen erlaubten Energieniveaus, und bei tiefer Temperatur kann dieser Abstand die Größenordnung der thermischen Energie (kT) erreichen. Für kleine Nanopartikel zeigen sich die Auswirkungen der Beziehung $\delta \approx E_F/N$ sogar schon bei Raumtemperatur: Die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften sind stark Größenabhängig, und in letzter Konsequenz kann die metallische Leitfähigkeit innerhalb eines einzelnen Partikels vollends verlorengehen.^[36] Mithin können wichtige physikalische Eigenschaften für Anwendungen in der Informationsspeicherung und der Optoelektronik leicht angepasst werden, indem man die Größe der Metallpartikel variiert.^[37,38]

Aus theoretischer Sicht ist es überdies interessant,^[36] die elektronischen Eigenschaften und das chemische Verhalten einzelner Metallnanopartikel in der Nähe des kritischen Durchmessers zu betrachten, bei dem der unvermeidliche Größenbedingte Metall-Isolator-Übergang stattfindet (Abbildung 3). Die Erforschung und Anwendung von fein verteiltem Gold war bislang jedoch dadurch eingeschränkt, dass zuverlässige Verfahren für die Synthese monodisperser Goldpartikel definierter Größe fehlten.

Die Synthese isolierbarer Goldkolloide und Goldcluster mit einer schützenden Thiolatmonoschicht durch Schriffrin, Brust und Mitarbeiter vor 13 Jahren trug entscheidend zur Entwicklung der modernen Metallkolloidforschung bei (Abbildung 7).^[39] Sie kombinierten Faradays klassische Zweiphasen-Kolloidpräparation mit heutigen Phasentransferverfahren zu einer einfachen Prozedur, die winzige kolloidale

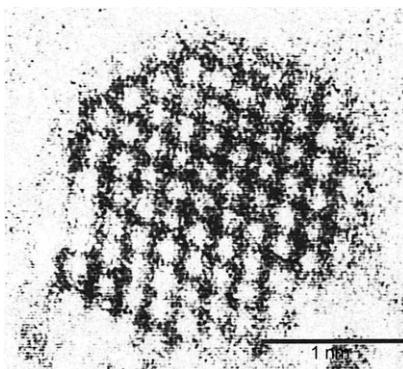


Abbildung 7. Bild eines einzelnen thiolatgeschützten Goldpartikels unter dem hoch auflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM).

Goldpartikel mit einer schützenden Monoschicht aus funktionalisierten Thiolatliganden lieferte. Diese Syntheseroute entwickelte sich zu einem beliebten Einstieg für Arbeiten zu einer außerordentlichen Bandbreite an Metallkolloiden und Nanopartikeln.^[40]

Solche durch isolierende Monoschichten umhüllte und voneinander getrennte mesoskopische Leiter sind ideale Studienobjekte für Größeneffekte bei der metallischen Leitfähigkeit. Schon vor 70 Jahren bemerkte Fröhlich,^[41] dass die elektrische Leitfähigkeit *innerhalb* eines Partikels schnell abnehmen sollte, wenn dessen physikalische Abmessungen der charakteristischen De-Broglie-Wellenlänge der Leitungselektronen ähnlich werden; das Modell wurde von Kubo anschließend weiterentwickelt.^[42] Erklärbar ist dies durch eine Elektronenlokalisierung in winzigen Metallpartikeln, in denen die Beweglichkeit der Valenzelektronen (Leitungselektronen) stark eingeschränkt ist, sodass Quanteneffekte überwiegen.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einzelner derartiger mesoskopischer oder mikroskopischer Partikel verlangen offensichtlich nach neuen experimentellen Techniken. Die Mikrowellenabsorption ist eine solche Messmethode, die ohne physikalischen Kontakt zwischen Elektrode und Probe auskommt und bei einer Frequenz arbeitet, die so hoch ist, dass eine Ladungsträgerübertragung zwischen den Partikeln unmöglich ist.

Kürzlich wurde experimentell nachgewiesen, dass die elektrische Leitfäh-

igkeit innerhalb einzelner Goldkolloidpartikel mit ungefähr 4 nm Durchmesser um den Faktor 10^7 kleiner ist als in Goldmetall.^[43] Dies ist ein überzeugendes Beispiel für einen großenbedingten Metall-Isolator-Übergang in winzigen Goldpartikeln als Folge einer Lokalisierung der Leitungselektronen.

Bei Kupferpartikeln, die durch kontrollierte, fortschreitende Reduktion von Kupferoxidpartikeln erhalten wurden, beobachtete man für Kupferschalen von 3 nm Dicke eine Leitfähigkeit unterhalb von Motts minimaler metallischer Leitfähigkeit und ein deutliches Nichtmetallverhalten;^[44] d. h., obwohl jedes Partikel eine messbare Leitfähigkeit aufweist, liegt sie weit unter der von massivem metallischem Kupfer und zeigt ein ganz anderes Temperaturverhalten als diese.

In aktuellen Studien unter Vakuumbedingungen zeigten Goldnanopartikel ohne stabilisierende/schützende Oberflächenschicht dagegen eine charakteristische Plasmonenresonanz im sichtbaren Bereich, die auf metallische Eigenschaften auch für Goldpartikel mit nur 0.25 nm Durchmesser schließen ließ.^[45] Diese Beobachtung führt die Feinheiten wie den Einfluss von oberflächenbedeckenden Chemikalien beim Auftreten – oder bei der Verstärkung – von großenbedingten Metall-Isolator-Übergangen vor Augen.^[46]

Ein auffälliges Merkmal von thiolstabilisierten Goldkolloiden ist die spontane Bildung hoch geordneter dünner Filme aus 2D- und 3D-Metallpartikelaggregaten auf einem geeigneten Substrat, einfach beim langsamen Verdampfen des organischen Lösungsmittels (Abbildung 8).^[47,48] In den vergangenen Jahren wurde dieser Prozess

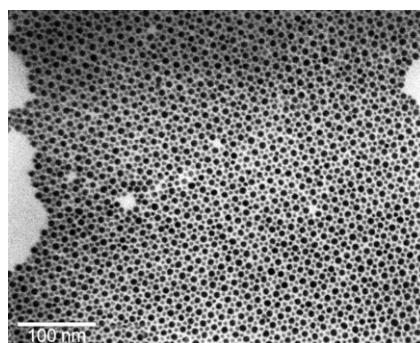


Abbildung 8. Selbstorganisierte dünne Filme aus Goldnanopartikeln.^[47]

intensiv erforscht. Am wichtigsten ist dabei die Fähigkeit, optische wie auch elektronische Eigenschaften der Filme genau einzustellen, und zwar über die Größe der einzelnen Partikel und über ihren Abstand voneinander. Im Fall des Abstands gelingt dies auf molekularer Ebene durch das Anbinden geeigneter (schützender) Liganden an die Goldpartikel.^[49,50]

Pelka et al. beschrieben unlängst ausführliche Untersuchungen an selbstorganisierten dünnen Filmen aus Goldnanopartikeln mit 4–5 nm Durchmesser auf Glassubstraten, wobei sie die Partikel über aliphatische Dithiole mit unterschiedlich langen Kohlenwasserstoffketten verknüpften.^[51] Die Gleichstromleitfähigkeit (σ) dieser Filme wurde bis hinab zu 4.2 K bestimmt; sie hängt stark von der Kettenlänge des Dithiols ab. Dabei werden unterschiedliche elektrische Leitungsmechanismen durchlaufen: von der thermisch aktivierte Elektronenübertragung zwischen den Goldpartikeln in Filmen mit langkettigen Dithiolen, über das Elektronentunnellen bei niedriger Temperatur hin zu metallischer Leitung bei kürzeren Brücken (Abbildung 9). Die elektronischen und optischen Eigenschaften solcher Filme sind demnach über den Partikelabstand exakt einstellbar, d. h., es können sowohl metallische als auch isolierende (nichtmetallische) Goldfilme gezielt hergestellt werden. Faraday selbst bemerkte schon Ähnliches bei seinen Studien über Goldfilme:^[1] „Very

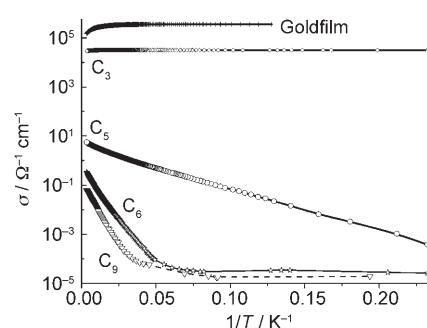


Abbildung 9. Temperaturabhängigkeit von σ für sechs nacheinander abgeschiedene Schichten vernetzter Goldcluster verglichen mit der eines 30 nm dicken, thiolgeschützten, kontinuierlichen Goldfilms, der durch Molekularstrahlepitaxie auf Glas abgeschieden wurde.^[51] Der Abstand der Cluster steigt von C₃ zu C₉, da die verbrückende Einheit länger wird. In dieser Reihenfolge kommt es zu einem Metall-Isolator-Übergang.

thin films ... did not sensibly conduct the electricity of a single pair of Grove's plates; thicker films did conduct". Sein Ergebnis greift also der modernen Forschung über den Metall-Isolator-Übergang in dünnen Gold- und Silberfilmen vor!

Corbierre et al. haben schließlich eine faszinierende Methode für den Aufbau von 1D-Anordnungen von Goldnanopartikeln auf Oberflächen vorgestellt.^[52] Ihr Verfahren kombiniert den „Top-down“- und den „Bottom-up“-Ansatz (Elektronenstrahlolithographie einerseits, Keimbildung und Wachstum von Nanopartikeln andererseits), um Goldnanopartikel präzise in 1D-Strukturen aufzurichten (Abbildung 10). Dabei können die Partikelabstände ebenso wie die Nanopartikelmuster genau vorgegeben werden, indem etwa die Elektronenstrahlparame-

ter angepasst werden. Plasmonik und Elektronik werden sicherlich von diesem vielseitigen Verfahren profitieren.

Abschließende Bemerkungen

Faradays Baker-Vorlesung von 1857^[1] hatte großen Einfluss auf die Entwicklung von Wissenschaft und Technologie. Er präsentierte die erste systematische Untersuchung über Gold und weitere Metalle – „in a state of extreme division“ –, d. h. als einzelne und aggregierte Goldpartikel in Lösung (Kolloide) sowie als dünne (nichtleitende) und dicke (leitende) Goldfilme. Der bescheidene Faraday beschrieb sich selbst als „only an experimentalist“; er untersuchte lange bekannte, außergewöhnliche Phänomene wissenschaftlich und gab weitblickende Interpretationen zu den Eigenschaften fein verteilter Metalle. Der Einfluss seiner Arbeiten zeigt sich auch heute noch in der interdisziplinären – wissenschaftlichen und technologischen – Erforschung von Goldnanopartikeln und selbstorganisierten Monoschichten, die für vielfältige optische, elektronische, magnetische, katalytische und biomedizinische Anwendungen in Chemie, Physik, Biologie und Medizin aussichtsreich scheinen.^[40] Daher ist es angemessen, nach über 150 Jahren Faradays großartigen Vortrag zu den Eigenschaften von fein verteiltem Gold zu würdigen. Diese Untersuchungen stehen stellvertretend für sein Bestreben, Neugier und Entdeckung, grundlegende und angewandte Wissenschaft (besser: die Anwendung der Wissenschaft) sowie Idee und Umsetzung zu vereinen.

Online veröffentlicht am 11. Juni 2007

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

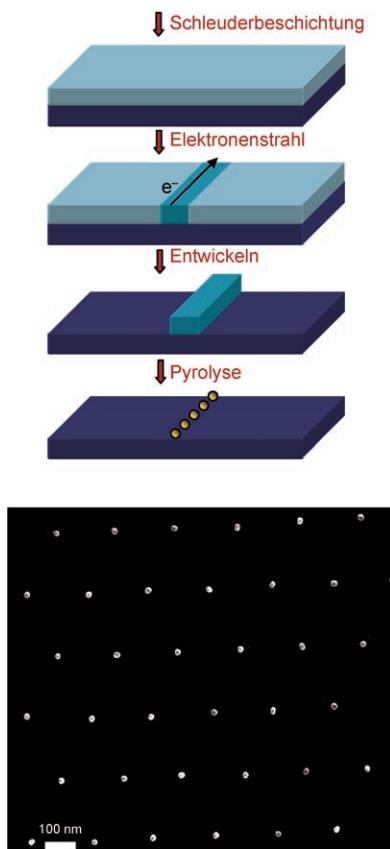


Abbildung 10. Einheitliche 1D-Anordnungen von Goldnanopartikeln (orange farbene Kugelchen). Oben: schematische Darstellung der Herstellungsmethode. Unten: Goldnanopartikel mit 20 nm Durchmesser unter dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (field-emission gun scanning electron microscope, FEG-SEM).

- [3] M. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 302–305.

- [4] J. Tyndall, *Philos. Mag.* **1869**, *37*, 384–394; J. Tyndall, *Philos. Mag.* **1869**, *38*, 156–158.

- [5] Keine von Faradays über 460 Veröffentlichungen enthält auch nur eine einzige Gleichung. Die Algebra war Faraday, der die Schule im Alter von 13 Jahren verlassen hatte und nur über Grundkenntnisse in Lesen, Schreiben und Rechnen („reading“, „riting“, and „arithmetick“) verfügte, unbekannt. J. Clerk Maxwell soll Faraday dennoch als einen der bedeutendsten Theoretiker bezeichnet haben,^[6] und Einstein war der Meinung, Faraday und Clerk Maxwell hätten die Denkweise in der Physik seit Isaac Newton am nachhaltigsten verändert.

- [6] J. M. Thomas, *Michael Faraday and the Royal Institution: The Genius of Man and Place*, IoP Publishing, Bristol, UK, **1991** (jetzt publiziert von Taylor & Francis Inc.). Siehe auch J. M. Thomas, *Proc. Am. Philos. Soc.* **2006**, *150*, 523.

- [7] Wie R. A. Zsigmondy in seinem Nobel-Vortrag am 11. Dezember 1926 in Stockholm erwähnte, bereitete Andreas Cassius, ein Arzt aus Hamburg, gemeinsam mit seinem Sohn im Jahr 1665 den so genannten „Goldpurpur“ aus Gold(III)-chlorid und Zinn(II)-chlorid. Zsigmondy erinnerte sich auch einer detaillierten Untersuchung von Berzelius zum Cassiusschen Purpur, den dieser als eine chemische Verbindung betrachtete. In seinem Vortrag beschreibt Zsigmondy, der über Studien zu farbigen Gläsern zur Kolloidforschung kam, wie schwer es ihm fiel, die Eigenheiten der Kolloide zu erfassen. Er hebt Faradays Leistungen ausdrücklich hervor: „If I had known of Faraday's results, it would have saved me much unnecessary work. ... After Faraday's publication (of 1857) was available to me, I followed him and used phosphorus as the reducing agent.“

- [8] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hiller, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–62.

- [9] J. M. Thomas, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1517–1528.

- [10] A. Henglein, *Modern Trends in Colloid Science and Chemistry and Biology* (Hrsg.: H. F. Birke), Birkhäuser, Stuttgart, **1985**, S. 121.

- [11] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936.

- [12] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. De Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, *Nature* **1996**, *384*, 621–623.

- [13] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257–264.

- [14] J. M. Thomas, E. L. Evans, J. O. Williams, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1972**, *331*, 417–427.
- [15] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405–408.
- [16] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **1998**, *176*, 552–560.
- [17] M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1160–1162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1140–1142.
- [18] C. H. Christensen, B. Jorgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. K. Klitgaard, S. M. Hansen, M. R. Hansen, H. C. Andersen, A. Riisager, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4764–4767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4648–4651.
- [19] J. M. Thomas, J. H. Purnell, J.-A. Ballantine, US Patent, 4499319, **1985**.
- [20] a) B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240; b) A. G. Sault, R. J. Madix, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **1986**, *169*, 347–356.
- [21] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Norskov, *J. Catal.* **2004**, *223*, 232–235.
- [22] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650.
- [23] a) M. Chen, Y. Cai, Z. Yan, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6341–6346; b) M. Chen, D. W. Goodman, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 739–746.
- [24] Y. Xu, M. J. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9298–9307.
- [25] G. T. Hutchings, M. S. Hal, A. F. Carley, P. Landon, B. E. Solsona, C. J. Kiely, A. Herzing, M. Makkee, J. A. Moulijn, A. Overweg, J. C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. C. Gates, *J. Catal.* **2006**, *242*, 71–81.
- [26] C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 121–124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 118–121.
- [27] N. Lopez, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11262–11263.
- [28] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573–9578.
- [29] V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Bäumer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8421–8425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8241–8244.
- [30] B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru, J. W. M. Frenken, *Surf. Sci.* **2004**, *552*, 229–242.
- [31] J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2007**, *114*, 8–16.
- [32] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3800–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588–3628, zit. Lit.
- [33] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41–53.
- [34] E. Roduner, *Nanoscopy Materials: Size-Dependent Phenomena*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, **2006**, S. 285.
- [35] J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier, *Phys. Rep.* **1981**, *78*, 173–203.
- [36] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 28–35.
- [37] K. Koga, T. Ikeshoji, K. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 115507–115510.
- [38] T. K. Shaw, P. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 245502.
- [39] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [40] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [41] H. Fröhlich, *Phys. IV* **1937**, *5*, 406–412.
- [42] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 975–986.
- [43] P. P. Edwards, S. R. Johnson, M. O. Jones, A. Porch in *Molecular Nanowires and other Quantum Objects* (Hrsg.: A. S. Alexandrov, J. Demsar, I. K. Yanson), Kluwer Academic Publishers, Niederlande, **2004**, S. 329–342.
- [44] K. Chatterjee, B. Satpati, P. V. Satyam, D. Chakravorty, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 683–687.
- [45] B. Balamurugan, T. Maruyama, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 143105–143108.
- [46] H. G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 276401.
- [47] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Nature* **1998**, *396*, 444–446.
- [48] M. Brust, C. J. Kiely, *Colloids Surf. A* **2002**, *202*, 175–186.
- [49] J. M. Wessels, H.-G. Nothofer, W. E. Ford, F. von Wrochem, F. Scholz, T. Vossmeyer, A. Schroedter, H. Weller, A. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3349–3356.
- [50] R. R. Peterson, D. E. Cliffel, *Langmuir* **2006**, *22*, 10307–10314.
- [51] J. B. Pelka, M. Brust, P. Gierlowski, W. Paszkowicz, N. Schell, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 063110.
- [52] M. K. Corbierre, J. Bearns, J. Beauvais, R. B. Lennox, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2628–2631.
- [53] P. P. Edwards, R. L. Johnston, C. N. R. Rao in *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby) Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, pp. 1454–1481.