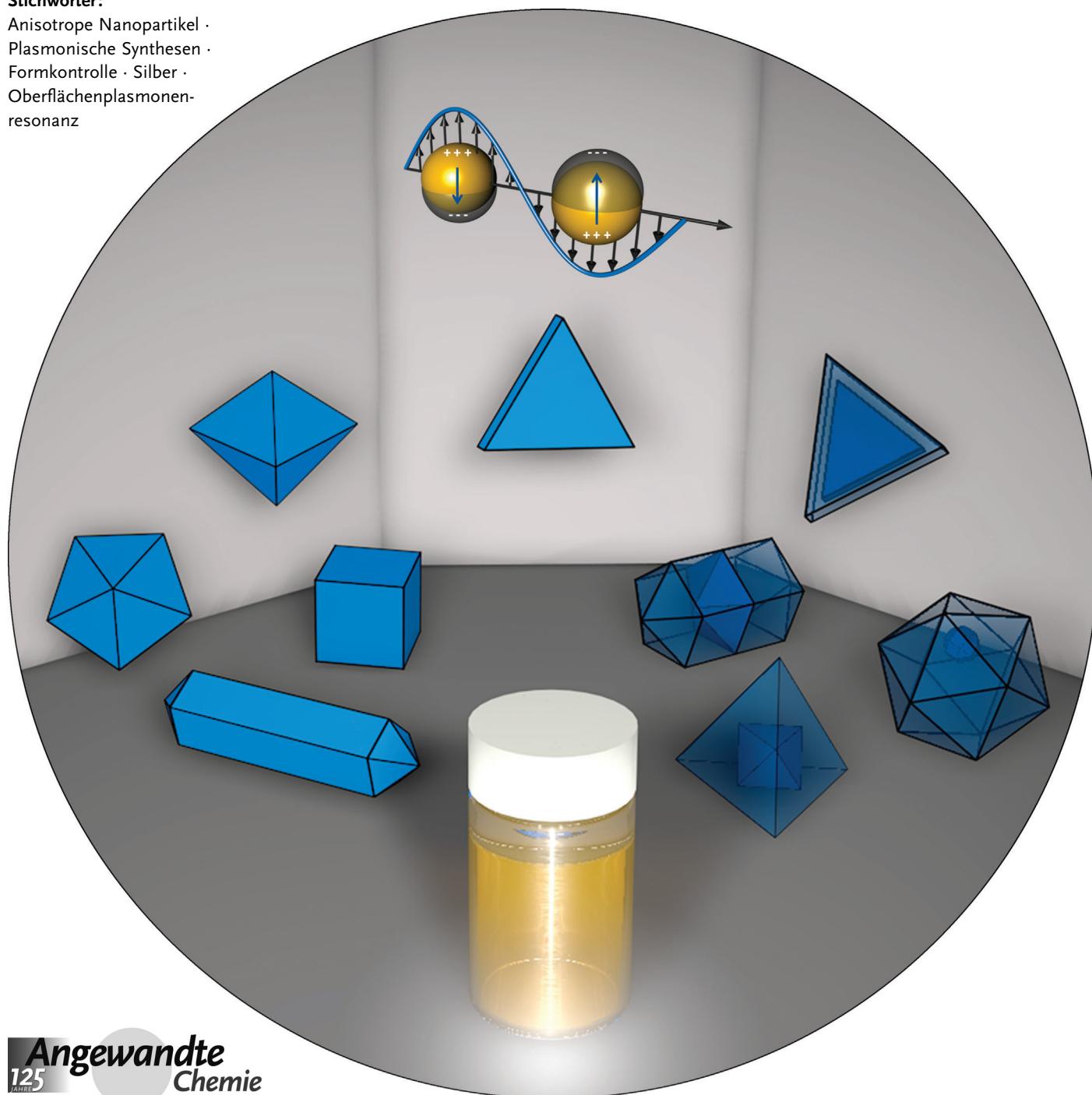


Plasmonische Synthese von metallischen Nanostrukturen

Mark R. Langille, Michelle L. Personick und Chad A. Mirkin*

Stichwörter:

Anisotrope Nanopartikel ·
Plasmonische Synthesen ·
Formkontrolle · Silber ·
Oberflächenplasmonen-
resonanz



Edelmetall-Nanostrukturen können in gewünschter Zusammensetzung, Größe und Form und mit ebenso maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden. Ihre Anwendungsmöglichkeiten sind äußerst vielfältig und reichen von der Medizin bis zur Elektronik. Besonders interessant ist die Möglichkeit, für ihre Synthese Licht zu verwenden. Im Prinzip kann man mit einer Anregungswellenlänge, die von den Nanostrukturen absorbiert wird, das Wachstum der Partikel gezielt steuern und z. B. aus einer heterogenen Ausgangspopulation eine homogene Endpopulation von Nanopartikeln gewinnen. Das beste Beispiel dafür ist die Synthese von Metall-Nanopartikeln durch chemische Reduktion von Ag^+ durch Citrat unter Anregung von Oberflächenplasmonen durch Licht. Als erstes wurde entdeckt, dass sich mithilfe von sichtbarem Licht sphärische Ag-Nanopartikel in trigonale Ag-Prismen umwandeln lassen. Diese plasmonische Synthese wurde dann zu einer leistungsfähigen Technik weiterentwickelt, um Ag-Partikel sowie zahlreiche dimetallische Au-Ag-Nanostrukturen mit definierten Morphologien herzustellen. Wir erörtern, welche physikalischen und chemischen Faktoren für die strukturelle Selektion ausschlaggebend sind. Aus den Studien zu den plasmonischen Reaktionen folgern wir dann, welche Überlegungen für das Design der Partikelform wichtig sind. Diese Grundlagen lassen sich auf alle Synthesemethoden für Edelmetall-Nanokristalle übertragen.

1. Einleitung

Edelmetall-Nanostrukturen sind derzeit Gegenstand intensiver Forschung, denn ihre Eigenschaften weichen von denen des reinen Metalls ab. Kann man die Zusammensetzung, Größe und Form von Nanomaterialien gezielt beeinflussen, hat man auch Zugriff auf ihre katalytischen,^[1–5] elektronischen,^[6–10] optischen^[11–14] und magnetischen Eigenschaften.^[15] Edelmetall-Nanostrukturen, insbesondere solche aus Gold und Silber, finden daher zahlreiche Anwendungen in den vielen Bereichen, von der Medizin bis zur Elektronik.^[16–19] Besonders interessant sind Nanopartikel aus Silber, denn sie haben im Vergleich zu Partikeln aus Gold und anderen Metallen die außerordentliche Fähigkeit, Licht zu absorbieren und zu streuen.^[20–26] Ag-Nanostrukturen haben für die Entwicklung von hochempfindlichen chemischen und biologischen Nachweisverfahren herausragenden Wert.^[27–30] Seitdem man die grundlegenden Eigenschaften von Ag und anderen Edelmetallen immer besser kennt, wird auch die Form zunehmend zu einem wichtigen Strukturfaktor. Durch das „Form-Tuning“ werden manchmal mehr Eigenschaften zugänglich als es über die Größe oder die Zusammensetzung allein möglich wäre.^[31–36] Dass die Herstellung von Edelmetall-Nanopartikeln mit definierter Form dennoch eine große Herausforderung ist, liegt im Wesentlichen an der komplexen Handhabung des Materials in diesen kleinen Größenordnungen. Glücklicherweise gibt es mittlerweile einige Synthesemethoden, darunter physikalische,^[37,38] thermische,^[39–43] photochemische,^[44–46] elektrochemische^[1,47,48] und Templatmethoden,^[49] mit denen sich diese Schwierigkeiten überwin-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	14159
2. Plasmonische Chemie	14160
3. Trigonale Nanoprismen	14163
4. Zirkulare und hexagonale Plättchen	14177
5. Trigonale Bipyramiden	14178
6. Dekaeder, Tetraeder, Stäbchen und Würfel	14181
7. Dimetallische Nanopartikel	14184
8. Zusammenfassung und Ausblick	14185

den und Partikel von definierter Zusammensetzung, Größe und Form herstellen lassen. Eine überaus vielversprechende Methode ist die Kolloidsynthese in Lösung. Sie bietet oft eine besonders hohe Kontrolle über die kristallographischen und architektonischen Parameter der Nanostrukturen. Da jedoch die Reaktionsbedingungen je nach Forschungsgruppe höchst unterschiedlich sein können, sind diese Synthesen sehr komplex. Darüber hinaus können schon kleine Änderungen an den Bedingungen großen Einfluss auf das Partikelwachstum haben. Daher ist es häufig nicht einfach, die zugrundeliegenden chemischen und physikalischen Faktoren zu identifizieren, die zur Bevorzugung gerade einer Partikelform gegenüber der anderen führen. Große Fortschritte wurden hingegen bei der Synthese von Edelmetall-Nanopartikeln in Lösung erzielt, insbesondere bei der Synthese von Ag-Nanostrukturen aus Kolloidlösungen durch plasmonische Reaktionen. Im Jahr 2001 wurde entdeckt, dass sich sphärische Ag-Nanopartikel unter normalem Raumlicht in trigonale Ag-Nanoprismen umwandeln,^[44] und seitdem erleben die plasmonischen Reaktionen den allmählichen Übergang von einem faszinierenden Phänomen zu einer exakt kontrollierbaren Methode zur Synthese unzähliger Ag-Nanostrukturen. Dieses Umdenken wurde im Wesentlichen durch Studien der

[*] Dr. M. R. Langille, Dr. M. L. Personick, Prof. Dr. C. A. Mirkin
 Department of Chemistry and International Institute for Nanotechnology, Northwestern University
 2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208-3113 (USA)
 E-Mail: chadnano@northwestern.edu

letzten zehn Jahre ausgelöst, in denen man die maßgeblichen Faktoren für die Strukturselektion identifizieren konnte.

Wir geben hiermit eine umfassende Übersicht über die Herstellung von Ag-Nanostrukturen durch plasmonische Synthese. Einen besonderen Schwerpunkt legen wir auf die physikalischen und chemischen Variablen, die die Zusammensetzung, Größe und Form der Nanopartikel festlegen. Alle diese Synthesen benötigen sichtbares Licht. Licht bewirkt bei Gegenwart von Trinatriumcitrat und plasmonisch aktiven Keimpartikeln („Keimplasmonen“) die Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 und somit zu Ag-Nanostrukturen. In diesem Aufsatz wollen wir uns auf die rein plasmonischen Methoden beschränken und allgemeine photochemische Methoden außer Acht lassen. Solche Methoden beruhen auf der Verwendung von ultraviolettem (UV) Licht, Radiolyse, hochfrequenten Lasern oder photoaktiven Reduktionsmitteln und wurden bereits in umfassenden Übersichten behandelt.^[50–54] Der Unterschied zwischen plasmonischen und photochemischen Prozessen liegt im Mechanismus des Elektronentransfers (siehe Abschnitt 2). Bei nicht vollkommen geklärtem Mechanismus ist die Differenzierung allerdings nicht einfach. Bei plasmonisch synthetisierten Partikeln sind jedoch grundsätzlich angeregte Oberflächenplasmonen beteiligt, wodurch in der Regel die Unterscheidung gegeben ist.

In Abschnitt 2 gehen wir kurz auf die Verwendung der Plasmonenresonanz zur Steuerung chemischer Reaktionen ein und veranschaulichen dieses Konzept anhand von einigen wichtigen Beispielen. In Abschnitt 3 beschreiben wir plasmonische Reaktionen, die zur Form des trigonalen Prismas führen. Für diese spezifische Reaktion erläutern wir die Funktion von verschiedenen chemischen Reagentien (Abschnitt 3.1) und der Anregungswellenlänge (Abschnitt 3.2). Die Gründe für die Bevorzugung der trigonal-prismatischen Form (Abschnitt 3.3) erörtern wir ebenso wie den Mechanismus der plasmonischen Elektronenübertragung (Abschnitt 3.4). Im Folgenden untersuchen wir die Herstellung von Nanostrukturen mit anderen Formen durch plasmonische Synthesen, darunter zirkulare und hexagonale Plättchen (Abschnitt 4), trigonale Bipyramiden (Abschnitt 5) sowie Dekaeder, Tetraeder, Stäbe und Würfel (Abschnitt 6). Abschnitt 7 beschreibt die Synthese von dimetallischen Au-Kern/Ag-Schale-Nanopartikel als Erweiterung der Synthese von monometallischen Ag-Nanopartikeln. Viele der Konzepte aus Abschnitt 3 kommen in den anderen Abschnitten

erneut vor, denn die Synthese der verschiedenen Nanopartikelformen ist größtenteils auf eine Änderung der Reaktionsbedingungen bei der ursprünglichen Prismensynthese zurückzuführen. Insofern ähneln sich auch die jeweils vorgeschlagenen Mechanismen. Der Aufsatz schließt mit einer Zusammenfassung und dem Ausblick auf die Zukunft der plasmonischen Synthesen (Abschnitt 8).

2. Plasmonische Chemie

Es ist wichtig, plasmonische von normalen photochemischen Reaktionen zu unterscheiden. Ihre Mechanismus unterscheiden sich fundamental. Bei photochemischen Reaktionen führt die Photoanregung zu einem angeregten Molekülzustand, in dem das Molekül besser oxidiert oder reduziert werden kann. Bei plasmonischen Reaktionen können auf die Anregung der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) mehrere Effekte folgen, die alle in einer erleichterten Reduktion der Metallionen münden. Diese Effekte wollen wir in den folgenden Abschnitten untersuchen. SPRs sind kohärente Oszillationen der Elektronen im Leitungsband eines Metalls und werden durch einfallendes Licht erzeugt (Abbildung 1). Die Anregungsenergie für SPRs liegt bei Ag oder Au nor-

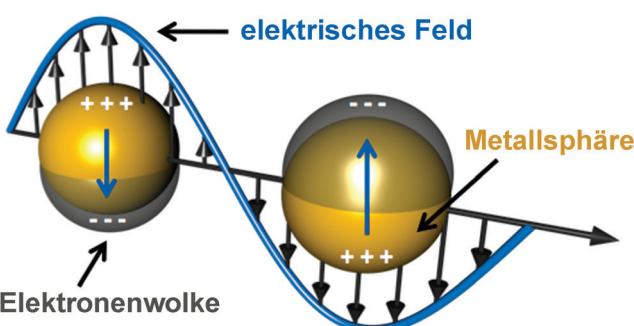


Abbildung 1. Bildliche Darstellung von SPRs. Licht, das mit den Elektronen im Leitungsband eines Metall-Nanopartikels koppelt, regt diese zu kollektiver Oszillation an. Hier oszilliert die gesamte Elektronenwolke eines sphärischen Metall-Nanopartikels in Phase mit dem elektrischen Feld des eingestrahlten Lichts. Eine solche Oszillation wird plasmonische Dipolresonanz genannt. An den Polen des Partikels, an denen die Elektronenwolke in die Umgebung des Nanopartikels übergeht, bilden sich elektromagnetische „Hot Spots“.



Mark R. Langille studierte Chemie an der Carnegie Mellon University (B.S. 2008) und promovierte 2012 an der Northwestern University bei Prof. Chad A. Mirkin. Sein Forschungsschwerpunkt lag auf der Entwicklung von Synthesemethoden zur Kontrolle von Wachstum, Form und Eigenschaften von Nanostrukturen aus Gold und Silber für plasmonische und katalytische Anwendungsmöglichkeiten.



Michelle L. Personick studierte Chemie am Middlebury College (B.A. 2009) und promovierte 2013 bei Prof. Chad A. Mirkin an der Northwestern University. Ihre Forschungsinteressen liegen unter anderem auf der Synthese von Edelmetall-Nanostrukturen mit kontrollierter Form und Kristallinität und neuartigen optischen und katalytischen Eigenschaften sowie auf den Anwendungsmöglichkeiten für solche Nanostrukturen.

malerweise im sichtbaren Bereich des Spektrums und hängt von der Zusammensetzung des Partikels, seiner Größe und Form sowie vom umgebenden Dielektrikum ab.^[20] Infolge ihrer außergewöhnlichen optischen Eigenschaften finden Ag- und Au-Nanopartikel viele Anwendungsbereiche.^[27–30] SPRs finden aber auch Eingang in viele andere wichtige photophysikalische Prozesse.^[55–59] Die Forschung an chemischen Reaktionen mit SPRs gibt es schon seit Anfang der 1980er Jahre,^[60,61] richtig Schwung aufgenommen hat sie jedoch erst seit etwa zehn Jahren. Im Allgemeinen sind drei Kategorien von photophysikalischen Effekten aus SPR-Anregung zu nennen, die chemische Reaktionen vermitteln können: 1) Lokale Erhitzung des Nanopartikels und seiner direkten Umgebung, 2) Konzentrierung des einfallenden Lichts dicht an der Partikeloberfläche und infolgedessen Verstärkung des elektromagnetischen Felds und des Photonenflusses auf die dort vorhandenen Moleküle und 3) Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren, die bei Reaktionen zwischen Partikel und umgebenden Molekülen an der Ladungsübertragung beteiligt sein können. Welcher dieser drei Effekte das Wachstum von Ag-Nanopartikeln bei plasmonischen Synthesen im Wesentlichen verantwortet, ist noch nicht vollkommen klar. Deshalb werden wir jeden Effekt einzeln und im Zusammenhang mit der Nanopartikelsynthese erörtern.

Die lokale Erhitzung eines Nanopartikels und seiner unmittelbaren Umgebung durch SPR-Anregung wird häufig als photothermischer Effekt bezeichnet. Die dahinterliegende Physik ist nicht unkompliziert und wird an anderer Stelle näher beleuchtet.^[62,63] Hier soll als Erklärung genügen, dass bei Bestrahlung des Partikels mit einer Wellenlänge, die mit der SPR überlappt, das Licht in Wärme umgewandelt wird. Dies geschieht allerdings nur mit gepulsten oder Continuous-Wave-Lasern mit sehr hoher Leistung, die einen ausreichenen Heizeffekt bewirken. Erwartungsgemäß sind chemische Reaktionen durch Photothermie möglich, denn diese erwärmt die Umgebung. Im Unterschied zur direkten Erwärmung der gesamten Reaktionsmischung betrifft die Erwärmung durch Photothermie nur dicht an der Partikeloberfläche liegende Regionen, und die Temperaturen sind wesentlich höher, als es in der Lösung durch Wärmeverteilung durch das gesamte Reaktionsvolumen hindurch möglich wäre. Tatsächlich sind einige chemische Reaktionen und physikalische Transformationen von organischen Molekülen,^[64–66] Polymeren^[67] und Biomolekülen (z.B. DNA) bekannt,^[68–71] die durch den pho-

tothermischen Effekt leichter bei Lichtinduktion ablaufen. Durch Laser-Ablation werden z.B. Edelmetall-Nanopartikel synthetisiert. Auf ein festes Metallstück, das in eine Lösung eingetaucht ist, werden Laserpulse gegeben. Neben anderen Effekten kommt es dadurch zur Erwärmung und Photoionisation und dann zur Erzeugung von Nanopartikeln in der Lösung.^[72,73] Das System ist relativ unkompliziert, aber Größe und Form der entstandenen Edelmetall-Nanopartikel können nur schwer kontrolliert werden. Laser-Ablationstechniken können auch für Strukturänderungen an kolloidalen Nanopartikeln genutzt werden. So führten Tsuji und Mitarbeiter zunächst an einem in reines Wasser getauchten Ag-Plättchen bei einer Wellenlänge von 1064 nm eine Laser-Ablation durch und stellten somit sphärische Ag-Nanopartikel her.^[74–76] Nach Herausnahme des Ag-Plättchens wurde das Kolloid mit 355- oder 532-nm-Laserlicht oder Fluoreszenzlicht bestrahlt, um strukturelle Änderungen herbeizuführen. Auch ohne Citrat oder sonstige Reduktionsmittel in Lösung war es somit möglich, nur mit Licht die sphärischen Partikel photothermisch in eine Mischung von kristallinen Nanopartikeln mit definierten Formen wie Prismen, Plättchen, Drähte und Stäbe zu überführen.^[74,75]

SPRs sind auch in der Lage, Licht in sehr kleine Volumina dicht an der Oberfläche eines Nanopartikels zu konzentrieren. Dies geschieht, weil die oszillierenden Elektronenwolke eines Nanopartikels auf wenige Nanometer über der Oberfläche beschränkt bleibt. Dort erreicht ihre elektromagnetische Feldstärke 100- bis 10000-mal höhere Werte als die des eingestrahlten Lichts.^[77] Diese Volumina mit stark erhöhtem elektromagnetischem Feld sind allerdings nicht gleichmäßig über die Partikeloberfläche verteilt. Sie betreffen kleine, als „Hot Spots“ bezeichnete Regionen, die durch die Partikelform und die plasmonische Oszillation festgelegt sind.^[78,79] Auf die in diesen Hot Spots befindlichen Moleküle wirkt das höchste elektromagnetische Feld und der stärkste Photonenfluss. Dies ist auch die Ursache für die außerordentliche Empfindlichkeit von oberflächenverstärkten spektroskopischen Methoden wie z.B. oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS).^[80,81] Der Zusammenhang zwischen oberflächenverstärkten Spektroskopietechniken und oberflächenverstärkten chemischen Methoden ist Thema mehrerer Übersichtsartikel.^[82–84]

Nitzan und Brus schlügten 1981 als Erste vor, das durch Oberflächenplasmen generierte, starke lokale elektromagnetische Feld für die Verstärkung von photochemischen Reaktionen zu nutzen. Die SPRs könnten innerhalb der elektromagnetischen Hot Spots den Photonenfluss auf die Moleküle steigern^[60,61] und somit photochemische Reaktionen für chemische Spezies an der Partikeloberfläche ermöglichen. Allerdings ist auch ein anderer Übertragungsweg der Energie vom Molekül, das durch Licht in einen angeregten Zustand gebracht wurde, auf das Metallpartikel möglich, der Förster-Energietransfer. Rechnungen ergaben dann aber, dass die Geschwindigkeit des Förster-Energietransfers innerhalb eines gegebenen Abstands zur Metalloberfläche schneller abfällt als die Verstärkung des elektromagnetischen Felds. Dies bedeutet, dass eine plasmonenverstärkte Photochemie durchaus möglich ist. Experimentell nachgewiesen wurde sie erstmalig in einer 1983 publizierten Studie von



Chad A. Mirkin ist Direktor des International Institute for Nanotechnology, George B. Rathmann Professor of Chemistry, Professor of Chemical and Biological Engineering, Professor of Biomedical Engineering, Professor of Materials Science & Engineering und Professor of Medicine an der Northwestern University. Er erfand und entwickelte unter anderem Bionachweismethoden auf Basis von Nanopartikeln, die Dip-Pen-Nanolithographie und den Weak-Link-Approach für supramolekulare Koordinationschemie. Vier Unternehmen hat er gegründet, Nanosphere, NanoInk, AuraSense und AuraSense Therapeutics.

Chen und Osgood. Die Autoren zeigten, dass die Photodissociation einer metallorganischen Cd-Vorstufe unter UV-Licht verstärkt wurde, wenn plasmonische, im UV-Bereich absorbierende Cd-Partikel vorhanden waren.^[85] Zudem lief, wie die Autoren ebenfalls demonstrierten, die Photoreduktion selektiv an den Partikelpolen ab, wo die höchsten elektromagnetischen Feldstärken zu erwarten sind. Wie transmissionselektronenmikroskopisch gezeigt wurde, wuchsen die ehemals sphärischen Cd-Partikel zu einer Stäbchenform heran, mit strikt paralleler Wachstumsrichtung zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts. Andere frühe Beispiele von plasmonisch verstärkten chemischen Reaktionen stammen von Harris und Mitarbeitern^[86] sowie Moskovits und Mitarbeitern.^[87] Später wurde unter anderem von Polymerisationen,^[88–90] der Anregung von Triplett-Zuständen,^[91] Frequenzverdopplungen,^[92] Mehrphotonenprozessen^[93,94] und der elektrischen Leitfähigkeit von Molekülen berichtet, die als plasmonisch verstärkte photochemische Prozesse abliefern.^[95] Ein weiteres rasant wachsendes Forschungsfeld ist der Einbau von plasmonischen Nanopartikeln in Solarzellen, das vor allem von der Verstärkung des lokalen Felds durch SPR-Anregung profitiert.^[96] Diese Beispiele machen deutlich, dass die Lichtkonzentration auf kleine Volumina bei Edelmetallen entweder chemische Prozesse einleiten kann oder sie verstärkt.

Die dritte photophysikalische, für chemische Umsetzungen nützliche Konsequenz der SPRs sind die energetischen („heißen“) Elektron-Loch-Paare, die sich beim Abklingen der SPR bilden können^[55–58] und die normalerweise für eine Verbreiterung der intrinsischen Linienbreite der Plasmonenresonanz sorgen. Eigentlich gelten sie als schädlich für die Eigenschaften der Plasmonen, aber es gibt auch Möglichkeiten, sie für chemische Reaktionen selektiv zu nutzen. Die Nutzung dieses schon länger bekannten physikalischen Prozesses ist nicht einfach, denn die Elektron-Loch-Paare haben eine sehr kurze Lebensdauer.^[55,97–102] Schon nach Femtosekunden verschieben sich die Phasen der Oberflächenplasmonen, und der elektronische Zustand relaxiert in Pikosekunden unter Wärmeentwicklung durch Kopplung mit den Gitterphononen.^[59,103–105] Dennoch wurden Systeme entwickelt, die auf das Phänomen für eine plasmonisch induzierte Ladungstrennung setzen.^[106–113] In einem klassischen Versuch schieden Tian und Tatsuma in der Gegenwart eines molekularen Elektronendonors wie I⁻ oder Fe²⁺/Fe³⁺ Au- oder Ag-Nanopartikel auf einen nanoporösen TiO₂-Film ab.^[112,113] Wurde Licht einer Wellenlänge eingestrahlt, die mit der SPR der Partikel überlappt, bildeten die Metall-Nanopartikel Elektron-Loch-Paare. Diese Elektronen gehen von den Nanopartikeln rasch auf das TiO₂ über und werden durch das Elektronendonormolekül, das auf dem jetzt elektronendefizitären Nanopartikel sitzt, wieder ersetzt. Dieses System zur photokatalytischen Oxidation von Ethanol und Methanol unter O₂-Reduktion ist bemerkenswert, denn die Reaktion wird durch sichtbares Licht und SPR-Anregung eingeleitet, und energetische Elektronen sind ein wichtiger Bestandteil des Systems. Dennoch ist der Mechanismus der Elektronenübertragung noch keineswegs aufgeklärt; möglicherweise spielen auch die starken lokalen Felder der SPRs eine wichtige Rolle.

In einem anderen, neueren Beispiel demonstrierten Halas und Mitarbeiter die Nutzung von heißen, aus dem Plasmonenzerfall stammenden Elektronen für den Aufbau einer aktiven optischen Antenne.^[114] Ihr System bestand aus rechteckigen Au-Nanostäben, die sie auf einem Halbleitersubstrat aufwachsen ließen. Bei Einstrahlung von Licht der SPR-Energie der Au-Nanostäbe bildeten sich heiße Elektronen, die die Grenzschicht zwischen Metall und Halbleiter durchquerten (d.h. die Schottky-Barriere). Somit sorgte hier Licht für einen messbaren Stromfluss. Dieser Photostromfluss war wellenlängenabhängig und verstärkte sich bei maximaler Überlappung der Wellenlänge des Lichts mit der SPR der Au-Stäbe. Die Autoren entwickelten dann eine Methode zum Photonachweis. Sie synthetisierten Stäbe unterschiedlicher Länge und entsprechend verschiedener SPR-Maxima, und durch Vergleich des Photostroms in den jeweiligen unterschiedlich langen Stäben konnten sie die Wellenlänge des einfallenden Lichts bestimmen. Das gleiche Prinzip wurde für den Bau von potenziellen Energiespeichersystemen verwendet. Wird eine Struktur der Konfiguration Metall–Isolator–Metall mit Licht bestrahlt, werden Plasmonen angeregt, die sich im Metallsegment am nächsten der Lichtquelle befinden. Die so erzeugten, hoch konzentrierten heißen Elektronen werden entweder oberhalb der dünnen Isolatorschicht eingespeist oder sie tunnen durch sie hindurch und produzieren dadurch einen Stromfluss.^[115]

Es wurde vorgeschlagen, dass es während der plasmonischen Reduktion von Ag⁺ zu Ag-Nanopartikeln zu einer plasmonisch induzierten Elektronenübertragung kommt (siehe Abschnitt 3.4 für eine eingehende Diskussion), aber auch vor und nach der Entdeckung der Synthese von trigonalen Ag-Nanoprismen wurden Beispiele für Metallionenreduktionen beschrieben, die ebenfalls bemerkenswert sind. Als Ahern und Garrel im Jahr 1987 Substrate für ein SERS-Experiment vorbereiteten, beobachteten sie die Photo-reduktion von Ag⁺ zu kolloidalen Ag-Partikeln nach einem damals noch unbekannten Mechanismus.^[116] Gaben sie entweder kolloidales Ag oder AgNO₃ zur Analytlösung hinzu, erhielten sie qualitativ hochwertige SERS-Spektren von wässrigem Pyridin, Citrat oder Biotin. Weil nur an einer metallischen Oberfläche gute SERS-Effekte zu beobachtet sind, vermuteten sie, dass der 514.5-nm-Raman-Laser in situ Ag⁺ zu Ag-Kolloid reduzierte. Dieses Kolloid war nicht von dem separat hergestellten und dann zur Analytlösung hinzugefügten zu unterscheiden. Parallel zur Ag⁺-Reduktion sollte der Analyt in der Lösung oxidiert werden, aber durch SERS waren keine Oxidationsprodukte zu identifizieren. Kontrollexperimente deuteten jedoch darauf hin, dass die Oxidationsprodukte wegen ihres kleinen Raman-Querschnitts nicht so leicht nachzuweisen sind. Ihre große Bedeutung haben die Versuche auch deswegen, weil Citrat in der Gegenwart von kolloidalem Ag photooxidiert wird. Diese Photooxidation ist bei der Synthese von Ag-Strukturen ein wichtiger chemischer Schritt. SERS-Spektren von an Ag-Substrate adsorbierten Molekülen können sich auch während der Aufnahme verändern, wie Studien zeigten.^[21,117] Nach Meinung der Autoren verstärkt die SPR-Anregung des Ag-Substrats die photochemischen Molekülreaktionen infolge

von Ladungsübertragungen zwischen Ag und den adsorbier-ten Molekülen.

In einem jüngeren Beispiel für eine Plasmonen-induzierte Reduktion von Metallionen führte die SPR-Anregung von Au-Nanopartikeln zur Erzeugung von energetischen Elektronen, die dann für die Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 verwendet wurden.^[18] Bei dieser Reaktion immobilisierten Moskovits und Mitarbeiter Au-Nanopartikel auf ein Glassubstrat und tauchten dieses dann in eine Ag^+ -Lösung ein. Diejenige Seite, die den immobilisierten Au-Partikeln gegenüber lag, wurde mit einem Laser bestrahlt. Die durch die Laser-induzierte Reduktion von Ag^+ entstandenen Ag-Nanostrukturen wuchsen kreisförmig bis über den Durchmesser des Laserstrahls hinaus. SERS- und photoelektrochemische Messungen ließen auf einen Zweiphotonenprozess schließen. Zunächst bilden sich durch den Plasmonenzerfall energetische Elektronen an der Oberfläche der Au-Nanopartikel oder der wachsenden Ag-Nanostrukturen, die dann Ag^+ reduzierten. Moskovits und Mitarbeiter folgerten, dass die photoemittierten Elektronen an den sich bildenden Ag-Strukturen entlanggeführt werden und somit Ag^+ auch an den nicht vom Laserstrahl betroffenen Stellen reduzieren können. Man beachte, dass sich der hier beobachtete Elektronentransfermechanismus von dem bei der plasmonischen Synthese von Ag-Nanopartikeln unterscheidet. Bei letzterem ist Citrat vorhanden, und der Mechanismus beruht auf der Erzeugung von energetischen Elektron-Loch-Paaren infolge des Plasmonenzerfalls (siehe Abschnitt 3.4).

Den restlichen Teil des Aufsatzes bestimmt eine spezifische Reaktion zur Herstellung von Ag-Nanopartikeln, die durch Anregung der Plasmonenresonanz katalysiert wird, nämlich die plasmonische Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 durch Trinatriumcitrat. Bei dieser Reaktion geben Licht und die Plasmonenanregung die Geschwindigkeit vor, mit der die Metallionen reduziert werden und folglich die Partikel wachsen. (Sie erhöhen manchmal nur die Geschwindigkeit einer ansonsten kinetisch stabilen Lösung.) Die eigentliche Struktur des Nanopartikels resultiert vorwiegend aus den spezifischen Bedingungen der Reaktionslösung. Das bedeutet, dass die gleichen thermodynamischen und kinetischen Grundüberlegungen, wie es sie bei anderen Nanopartikel-Kolloidsynthesen gibt (siehe z.B. Lit. [33]), auch für plasmonische Reaktionen gelten. Andersherum gelten viele der hier beschriebenen physikalischen und chemischen Parameter bei der Bildung von Ag-Nanostrukturen auch für andere lösungsmittelbasierte Synthesen. Alleinstellungsmerkmal für die hier beschriebenen plasmonischen Reaktionen ist allerdings die lichtinduzierte Plasmonenanregung. Diese gibt nicht nur die Triebkraft für die chemische Reduktion vor, sondern ist auch ein modulierbarer Reaktionspartner. Variationen bei der lichtinduzierten Plasmonenanregung wirken sich auf das Wachstum und die Form der herzustellenden Ag-Nanoparti-
kel aus.

3. Trigonale Nanoprismen

Mirkin und Mitarbeiter berichteten 2001 als Erste über die Herstellung monodisperser Nanopartikel durch photo-

angeregte Plasmonen. Die Form dieser Nanopartikel war, wie die Originalarbeit ebenfalls zeigte, gezielt veränderbar, und unter präziser Kontrolle von Kantenlänge und Dicke stellten sie trigonale Nanoprismen aus Ag her.^[44] Hierfür wurde eine Lösung von citratgeschützten sphärischen Ag-Partikeln von ca. 8 nm Durchmesser 70 h mit Fluoreszenzlicht bestrahlt. Dies führte zu einer fast vollständigen (> 99 %) Umsetzung der sphärischen Ag-Nanopartikeln (gelb) in trigonale Nanoprismen (blau), das heißt dünne, plättchenartige Strukturen in Dreiecksform (Abbildung 2) mit durchschnittlicher Kanten-

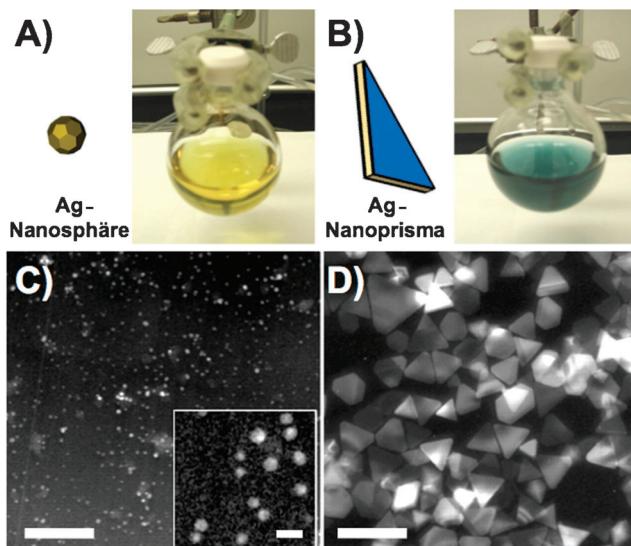


Abbildung 2. Plasmonisch induzierte Umwandlung von sphärischen Ag-Nanopartikeln in trigonale Ag-Nanopartikel. A) Fotografie der gelben Lösung von sphärischen Ag-Nanopartikeln. B) Nach 70 h Bestrahlung mit Fluoreszenzlicht bildet sich eine blaue Lösung von trigonalen Ag-Nanoprismen. Revers kontrastierte TEM-Aufnahmen C) der ursprünglichen Ag-Nanokugeln und D) der entstandenen trigonalen Ag-Nanoprismen. Maßstab: 200 nm. Der Einschub in (C) ist eine vergrößerte Aufnahme, Maßstab: 20 nm. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [44]. Copyright 2001 American Association for the Advancement of Science.

länge von 100 nm und Dicke von 16 nm. Diese Nanostrukturen gehörten nicht nur zu den ersten monodispersen anisotropen (d.h. nichtsphärischen) Edelmetall-Nanostrukturen, die durch Kolloidtechnik synthetisiert wurden,^[39,40,119] sondern für ihre Synthese wurden auch zum ersten Mal Plasmonentechniken verwendet. Mit dieser wichtigen Neu-entwicklung wurde Licht als formgebender Wachstumsfaktor in die Synthese von Edelmetall-Nanopartikeln eingeführt. Wie nützlich solche plasmonischen Methoden sein können, zeigte sich dann in den weiteren Arbeiten derselben Gruppe. Allein durch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts konnten sie die Kantenlänge der trigonalen Nanoprismen individuell festlegen. Die Prismen wuchsen so lange weiter, bis ihre SPR gegenüber der Anregungswellenlänge (λ_{ex}) leicht rotverschoben war.^[45] Mit dieser einfachen Größenkontrolle werden Ag-Nanostrukturen hergestellt, deren optische Ei-
genschaften das gesamte Spektrum vom Sichtbaren bis ins

Nah-Infrarot (NIR) überdecken und die für viele Anwendungen interessant sind.

In diesem Abschnitt beschreiben wir die plasmonische Synthese von trigonalen Nanoprismen mitsamt der Faktoren, die das Wachstum in genau dieser Form induzieren. Um die Endform zu bilden, müssen viele chemische und physikalische Komponenten zusammenspielen (z.B. Ag-Quelle, Citrat, Keimplasmonen und Licht). Diese werden wir versuchen, abschnittsweise einzeln zu beschreiben. Den Anfang machen die chemischen Mechanismen beim Partikelwachstum (Abschnitt 3.1). Dann erörtern wir, wie die Wellenlänge des Lichts für die Größeneinstellung der Prismen genutzt werden kann (Abschnitt 3.2), und warum aus kristallographischer Sicht die Dreiecksform bei der Reaktion gebildet wird (Abschnitt 3.3). Abschließend präsentieren wir die möglichen Mechanismen für die Elektronenübertragung und die Reduktion von Ag^+ durch plasmonische Anregung (Abschnitt 3.4). Diese Unterteilung hat jedoch rein organisatorische Gründe. Für ein vollständiges Verständnis der plasmonischen Synthese von trigonalen Nanoprismen müssen die Konzepte immer als Gesamtbild gesehen werden.

3.1. Chemische Wachstumsmechanismen

Dass sphärische Ag-Nanopartikel mit Raumlicht in trigonale Prismen umgewandelt werden können, ist bemerkenswert.^[44] Diese effiziente Methode zur Herstellung von trigonalen Ag-Nanoprismen könnte sogar eine neue, allgemeine Synthesemethode für kolloidale Nanopartikel werden. Ursprünglich waren die zugrundeliegenden Mechanismen des Partikelwachstums noch sehr unklar, und viele Forschungsprojekte beschäftigten sich intensiv mit ihrer Aufklärung. Die immer stärker werdende Forschungsintensität mündete dann in Veröffentlichungen von Mirkin und Mitarbeitern^[120] und Brus und Mitarbeitern,^[121] die unabhängig voneinander und mit unterschiedlichen Schwerpunkten zu ähnlichen Schlussfolgerungen gelangten. Damit war zwar der Mechanismus der Bildung des Dreiecksprismas noch keineswegs vollständig aufgeklärt, aber ein wichtiger Schritt getan. Mirkin und Mitarbeiter entdeckten, dass die Umwandlung von sphärischen Ag-Partikeln zu trigonalen Prismen im Wesentlichen als Serie von Redoxzyklen abläuft. Zunächst werden durch oxidative Auflösung von Ag-Partikeln Ag^+ -Ionen in Lösung gebildet, die dann bei Einstrahlung von sichtbarem Licht und unter gleichzeitiger Citratoxidation reduktiv auf die Partikeloberfläche abgeschieden werden.^[120] Diese Beobachtungen bestätigten Brus und Mitarbeiter. Sie vermuteten, dass nach Photooxidation von Citrat durch die plasmonisch erzeugten „heißen“ Löcher eine große kathodische Photospannung auf den Partikelkeimen anliegt, welche wiederum die Reduktion von Ag^+ auf die wachsenden Partikel auslöst.^[121] Wie dieser Prozess genau abläuft und auf welcher Literatur beide Arbeiten fußen, wollen wir im Folgenden erörtern.

Die erste plasmonische Synthese von trigonalen Nanoprismen von Mirkin und Mitarbeitern begann mit der Reduktion von AgNO_3 mit NaBH_4 in der Gegenwart von Trinatriumcitrat und einem Stabilisierungsreagens, dem Dikaliiumsalz von Bis(*p*-sulfonatophenyl)phenylphosphan-dihydrat

(BSPP), um sphärische Ag-Partikelkeime herzustellen.^[44] Diese Lösung, die sämtliche chemische Reagentien enthält und mit dem Licht bestrahlt wird, wird im Folgenden als „Wachstumslösung“ bezeichnet. Das Triarylphosphan BSPP kann sowohl an Ag^+ koordinieren als auch an die Oberfläche von Ag^0 -Nanopartikeln binden und ist somit einen effektiver Stabilisator für die Partikel (d.h. ein Verkappungsreagens).^[122–126] BSPP wirkt sich positiv auf die Monodispersität der Prismen aus, ist aber für die Reaktion nicht unbedingt nötig. Die Gründe dafür werden wir weiter unten erläutern. Tatsächlich haben andere Gruppen entweder gänzlich auf BSPP verzichtet^[127] oder andere Stabilisierungsreagentien wie Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) verwendet,^[128] ohne dass die Ausprägung der trigonal-prismatischen Morphologie sonderlich beeinträchtigt wäre. Die sphärischen Ag-Partikel wandeln sich in trigonale Prismen um, wenn eine Fluoreszenzlampe sichtbares Licht im Wellenlängenbereich von 350–700 nm auf die Lösung einstrahlt. Das Wachstum der trigonalen Prismen läuft hierbei dreistufig ab: 1) Induktion durch Nukleation eines Ag-Nanopartikelkerns, der kleiner ist als die eingesetzten Partikelkeime (2–4 nm Durchmesser), 2) Wachstum von kleinen Nanoprismen bei gleichzeitiger Abnahme der sphärischen Nanopartikel, 3) Termination als Endpunkt der Reaktion, wenn die Lösung nur noch aus trigonalen Nanoprismen besteht und sphärische Nanopartikel nicht mehr beobachtet werden. Wichtig ist, dass diese Umwandlung nicht im Dunkeln oder unter Infrarotlicht (>700 nm) abläuft. Auch ohne Citrat läuft die Reaktion nicht ab.^[44, 128] Aus diesen Befunden wurde geschlossen, dass für die Reaktion folgende Komponenten unabdingbar sind: 1) eine Ag^+ -Quelle, 2) Citrat, 3) plasmonische Keime und 4) sichtbares Licht.

Als Mechanismus für die Umwandlung von Nanokugeln in trigonale Nanoprismen wurden verschiedene Prozesse diskutiert, darunter ein lichtinduzierter Reifungsprozess,^[44] Koaleszenz^[129, 130] oder die Oxidation und Wiederabscheidung von Ag.^[120, 121, 127] Die meisten Untersuchungen darüber liefern allerdings auf den letztgenannten Mechanismus hinaus – Oxidation und Wiederabscheidung –, der hauptverantwortlich für die Umwandlung ist. Brus und Mitarbeiter wiesen z. B. anhand der Reaktionskinetiken durch UV/Vis-Spektroskopie nach, dass kein Verschmelzungsmechanismus der sphärischen Partikel stattfinden kann.^[121] Auf Basis des Anfangsvolumens der Nanokugeln und des trigonal-prismatischen Produkts berechneten sie, dass ein einziges Prisma aus 30 miteinander verschmolzenen Nanokugeln bestehen müsste. Dies würde eine sehr komplexe Reaktionsordnung erfordern, die den Kontakt der Keime für die Verschmelzung berücksichtigt. Ermittelt wurde jedoch eine autokatalytische Reaktion ungefähr erster Ordnung, die sich auch nicht bei Verdünnung der Keimlösung änderte. Daher wurde ein Prismenwachstum durch Verschmelzung von sphärischen Keimen ausgeschlossen. Alternativ wurde ein kooperativer Prozess vorgeschlagen, der aber ebenfalls unwahrscheinlich ist. Auch weist einiges darauf hin, dass gelöster Sauerstoff kleine Ag-Nanopartikel auflösen kann, womit schon eine Quelle für wässriges Ag^+ zur Verfügung steht.^[131, 132] Gezeigt wurde dies durch Einleiten von O_2 in die Ag-Keimlösung, was zum Verschwinden der Ag-Nanopartikel führte (d.h. rasche Oxidati-

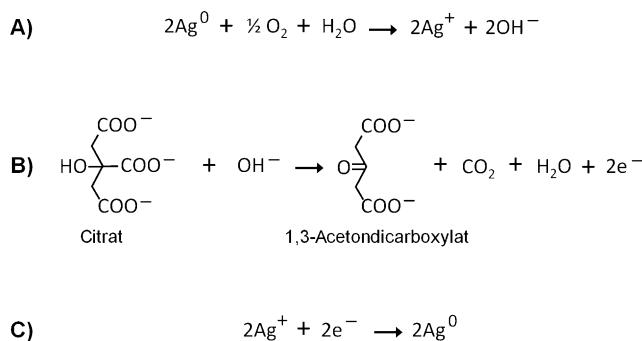


Abbildung 3. Chemische Hauptreaktionen bei der plasmonischen Synthese von Ag-Nanostrukturen.^[120,121] A) Auflösung von Ag-Nanopartikeln durch Sauerstoff zu Ag^+ und Hydroxidionen. B) Oxidation von Citrat zu 1,3-Acetondicarboxylat und Kohlendioxid unter Freisetzung von zwei Elektronen (Oxidations-Halbreaktion). C) Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 (Reduktions-Halbreaktion).

on) und zum Auftreten von Ag^+ .^[120,133] Außerdem stieg, entsprechend der Oxidation von Ag^0 durch O_2 (Abbildung 3 A), der pH-Wert der Wachstumslösung während der Photo-umwandlung messbar an.^[120,121] Schlagkräftigster Beweis für die Erzeugung von trigonalen Prismen durch Ag^+ -Reduktion ist jedoch die Beobachtung, dass die sphärischen Ag-Nano-partikelkeime durch ein Ag^+ -Salz ersetzt werden können (meistens AgNO_3) und dann unter geeigneten Bedingungen ebenfalls trigonale Prismen entstehen.^[127] Dies deutet auf eine wichtige Rolle der Ag-Keime als Quelle für Ag^+ -Ionen hin. Ag^+ wird dann wieder auf die wachsenden prismatischen Strukturen reduktiv abgeschieden.

Die oxidative Auflösung hat aber auch Konsequenzen für die möglichen Größen der für die Kugel-Prisma-Umwandlung einzusetzenden Ag-Partikelkeime. Da größere Partikel ein höheres Redox-Potential haben,^[100] sind sie schwieriger zu oxidieren, was sich negativ auf die Prismabildung auswirkt. In einer Arbeit von Sun und Xia^[128] wurden sphärische Ag-Nanopartikel mit dem Stabilisierungsreagens Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) und nicht mit dem von Mirkin und Mitarbeitern ursprünglich verwendeten BSPP hergestellt.^[44] Die entstandenen Ag-Kugeln hatten Durchmesser von durchschnittlich 5.6 ± 3.9 nm. Nach 40 h Belichtung mit einer Halogenlampe mit UV-Cutoff-Filter waren die sphärischen Partikel vollständig in triangulare Nanoprismen umgewandelt. Ohne PVP bei der Synthese der Ag-Nanokugeln hatten die entstandenen Partikel eine breite Größenverteilung von 10 bis 20 nm Durchmesser. Wurden sie anschließend mit sichtbarem Licht bestrahlt, entstanden eher Aggregate als trigonale Nanoprismen. In der Gegenwart von entweder PVP (mit variablem Molekulargewicht),^[134] Polyvinylalkohol oder Natriumdodecylsulfat als Stabilisator blieben die Nanokugeln hingegen klein genug (< 10 nm) für eine erfolgreiche Synthese von trigonalen Prismen.^[128] Auch Mirkin und Mitarbeiter beobachteten, dass kleine, stabilisierte Keimpartikel notwendig sind. Partikel mit größeren Durchmessern als 10 nm ließen sich für die Prismenherstellung nicht mehr gut verwenden.^[45]

Auch der pH-Wert sowie die Zugabe von Nukleophilen oder Liganden für die Ag^+ -Ionen erwiesen sich als wichtig, um die Geschwindigkeit der Partikelauflösung zu erhöhen.^[135]

Eine Beschleunigung der Partikelauflösung⁺ gilt in der Tat als Hauptfunktion von BSPP bei der Kugel-Prisma-Umwandlung. Mirkin und Mitarbeiter wiesen durch UV/Vis- und ³¹P-NMR-Spektroskopie nach, dass BSPP an Ag⁺ zu [Ag-BSP_X]⁺-Komplexen koordiniert ($X=1, 2, 3$ oder 4)^[120,136] und dadurch die Partikel schneller aufgelöst werden. Die Konzentration von Ag⁺ während der Reaktion wurde auch durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) nachverfolgt. Während der gesamten Reaktion blieb die Elementkonzentration von Ag⁺ in der Lösung konstant bei 20 µM. Bei einer Reaktion ohne BSPP lag die Ag⁺-Konzentration dagegen nur bei konstant 4 µM (fünfmal niedriger). Damit übereinstimmend ergeben physikalische Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit, dass Reaktionen mit BSPP schneller den Endpunkt erreichen als ohne BSPP. Eine solche Beschleunigung ist zu erwarten, wenn BSPP die Ag⁺-Konzentration während der Reaktion durch Solubilisierung abpuffert. Auch die Ausbeute an trigonalen Nanoprismen erhöht sich mit BSPP, wofür wiederum die konstante Versorgung mit Ag⁺ verantwortlich sein muss.

Außerdem müssen sowohl Citrat als auch plasmonische Keime vorhanden sein, um das Ag^+ mit sichtbarem Licht zu Ag^0 zu reduzieren. Anders gesagt bilden sich bei Bestrahlung von kleinen Ag-Nanopartikeln in einer Lösung ohne Citrat keine trigonalen Prismen, und ohne plasmonische Keimpartikel reduziert Citrat allein nicht Ag^+ zu Ag^0 . Wird das Citrat jedoch durch chemisch ähnliche Moleküle ausgetauscht, z.B. Citronensäure,^[128] Tricarballylat, Citramalat oder Aconitat,^[120] so scheinen diese die Bildung von trigonalen Nanoprismen aus sphärischen Keimpartikeln in Lösung zu hemmen. Nur Isocitrat ergab eine Mischung aus Prismen und anderen, schlecht definierbaren Partikelformen.^[120] Der Grund dafür, dass gerade Citrat in den plasmonischen Reaktionen so wichtig ist und andere strukturell verwandte Moleküle wenig ausrichten, ist noch unklar. In Frage kommen das besondere Reduktionspotential von Citrat, Wechselwirkungen mit der Ag-Nanopartikeloberfläche oder ein besonderer Oxidationspfad. Citrat wirkt bei den Reaktionen sowohl stabilisierend als auch als Reduktionsmittel. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgten Mirkin und Mitarbeiter das chemische Schicksal von Citrat während der Photoumwandlung. In der Gegenwart von Ag-Nanopartikeln wird Citrat durch Photoanregung unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid zu 1,3-Acetondicarboxylat oxidiert und dann weiter zu Acetoacetat abgebaut.^[120] Das Gleiche geschieht auch bei der thermischen Reduktion von Silbernitrat,^[127] sodass ein ähnlicher Reaktionsweg angenommen werden kann. Die Reduktion von Ag^+ durch Citrat ist gemäß ihrer Redoxpotentiale thermodynamisch erlaubt, läuft aber bei Raumtemperatur so langsam ab, dass auch nach vielen Tagen keine Reduktion beobachtet wird. Anders liegt der Fall bei höheren Temperaturen. Bei Erhitzen unter Rückfluss ist Citrat ein gängiges Reduktionsmittel für Ag^+ in wässriger Lösung. Citrat reduziert Ag^+ in der Gegenwart von plasmonischen Keimen auch bei Raumtemperatur. In diesem Fall scheinen die Ag-Nanopartikel die Reduktion von Ag^+ auf ihrer Oberfläche photokatalytisch zu unterstützen. Welche Mechanismen bei der Elektronenübertragung zwischen Citrat, Ag^+ und den plasmonischen Keimen möglich sind, wollen wir

erst in Abschnitt 3.4 erörtern. Schon jetzt wird aber deutlich, dass plasmonische Keime unbedingte Voraussetzung für plasmonische Reaktionen sind.

Die Bedeutung der plasmonischen Keime und der SPR-Anregung veranschaulichten Mirkin und Mitarbeiter in einer Versuchsreihe, bei der sie Au-Keime in einer zweifachen Funktion einsetzen, zum einen als plasmonische Keime und zum anderen als elektronenmikroskopischer Marker (Abbildung 4).^[138] Zuerst wurde nachgewiesen, dass sich auch diese plasmonischen Keime aus Au, nicht aus Ag, für die photocatalytische Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 eignen. Au-Nanokugeln von 11 nm Durchmesser wurden zu einer Lösung von sphärischen Ag-Keimen von 5 nm Durchmesser im Partikelverhältnis Au:Ag von 1:10 gegeben. Wurde die Reaktionslösung mit 550-nm-Licht bestrahlt, das mit der SPR der Au-Nanokugeln überlappt, bildeten sich dimetallische Nanopartikel der Zusammensetzung Au-Kern (Kugel)/Ag-Schale (Prisma) (Abbildung 4B). Das gleiche Experiment wurde dann mit trigonal-prismatischen Au-Keimen anstelle der Au-Nanokugeln durchgeführt. Die trigonalen Au-Prismen haben ein SPR-Absorptionsmaximum bei 1100 nm und eine sehr geringe Absorption bei 550 nm. Deshalb kommt es bei Bestrahlung der Lösung mit 550-nm-Licht nicht zur Abscheidung von Ag auf die Au-Nanoprismen, sondern es bilden sich, als ob gar keine Au-Prismen vorhanden wären, monometallische trigonale Ag-Prismen. Mit Änderung der Anregungswellenlänge auf 1064 nm, die mit den plasmonischen Dipolresonanzen der Au-Prismen überlappt, scheidet sich das Ag^+ auf der Oberfläche der Au-Keimpartikel ab und Nanopartikel der Zusammensetzung Au-Kern (Prisma)/Ag-Schale (Prisma) wachsen heran (Abbildung 4C). Dazu muss man sagen, dass nur die elektronenmikroskopische Differenzierung des Au-Kerns von der Ag-Schale eine solche Analyse ermöglicht. Das gleiche Konzept wird später bei Studien zum plasmonischen Wachstum von Kern-Schale-Nanostrukturen noch wichtig werden (siehe Abschnitt 8).

Nachdem wir die Funktion der chemischen Komponenten definiert haben, wollen wir den ursprünglich von Mirkin und Mitarbeitern vorgeschlagenen^[120] und von Brus und Mitarbeitern bestätigten Umwandlungsprozess^[121] qualitativ beschreiben (Abbildung 5). Trotz ihres Absorptionsmaximums bei 395 nm erstreckt sich die Absorption der kleinen (ca. 5 nm Durchmesser) Ag-Keime über das gesamte sichtbare Spektrum.^[120] Daher reduziert Citrat die gelösten Ag^+ -Ionen zu Ag, das auf die Ag-Partikel abgeschieden wird, und katalysiert durch plasmonische Keimanregung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Gleichzeitig werden die kleineren Partikel oxidativ aufgelöst (was durch BSPP erleichtert ist), sodass eine konstante Quelle von Ag^+ in der Lösung vorhanden ist. Während dieser kontinuierlichen Prozesse wachsen die Partikel bevorzugt in

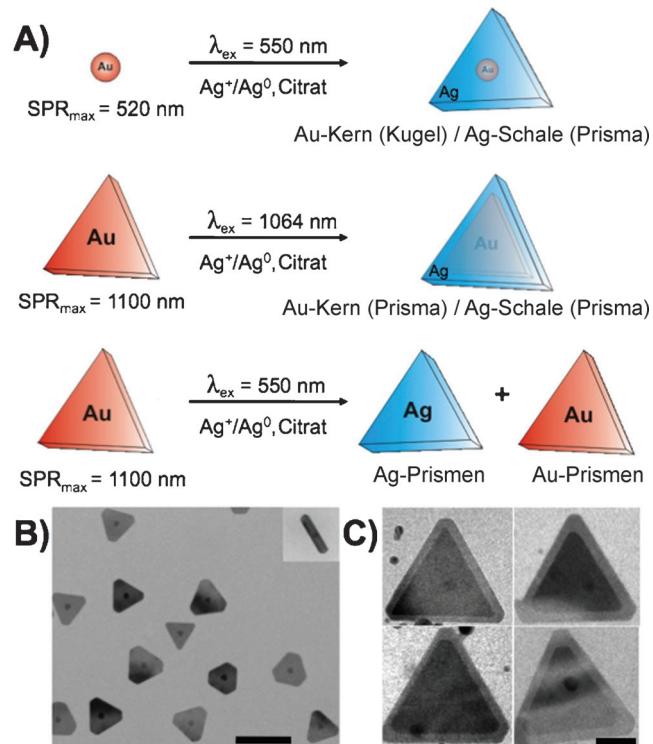


Abbildung 4. Plasmonische Au-Keime als Mittel, um die Rolle der Anregungswellenlänge zu erkunden. A) Ag^+ (aus der oxidativen Auflösung von kleinen Ag-Nanopartikeln) wird auf Au-Keimpartikeln abgeschieden, sobald die Anregungswellenlänge mit der Oberflächenplasmonenresonanz der Au-Keime überlappt. Sphärische Au-Keime mit Absorptionsmaximum bei 520 nm verwandeln sich nach Bestrahlung bei 550 nm in Nanopartikel der Zusammensetzung Au-Kern (Kugel)/Ag-Schale (Prisma). Prismatische Au-Keime mit Absorptionsmaximum bei 1100 nm verwandeln sich nach Bestrahlung bei 1064 nm zu dimetallischen Nanopartikeln der Zusammensetzung Au-Kern (Prisma)/Ag-Schale (Prisma). Werden die Au-Prismen bei 550 nm bestrahlt, entstehen monometallische Ag-Prismen, und Ag^+ wird nicht auf die Au-Partikel abgeschieden. TEM-Aufnahmen von Nanopartikeln der Zusammensetzung B) Au-Kern (Kugel)/Ag-Schale (Prisma) (Maßstab: 100 nm) und C) Au-Kern (Prisma)/Ag-Schale (Prisma) (Maßstab: 50 nm). Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [138]. Copyright 2007 Wiley-VCH.

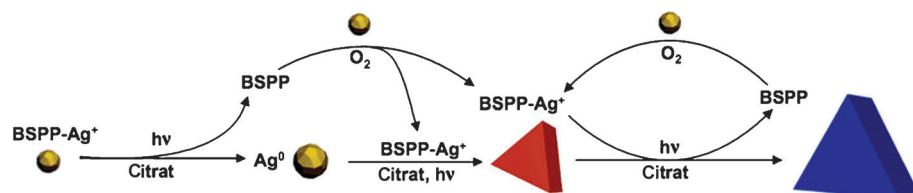


Abbildung 5. Illustration der plasmonischen Umwandlung von sphärischen Ag-Nanopartikeln zu trigonalen Ag-Nanoprismen. Bei Bestrahlung wachsen durch die plasmonische Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 durch Citrat kleine Ag-Nanopartikel zu größeren Nanopartikeln heran. BSPP bildet Koordinationskomplexe mit Ag^+ und erleichtert somit die oxidative Auflösung von kleinen Ag-Nanopartikeln, die somit eine Quelle für Ag^+ darstellen. Zyklus aus Oxidation von Ag-Nanopartikeln und Reduktion von Ag^+ laufen ab; ein langsames Wachstum fördert die Entstehung von trigonalen Prismen. Mit fortlaufender Reaktion wachsen kleine Nanoprismen zu größeren Nanoprismen heran, während sich die kleineren sphärischen Nanopartikel auflösen. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [120]. Copyright 2008 American Chemical Society.

der trigonal-prismatischen Morphologie heran. Das Wachstum der kleinen Partikel wird von der stetigen Abnahme der kleinen Ag-Keime begleitet, bis diese vollständig verbraucht sind und die Reaktion beendet ist. Im Folgenden beschreiben wir den von der Wellenlänge beeinflussten Wachstumsprozess (Abschnitt 3.2), die Ursache für das trigonal-prismatische Wachstum (Abschnitt 3.3) und die möglichen Mechanismen der Elektronenübertragung.

3.2. Die Rolle der Anregungswellenlänge

Einige Jahre nach der Originalpublikation über die photoinduzierte Umwandlung von sphärischen Partikeln in trigonale Prismen erschienen eine Reihe von Arbeiten zur Rolle der Wellenlänge bei diesen Reaktionen. Mirkin und Mitarbeiter,^[45] danach Brus und Mitarbeiter^[127] sowie Callegari und Mitarbeiter^[129] zeigten, dass man die Kantenlänge der entstehenden trigonalen Prismen direkt und ausschließlich durch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts einstellen kann. Längere Wellenlängen führen auch zu längeren Kanten. Ursache ist im Wesentlichen das Wachstum der Prismen, das so lange anhält, bis die SPR gegenüber der Anregungswellenlänge (λ_{ex}) rotverschoben ist. Dann können die Prismen nicht mehr genügend Licht absorbieren und verlangsamen ihr Wachstum. Kleinere Partikel wachsen jedoch in der Zwischenzeit so lange weiter, bis die Verteilung der Prismengrößen enger wird und auch ihre Absorption gegenüber λ_{ex} rotverschoben ist. Dies erscheint auf den ersten Blick logisch, aber der Einfluss der Wellenlänge auf die plasmonischen Reaktionen ist in Wirklichkeit ziemlich kompliziert und noch keineswegs vollkommen aufgeklärt.

Für die erste plasmonische Synthese von trigonalen Prismen wurde eine gängige 40-Watt-Fluoreszenzlampe verwendet. Ergebnis war eine monomodale Prismengrößenverteilung mit immerhin nur 15 % Abweichung.^[44] In einer weiteren Studie verwendeten Mirkin und Mitarbeiter eine 150-Watt-Xenonlampe mit optischem Bandpassfilter und erhielten unerwartet eine bimodale Prismengrößenverteilung. Einige Prismen hatten eine durchschnittliche Kantenlänge von 70 nm, andere von 150 nm (Abbildung 6A).^[45] Beide Prismenarten hatten eine durchschnittliche Dicke von 10 nm. Diese Größenverteilung lässt sich spektroskopisch leicht feststellen, da die Nanoprismen mit kürzeren Kanten ihre maximale Absorption bei 640 nm, die größeren Prismen jedoch bei 1065 nm haben (Abbildung 6B). Bei gleichzeitiger Verwendung beider Anregungswellenlängen verschwand interessanterweise die bimodale Verteilung wieder zugunsten einer monomodalen Verteilung von Prismen mit sehr enger

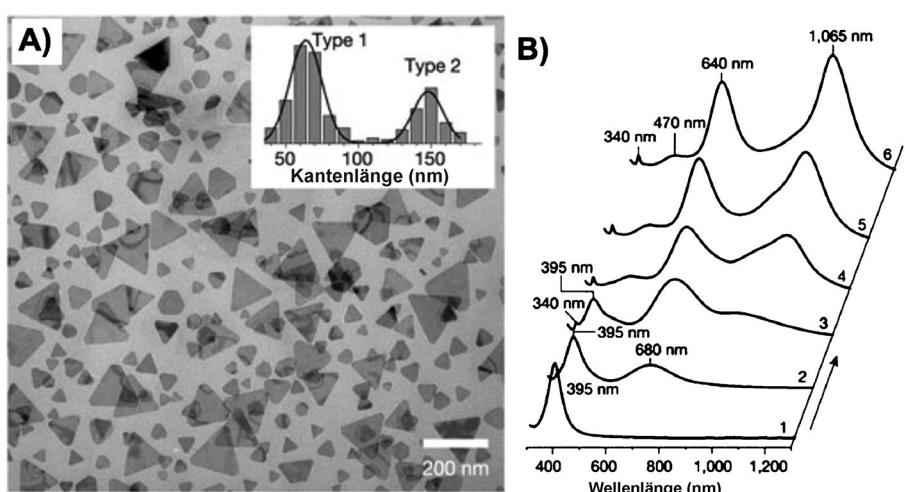


Abbildung 6. Synthese von trigonalen Nanoprismen durch Bestrahlung mit einer Xenonlampe, die mit einem optischen 550 ± 20 -nm-Bandpassfilter gekoppelt ist. A) TEM-Aufnahme von Nanoprismen mit bimodaler Größenverteilung. Einschub: Histogramm der Kantenlängenverteilung. Die kleineren Prismen haben eine durchschnittliche Kantenlänge von 70 nm, die größeren von 150 nm. B) UV/Vis-NIR-Spektren von Nanoprismen nach Bestrahlungszeiten von (1–6) 0, 10, 15, 19, 24 und 55 h. Im Verlauf der Reaktion nimmt der Absorptionspeak der sphärischen Ag-Nanopartikel bei 395 nm ab, und ein Peak bei 680 nm für die kleineren Nanoprismen erscheint. Der anschließend auftretende Peak bei 1065 nm entspricht den größeren Nanoprismen. Dazu kommen Plasmonenresonanzmoden höherer Ordnung bei 340 nm und 470 nm. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [45]. Copyright 2003 Nature Publishing Group.

Größenverteilung. Wird z.B. eine zweite (sekundäre) Wellenlänge von 450 ± 5 nm zusätzlich zur ersten (primären) Wellenlänge von 550 ± 20 nm eingestrahlt, bilden sich wieder trigonale Prismen mit monomodaler Verteilung. Diese haben eine durchschnittliche Kantenlänge von 72 nm und sind etwa gleich groß wie die kleineren Nanoprismen aus der bimodalen Verteilung. Ein weiterer Befund war, dass die Kantenlänge mit längeren Anregungswellenlängen linear zunimmt, wenn die sekundäre Anregungswellenlänge bei 340 ± 10 nm konstant gehalten wird, die primäre Anregungswellenlänge jedoch zwischen 450 bis 750 nm variiert. An der monomodalen Verteilung der Prismengrößen ändert sich jedoch nichts (Abbildung 7). Auf diese Weise war es möglich, trigonale Ag-Prismen in monodisperser Verteilung und mit durchschnittlichen Kantenlängen zwischen 30 und 120 nm gezielt herzustellen. Dies bedeutet auch, dass man nur durch Änderung der primären Anregungswellenlänge die Dipol-SPR der Prismen gezielt zwischen etwa 400 und 1000 nm einstellen kann.

Dieser Befund wurde durch einen Verschmelzungsmechanismus erklärt. Demnach verschmelzen vier kleine trigonale Prismen an ihren Kanten zu einem einzigen, größeren trigonalen Prisma.^[45] Dazu passen zum einen die Größe der Prismen, dass nämlich die größeren Prismen eine genau doppelt so große Kantenlänge haben wie die kleineren, und zum anderen die Tatsache, dass die größeren Prismen erst dann auftreten, nachdem die kleineren Prismen vermehrt in der Lösung zu finden sind (wie durch UV/Vis-NIR-Spektroskopie ermittelt wurde). Vermutet wurde, dass durch die Anregung der Dipol-SPR die hohen lokalen Felder in Richtung der Spitzen der Nanoprismen verschoben werden und somit die Verschmelzung erleichtern. Andererseits inhibiert

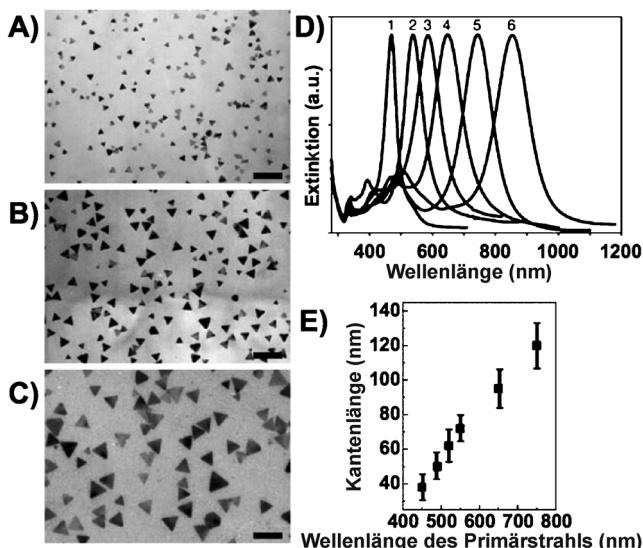


Abbildung 7. Beeinflussung der Größe der trigonalen Ag-Prismen durch die Wellenlänge im Zweistrahlensystem. Alle Reaktionen haben einen Sekundärstrahl konstanter Wellenlänge bei 340 ± 10 nm. Durch Variieren der Wellenlänge des Primärstrahls von 450 bis 750 nm werden bei größeren Primärwellenlängen Nanoprismen mit längeren Kanten erhalten. TEM-Aufnahmen von trigonalen Ag-Nanoprismen mit durchschnittlicher Kantenlänge von A) 38, B) 72 und C) 120 nm. Maßstab: 200 nm. D) UV/Vis-NIR-Spektren von Prismen mit durchschnittlicher Kantenlänge von (1–6) 38, 50, 62, 72, 95 und 120 nm bei entsprechender Primärwellenlänge von 450, 490, 520, 550, 650 und 750 nm (jeweils ± 20 nm). E) Auftragung der Primärwellenlänge gegen die Kantenlänge der Prismen. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [45]. Copyright 2003 Nature Publishing Group.

die durch die 340-nm-Wellenlänge angeregte Quadrupol-SPR den Verschmelzungsprozess, weil hierbei hohe lokale Felder an den Prismenkanten erzeugt werden. Darüber hinaus kann die Anregung der Dipol-Resonanz zur Dissoziation von Liganden an den Partikelkanten beitragen und somit den Verschmelzungsvorgang weiter fördern.

Dass zunächst eine monomodale Verteilungskurve der Prismengrößen bei der Anregung mit der Fluoreszenzlampe zu beobachten war,^[44] wurde mit multiplen scharfen Emissionsbanden bei 546 und 440 nm erklärt, die die Fluoreszenzlampe aussendet. Die Xenonlampe emittiert hingegen Licht in einer breiten und flachen Bande, die sich über das gesamte sichtbare Spektrum erstreckt. Im Grunde entspricht die Fluoreszenzlampe daher dem zweistrahligen Versuchsaufbau, aus dem eine monomodale Größenverteilung resultiert. Bimodal ist die Verteilung übrigens auch dann, wenn ein Laser oder eine Weißlichtquelle mit Bandpassfilter verwendet wird.^[45] Warum auch dann eine bimodale Prismengrößenverteilung resultiert, wenn ein enges Band von Wellenlängen eingestrahlt wird, ist noch nicht verstanden, obgleich der Effekt auch von anderen Gruppen beschrieben wurde.^[120, 130, 139–141]

Mirkin und Mitarbeiter demonstrierten dann in einer weiteren Studie, dass sich bei kontrolliertem pH-Wert während der Reaktion ausschließlich monodisperse Nanoprismen mit monomodaler Größenverteilung bilden (Abbildung 8).^[139] Als Grund wurde die elektrostatische Abstoßung

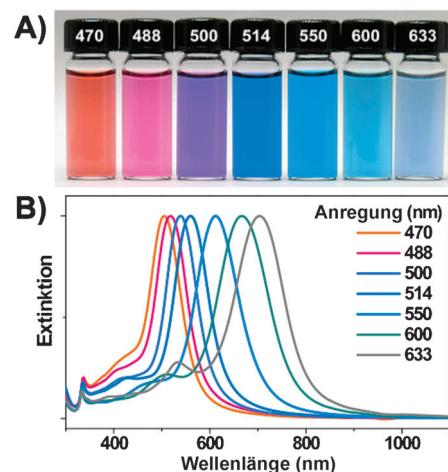


Abbildung 8. Gezielte Größeneinstellung von trigonalen Ag-Nanoprismen durch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und den pH-Wert. Anheben des pH-Werts der Lösung von sphärischen Nanopartikeln auf 11.2 vor der Bestrahlung führt zu einer monomodalen Größenverteilung der Prismen mit wellenlängenabhängiger Kantenlänge. A) Fotografie von Lösungen trigonaler Ag-Nanoprismen, die mit Anregungswellenlängen von (links nach rechts) 470 ± 5 , 488 ± 5 , 500 ± 5 , 514 ± 5 , 550 ± 20 , 600 ± 20 und 633 ± 20 nm hergestellt wurden. B) UV/Vis-Spektren der jeweiligen Lösungen. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [139]. Copyright 2007 Wiley-VCH.

genannt, die den Verschmelzungsprozess von kleineren Nanoprismen inhibiert. Um dies zu beweisen, wurde der pH-Wert der Wachstumslösung variiert. Basischere Bedingungen führen zu stärker negativ geladenen Prismen, denn das oberflächengebundene Citrat wird stärker deprotoniert. Der pH-Wert der frischen Wachstumslösung liegt bei 9.5, und bei Bestrahlung mit λ_{ex} von 550 nm entsteht, wie beschrieben, eine bimodale Partikelgrößenverteilung.^[45] Wird der pH-Wert der Wachstumslösung durch Zugabe von Natriumhydroxid auf 11.2 angehoben, bilden sich monodisperse Prismen ausschließlich einer Kantenlänge, welche der der kleineren Prismen in der bimodalen Verteilung entspricht. Wird der pH-Wert durch Zugabe von Salpetersäure auf 7.4 abgesenkt, resultiert eine bimodale Verteilung. Bei dieser Verteilung haben die großen Nanoprismen den größeren Anteil und können durch Zentrifugation isoliert werden. Interessant ist, dass bei pH 11.2 die Kantenlängen der trigonalen Prismen zunehmen, wenn λ_{ex} von 470 bis 633 nm variiert wird (Abbildung 8). Dieses Verfahren stellt daher eine bequeme Methode dar, auch ohne sekundäre λ_{ex} monodisperse trigonale Prismen herzustellen.

Über die Gründe, warum manche Bedingungen zur bimodalen Größenverteilung führen, bei anderen jedoch, wie beschrieben, eine monomodale Größenverteilung resultiert, gibt es weder Klarheit noch herrscht Einigkeit. Grundsätzlich kann es aber nur von Vorteil sein, eine Methode für die Herstellung von trigonalen Prismen einheitlicher Größe und Form zur Verfügung zu haben. Zusammengefasst kann man sagen, dass Anregungswellenlängen in enger Bandbreite eher eine bimodale Verteilung ergeben^[45, 130] und ein breiteres Band (z.B. weißes Licht) eher zu einer monomodalen Verteilung führt.^[44, 129] Hierzu machten Xu, Lombardi und Mit-

arbeiter noch die aufschlussreiche Beobachtung, dass die Größenverteilung der Prismen in ihrem Synthesesystem von der Leistung des Laser beeinflusst wird. Eine geringere Leistung führt zur bimodalen, eine höhere Leistung zur monomodalen Verteilung.^[140] Im Wesentlichen beeinflusst die Lichtintensität die Geschwindigkeit der Reaktion, d.h. eine höhere Intensität resultiert in einer höheren Geschwindigkeit. Der Zusammenhang muss allerdings nicht linear sein.^[120,121] Interessant ist, dass die Geschwindigkeit der Reaktion auch vom pH-Wert der Wachstumslösung beeinflusst wird, denn die Reduktionskraft des Citrats verändert sich mit dem pH-Wert. Lösungen mit höherem pH-Wert haben daher auch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit.^[136] Dass sich die Größenverteilung der Prismen durch den pH-Wert variieren lässt, wie Mirkin und Mitarbeiter beobachtet haben,^[139] oder, nach Xu, Lombardi und Mitarbeitern, von der Intensität des Lasers,^[140] könnte daher die gleiche Ursache haben, dass nämlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten eine monomodale Größenverteilung, geringere eine bimodale Verteilung ergeben. Welche physikalischen und chemischen Ursachen hinter diesen phänomenologischen Befunden stecken, ist freilich noch nicht geklärt. Möglich sind aber kleine Differenzen in der Kristallstruktur, die zu unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten bei verschiedenen großen Prismen führen (siehe die Diskussion in Abschnitt 3.3).

Den Einfluss von λ_{ex} auf die Endgröße der trigonalen Prismen haben auch andere Gruppen bestätigt. Außerdem konnte man durch unterschiedliche experimentelle Bedingungen die Kenntnisse über den Zusammenhang von Prismengröße und λ_{ex} vertiefen. Brus und Mitarbeiter bestrahlten eine Lösung von Ag-Nanopartikeln, Citrat und Ag^+ mit 457- und 514-nm-Laserlicht und identifizierten als Reaktionsprodukte zirkulare Scheibchen, die eine Plasmonenresonanz von 540 bzw. 585 nm aufwiesen. Offenbar haben bei höheren Anregungswellenlängen die produzierten Scheibchen einen größeren Durchmesser.^[127] Wurde die Wachstumslösung mit UV-Licht (zwischen 333 und 364 nm) bestrahlt, resultierten größere pseudosphärische Ag-Partikel. Prismen wachsen also offenbar erst, wenn λ_{ex} eine bestimmte Rotverschiebung gegenüber der Plasmonenresonanz der Keimpartikel erreicht hat.

Callegari und Mitarbeiter beschrieben ebenfalls eine wellenlängenabhängige Synthese von trigonalen Prismen. Zunächst wurden Ag-Keimpartikel ungefähr eine Stunde lang mit einer konventionellen Fluoreszenzlampe bestrahlt ($\lambda_{\text{ex}} = 350\text{--}700\text{ nm}$).^[129] Sobald die gelbe Keimlösung nach grün umschlug, was den Beginn der Prismenbildung anzeigen, wurde zwischen die Lichtquelle und die Probe ein Farbglasfilter eingeschoben und somit λ_{ex} verändert. Mit zunehmender Rotverschiebung der Filterwellenlänge nahm auch die Kantenlänge der produzierten trigonalen Prismen zu. Wurde die Filterwellenlänge gegenüber der SPR der schon (durch die Weißlichtbeleuchtung) gebildeten trigonalen Prismen blauverschoben, wurde interessanterweise auch wieder eine Blauverschiebung der Partikelresonanzen beobachtet, die dann wieder mit λ_{ex} überlappen. Dies ist wahrscheinlich ein photooxidativer Prozess. Bei den kurzwelligsten Filtern ($\lambda_{\text{ex}} = 349\text{--}467\text{ nm}$) wurden als Hauptprodukt keine trigonalen Prismen gebildet, sondern eine Mischung von tetraedrischen,

dekaedrischen und anderen pseudosphärischen Partikelformen (siehe Abschnitt 6). Mit längerwelligen Filtern nahm die Ausbeute an trigonalen Prismen und ebenso deren Kantenlänge zu.

Pastoriza-Santos, Liz-Marzán und Mitarbeiter nahmen einen anderen Ansatz, um wellenlängenabhängig trigonale Prismen herzustellen.^[130] Für ihre Synthesen verwendeten sie Leuchtdioden (LEDs) sehr schwacher Intensität. Wie schon in den anderen Fällen beobachteten sie eine Zunahme der Kantenlänge der Prismen mit zunehmend rotverschobener λ_{ex} . Bei Bestrahlung der Probe mit 653-nm-LEDs entstanden jedoch trigonale Prismen mit einem Absorptionsmaximum bei 1490 nm und sehr großen Kantenlängen von 242 nm. Es waren daher bei Weitem die größten trigonalen Prismen, die bisher synthetisiert wurden. Ihr enormes Wachstum resultiert wahrscheinlich aus der Kombination einer λ_{ex} im Nahinfraroten und einer sehr geringen Intensität. Beide Komponenten zusammen fördern das Flächenwachstum der Partikel, weil die Ag^+ -Reduktion dann nur sehr langsam abläuft (siehe Abschnitt 5). Ähnliche Ergebnisse wie durch LED-Bestrahlung wurden mit Farbfiltern in Kombination mit einer Fluoreszenzlichtquelle erhalten.

Xu, Lombardi und Mitarbeiter zeigten, dass durch Bestrahlung einer aus Ag-Nanopartikelkeimen, Citrat und Ag^+ bestehenden Wachstumslösung mit Laserlicht von $\lambda_{\text{ex}} = 458\text{--}515\text{ nm}$ sowohl die Größe als auch die Form der resultierenden Partikel beeinflusst wird.^[140] Eine höhere λ_{ex} führte zu zirkulären und trigonalen Prismen. Bei einer kürzeren λ_{ex} resultierten hauptsächlich Dekaeder und Bitetraeder anstelle der Prismen. Ähnliches beobachteten auch Callegari und Mitarbeiter.^[129] Sie stellten bei den Reaktionen ein wellenlängenabhängiges, selbstlimitierendes Wachstumsverhalten fest. Die Partikel wuchsen bis zu einer bestimmten Maximalgröße, und vor der eigentlichen Termination der Reaktion fand ein geringfügiges Abätzen der Ecken statt.^[140] Dies ließ sich spektroskopisch feststellen, denn während des Partikelwachstums verschiebt sich die Dipol-Plasmonenresonanzbande zu längeren Wellenlängen, gegen Ende der Reaktion aber wieder zu kürzeren Wellenlängen in Richtung λ_{ex} . Dieses Verhalten wurde mit dem langsamsten Wachstum der großen Partikel mit ihren scharfen Ecken erklärt (ihre SPR ist am weitesten rotverschoben gegenüber λ_{ex}). Dieses langsame Wachstum macht sie für ein oxidatives Abätzen sehr empfänglich. Da von diesem Abätzen wiederum bevorzugt die Partikel spitzen betroffen sind, verschiebt sich die Plasmonenresonanz zurück zu kürzeren Wellenlängen.

Zanchet und Mitarbeiter untersuchten in einer interessanten Studie, inwieweit sich bei der Reaktion zu den trigonalen Nanoprismen die potentiometrisch an verschiedenen Zeitpunkten gemessene Ag^+ -Konzentration mit UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahmen korrelieren lässt.^[141] Zunächst stellten sie eine Wachstumslösung durch Kombination von Lösungen von Ag-Keimpartikeln, Citrat und Ag^+ her und bestrahlten diese dann mit λ_{ex} von entweder 500, 600 oder 700 nm (Xenonlampe mit optischen Bandpassfiltern). Weil die längerwelligen Filter weit entfernt von der Plasmonenresonanz der Keimpartikel ($\approx 400\text{ nm}$) waren, ist die Anfangsgeschwindigkeit der Ag^+ -Abscheidung (gemessen als Abnahme von Ag^+ in der Lösung) sehr gering, bis sich kleine

prismatische Partikel zu bilden beginnen. Deren Resonanz ist gegenüber der der sphärischen Keime rotverschoben und liegt dichter an λ_{ex} , was die Ag-Abscheidung erheblich beschleunigt. Ein ähnliches Verhalten, nämlich eine langsame Induktions- und schnellere Wachstumsphase, wurde schon für die erste plasmonische Synthese von trigonalen Ag-Prismen beschrieben.^[44] Je größer λ_{ex} ist, desto länger dauert die Reaktion bis zur Termination, und die entstandenen trigonalen Prismen sind größer und haben längere Kanten. Interessanterweise sind bereits auf den ersten, zu frühen Reaktionszeitpunkten aufgenommenen TEM-Bildern prismatische Morphologien zu erkennen, obwohl diese Partikel das einfallende Licht noch nicht signifikant absorbieren können. Diese Beobachtung ist deshalb wichtig, weil offenkundig nicht die Plasmonenanregung für die Entwicklung der prismatischen Morphologie verantwortlich ist. Vielmehr scheint es sich um eine intrinsische Eigenschaft der Keime und/oder der Reaktionsbedingungen zu handeln. Darauf werden wir in Abschnitt 3.3 näher eingehen.

Ein weiterer Parameter, der seltener als die Wellenlänge untersucht wird, ist die Polarisierung des eingestrahlten Lichts. Eigentlich sollte in Lösungen die Richtung der Polarisierung keine Rolle für die Richtung des Partikelwachstums spielen, denn frei bewegliche Partikel haben eine effektive gemittelte Rotation. Einige plasmonische Reaktionen werden allerdings auf flachen Substraten durchgeführt,^[142–146] und teilweise wurde bei diesen Studien auch der Einfluss der Polarisationsrichtung des Lichts auf das Partikelwachstum untersucht. Endgültige Schlüsse ließen sich aus den Ergebnissen jedoch nicht ziehen.^[145, 146] So schieden Redmond, Wu und Brus sphärische Ag-Nanokugeln mit 50 nm Durchmesser auf Formvar/Kohlenstoff-Gittern für TEM-Untersuchungen ab. Diese Gitter tauchten sie in eine Lösung von Ag⁺ und Citrat. Das Partikelwachstum, beobachtet durch TEM an einzelnen Partikeln, verlief hier unabhängig von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts (siehe Abschnitt 3.4 für eine detaillierte Diskussion).^[145] Genau das Gegenteil fanden Ujii und Mitarbeiter in einer neueren Arbeit, dass sich nämlich trigonale Ag-Prismen beim Wachstum bevorzugt mit der Spitze entlang der Polarisationsrichtung ausrichten.^[146] Für dieses Experiment wurden vorgeformte Ag-Nanoprismen auf ein Amino-funktionalisiertes Abdeckscheibchen aus Glas abgeschieden und dieses dann in eine Lösung von kleinen sphärischen Ag-Nanopartikeln getaucht. Wurden Lösung und Substrat mit linear-polarisiertem 632.8-nm-Laserlicht bestrahlt, wuchsen die immobilisierten Prismen bevorzugt in Wachstumsrichtung mit ihrer Spitze parallel zur Polarisationsrichtung des Lichts. Die Autoren vermuteten, dass bei dieser Wachstumsart die Intensität des lokalen elektrischen Feldes maximiert und somit das Wachstum der Partikel erleichtert wird. Diese sich scheinbar widersprechenden Ergebnisse machen deutlich, dass die Rolle der Richtung des polarisierten Lichts auf die Wachstumsrichtung noch intensiver erforscht werden muss. Allerdings werden die meisten plasmonischen Synthesen in Lösung mit frei beweglichen Partikeln durchgeführt, sodass die Lichtpolarisation in den meisten hier behandelten Fällen kein kritischer Parameter ist.

Fasst man die Ergebnisse der Experimente in diesem Abschnitt zusammen, so beeinflusst die Rotverschiebung der

plasmonischen Bande, zu der es infolge des Größenwachstums kommt, zumindest teilweise die Endgröße der trigonalen Ag-Prismen, denn mit der zunehmender Entfernung von λ_{ex} nimmt die Absorption ab und das Wachstum verlangsamt sich. Zur selben Zeit absorbieren die kleineren Prismen das Licht noch stark. Sie wachsen daher noch weiter und führen somit eine Größenkonzentrierung herbei. Ist ihr Wachstum soweit fortgeschritten, dass sich ihre SPR gegenüber λ_{ex} rotverschiebt, wachsen sie langsamer und werden mit größerer Wahrscheinlichkeit oxidativ angegriffen (hauptsächlich an den Spitzen). Dieser Vorgang führt zu einer Blauverschiebung ihrer SPR, näher an λ_{ex} heran. Beide Prozesse zusammen nannten Xu, Lombardi und Mitarbeiter „selbstlimitierendes“ Wachstum.^[140] Wichtig zu wissen ist jedoch, dass nicht alle plasmonischen Reaktionen durch λ_{ex} großenkontrolliert werden. Die Wellenlängenabhängigkeit der Prismensynthese lässt sich – zumindest teilweise – auf die scharfen plasmonischen Resonanzbanden zurückführen. Anders als viele andere anisotropen Nanostrukturen, deren Resonanzen sich als breite Bande quer über den sichtbaren Bereich des Spektrums erstrecken, haben Scheibchen und Plättchen eine einzige hervorgehobene plasmonische Dipolresonanz (zusätzlich zu anderen Banden geringerer Intensität). Dies ermöglicht eine wellenlängenabhängige Justierung der Größe, denn die gesamte Absorption fällt drastisch ab, sobald der Haupt-SPR-Peak gegenüber λ_{ex} rotverschoben ist.

Dass durch λ_{ex} das Partikelwachstum gezielt gelenkt werden kann, ist Alleinstellungsmerkmal für plasmonische Synthesen. Diese Eigenschaft hat Folgen für das Wachstumsverhalten der Partikel. Veranschaulichen lässt sich dies, wenn man plasmonische Synthesen den bekannten thermischen Synthesen von Au- und Ag-Nanopartikeln gegenüberstellt, die auf dem Anwachsen auf Partikelkeimen beruhen.^[40, 42, 43] Bei diesen Synthesen leitet normalerweise eine bestimmte Anzahl von Keimen in der Wachstumslösung das Partikelwachstum ein. Je nach Menge der Keime entstehen kleinere (bei vielen Keimen) oder größere Partikel (bei wenig Keimen), denn mehr Keime haben auch mehr Anwachsstellen. Dies bedeutet, dass die Partikel durchschnittlich umso größer werden, je mehr Metallionen (z.B. Ag⁺) in die Reaktionslösung gegeben werden, denn die Abscheidung der Metallatome erfolgt auf sämtliche Partikel in der Lösung.^[147] Dahingegen werden die Nanoprismen aus der plasmonischen Umwandlung von Ag-Kugeln nicht mehr größer, wenn nach der Termination mehr Ag⁺ (in der Form von Ag-Nanopartikeln) in die Reaktionslösung gegeben wird. Vielmehr entstehen mehr Prismen der gleichen, von λ_{ex} determinierten Größe.^[45, 127] Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Synthese mit Keimen ist die Keimungsphase selbst, die nämlich entscheidenden Einfluss auf die Größe der resultierenden Partikel hat. Es wäre anzunehmen, dass dies auch für plasmonische Synthesen gilt. Weniger Kristallkeime müssten dann zu größeren Nanoprismen führen. Allerdings lässt sich die Nukleation bei der plasmonischen Synthese nicht leicht untersuchen, denn anders als bei den Synthesen mit Keimen, bei denen Nukleation und Wachstum getrennte Reaktionen sind, laufen bei den plasmonischen Synthesen beide Ereignisse in der selben Reaktionslösung simultan ab. Für die Kugel-Prisma-Umwandlung nimmt man an, dass die kleineren Ag-

Partikel oxidativ abgeätzt werden und die größeren Partikel intakt bleiben. Die größeren Partikel bilden die Wachstumskeime für die kleinen Prismen, und diese wachsen auf Kosten der kleineren Partikelkeime weiter. Warum dann aber eine größere λ_{ex} zu weniger Prismenkeimen führt, ist noch unklar. Klar beeinflusst aber λ_{ex} die Nukleation und die ersten Reaktionsstadien. Diese Induktionsphase dauert bei einer weit gegenüber der SPR der Keimpartikel rotverschobenen λ_{ex} länger an, und die rasche Wachstumsphase der Nanoprismen ist verzögert.^[121,141] Erklärt wird dieser Befund mit einem langsamen Wachstum zu Beginn der Reaktion, an dem die Keime noch nicht viel einfallendes Licht absorbieren. Sobald die Partikel wachsen und mehr Licht absorbieren, kommt es, ähnlich wie beim selbstlimitierenden Wachstum, zu einer Wachstumsbeschleunigung. Wie diese verzögerte Wachstumsphase infolge einer größeren λ_{ex} mit der Zahl der anfangs gebildeten Kristallkeime und der endgültigen Größe und Anzahl von trigonalen Prismen zusammenhängt, ist im Detail noch unklar. Auch wenn also noch nicht vollkommen verstanden ist, wie λ_{ex} die plasmonische Synthese beeinflusst und weitere Untersuchungen sicherlich notwendig sind, haben wir mit λ_{ex} zweifelsohne einen überaus nützlichen Parameter, um das Wachstum von Nanoprismen effektiv zu kontrollieren.

3.3 Formbestimmung durch gerichtete kristallographische Silberabscheidung

Wir ergründen nun, warum plasmonische Reaktionen Partikel mit trigonal-prismatischer Form und keiner anderen ergeben. Im Laufe der Zeit wurden viele Theorien entwickelt und modifiziert, was die eigentliche Triebkraft zum trigonalen Prisma ist. So wurde in frühen Arbeiten vorgeschlagen, dass diese Form unter den unterschiedlichen Nanopartikelformen in einer Lösung (d.h. Keimpartikel) den größten Absorptionsquerschnitt bei der eingestrahlten Wellenlänge aufweist und somit am schnellsten wachsen kann.^[127] Anders gesagt sei die Wellenlänge die treibende Kraft für genau diese Prismenform, denn sie absorbiert das Licht stärker als andere Formen wie Kugeln oder Stäbchen.^[127] Nach einem anderen Bericht bindet Citrat bevorzugt an die {111}-Kristallflächen von Ag und verhindert somit das Wachstum senkrecht zu diesen Flächen. Der Kristall wächst dann bevorzugt in die Breite.^[128,148] Je intensiver jedoch an der formbestimmten Synthese von Metall-Nanopartikeln geforscht wurde und auch plasmonische Synthesen entwickelt wurden, die andere als die prismatische Form ergeben, desto deutlicher wurde, dass die Triebkraft zum Prismenwachstum in grundlegenden kristallographischen und kinetischen Merkmalen zu suchen ist. In der Literatur gilt es inzwischen als sicher, dass die Prismenform durch das Wachstum von Keimen mit kristallographischen Ebenendefekten (z.B. Zwillingsebenen oder Stapelfehlern) hervorgerufen wird. Entscheidend sind auch bestimmte Reaktionskinetiken, die das Wachstum der Keime zu Plättchen in Dreiecksform fördern.

Eine kristallographische Charakterisierung der trigonalen Prismen ist keineswegs einfach. Sie ist jedoch wichtig, denn die interne Kristallstruktur beeinflusst den Mechanismus der Formbildung erheblich. Die ersten Charakterisierungen von

plasmonisch produzierten trigonalen Prismen erfolgten anhand von Elektronenbeugungs- und Elektronenenergieverlust-Spektrometrie. Diese ergaben, dass die Prismen oben und unten durch {111}-Kristallflächen abgeschlossen sind. Solche Flächen haben beim kubisch-flächenzentrierten (fcc) Ag-Gitter die geringsten Oberflächenenergien (Abbildung 9).^[44] Allerdings wurde zusätzlich zu den typischen

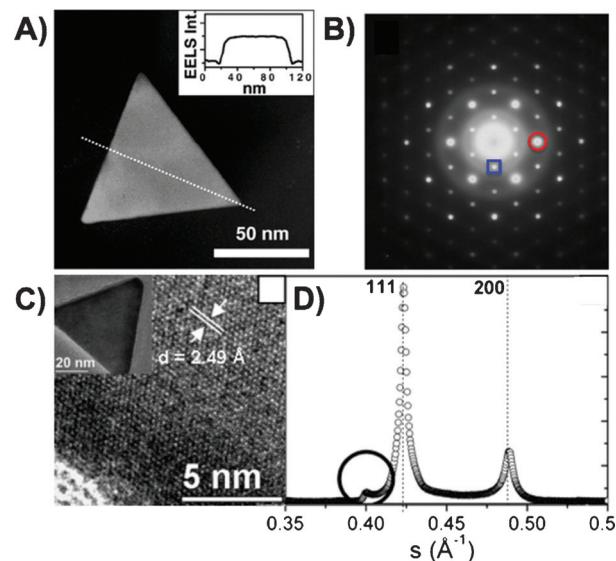


Abbildung 9. Charakterisierung der plasmonisch synthetisierten trigonalen Ag-Nanoprismen. A) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines trigonalen Ag-Nanoprismas. Einschub: EELS-Linienscan entlang der Richtung der gepunkteten weißen Linie. Die Oberfläche des Prismas ist flach. B) Elektronenbeugungsmuster eines einzelnen Ag-Nanoprismas. Das Prisma liegt flach auf einer {111}-Oberfläche, angezeigt durch den {220}-Bragg-Reflex mit 1.44 Å Gitterabstand (roter Kreis). Verbotene $\frac{1}{3}\{422\}$ -Bragg-Reflexe mit 2.50 Å Gitterabstand sind ebenfalls vorhanden (blaues Quadrat). C) HRTEM eines Ag-Nanoprismas (Einschub: Aufnahme mit geringerer Auflösung). Die Gitterränder von 2.49 Å Abstand im HRTEM-Bild deuten auf Strukturdefekte hin, die bestätigt werden durch D) ein XRD-Diffraktogramm der Prismen, bei denen zusätzlich zu den erwarteten Reflexen für ein fcc-Ag-Gitter auch Reflexe bei 0.40 \AA^{-1} (schwarzer Kreis) auftreten. Demnach sind infolge von mehrfachen Ebenendefekten auch hcp-Lamellen im Ag-Nanoprisma vorhanden. A, B) Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [44]. Copyright 2001 American Association for the Advancement of Science. C, D) Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [153]. Copyright 2007 American Chemical Society.

Bragg-Reflexen für {220}-Gitterebenen, die einen Ebenenabstand von 1.44 Å haben, noch ein schwacher $\frac{1}{3}\{422\}$ -Reflex mit 2.50 Å Abstand beobachtet. Dieser $\frac{1}{3}\{422\}$ -Reflex ist für einen perfekten fcc-Kristall verboten, wurde aber auch schon bei trigonal-prismatischen Au- und Ag-Nanopartikelformen aus anderen Produktionsverfahren beobachtet.^[149–151] Als Erklärung wurden mehrere Faktoren herangezogen, darunter lokale hexagonal-dichtgepackte (hcp) Regionen im Kristall, Zwillingsebenen, Stapelfehler, Umorganisation von Grenzflächen oder atomar flache Grenzflächen.^[152,153] Die meisten Hinweise deuten jedoch auf entweder Stapelfehler oder Zwillingsebenen oder beides hin. Im letzteren Fall kann eine lokale hcp-Ordnung resultieren. Eine fcc-Struktur kann man

sich als Stapelung von hexagonal-dichtgepackten {111}-Ebenen in [111]-Richtung vorstellen, die in der Abfolge ABCABC... angeordnet sind. Ein Stapelfehler liegt dann vor, wenn eine Ebene zusätzlich vorkommt oder fehlt, sodass z. B., bei fehlender A-Ebene, die Abfolgen ABACABC... bzw. ABC_BCAC... ebenfalls vorkommen. Eine Zwillingsebene entsteht, wenn die Schichtenfolge ihre Ordnung z. B. vor und nach der C-Ebene wie bei ABCBACBA... umkehrt, was eine Spielgelebene in die Kristallsymmetrie einfügt. Solche scheinbar kleinen Änderungen in der Kristallstruktur können extreme Folgen sowohl für das Partikelwachstum als auch für die Endform haben.

Man beachte, dass die morphologischen Charakterisierungen zumeist an thermisch synthetisierten trigonalen Ag-Prismen durchgeführt wurden,^[147,154–157] nicht an plasmonisch synthetisierten. Dennoch sollten sie sich kristallographisch nicht unterscheiden, unabhängig vom Herstellungsverfahren. Wang, Pileni und Mitarbeitern charakterisierten in einer frühen Arbeit hexagonale, thermische synthetisierte Ag-Prismen durch hochauflösende TEM (HRTEM) und Elektronenbeugung (selected area electron diffraction, SAED).^[152] Viele der untersuchten hexagonalen Prismen wiesen die gleichen Beugungsmuster auf, wie sie auch Mirkin und Mitarbeiter gefunden hatten.^[44] Demzufolge sollten thermisch synthetisierte Ag-Plättchen strukturell den plasmonisch synthetisierten äußerst ähnlich sein. Eine Hypothese für das Auftreten der verbotenen $\frac{1}{3}\{422\}$ -Reflexen sind Stapelfehler. Obwohl schon ein einziger Stapelfehler durch solche Reflexe erkennbar ist, kann durch SAED-Analyse nicht mit Sicherheit bestimmt werden, wie viele Stapelfehler in den Prismen vorliegen. Weil, wie die Autoren hervorheben, die Intensität der $\frac{1}{3}\{422\}$ -Reflexe von Partikel zu Partikel schwankt, scheint die spezifische Anzahl von Stapelfehlern, Stapelabfolgen und/oder die Dicke der hexagonalen Scheiben nicht einheitlich zu sein. Interessanterweise schließen die Autoren die Möglichkeit von Zwillingsebenen aus, denn die SAED-Muster von in [110]-Richtung orientierten Scheiben deutet nicht auf Spiegelsymmetrien hin. Andererseits weisen TEM-Aufnahmen entlang der gleichen Orientierung Kontrastlinien auf, die durch Stapelfehler erklärbar sind.

Ähnliches fanden später auch Rocha und Zanchet. Sie charakterisierten Ag-Keime und plasmonisch hergestellte trigonale Ag-Prismen durch HRTEM und Röntgenbeugung (XRD)^[153] und bemerkten sowohl für die Keime als auch für die Prismen Reflexe, die auf lamellare hcp-Regionen und somit auf entweder Stapelfehler oder Zwillingsbildung hindeuten können (Abbildung 9). Diese Strukturdefekte wurden durch HRTEM-Aufnahmen der Partikel bestätigt. Die Analysen deuten auf viele Zwillings- und Stapelfehler hin, die zu einer äußerst komplexen, defektreichen Kristallstruktur führen. Später charakterisierten Aherne, Kelly und Mitarbeiter thermisch produzierte trigonale Ag-Nanoprismen.^[147] Diese enthielten zahlreiche, sich wiederholende Stapelfehler, die zu einer 1–2 nm dicken, hcp-geordneten Region führten (Abbildung 10), was durch HRTEM-Analyse eines in [110]-Richtung ausgerichteten Nanoprismas nachgewiesen wurde. Während die Mehrzahl der Nanoprismen die erwartete fcc-Anordnung (ABCABC...) aufwies, führten die wiederholten

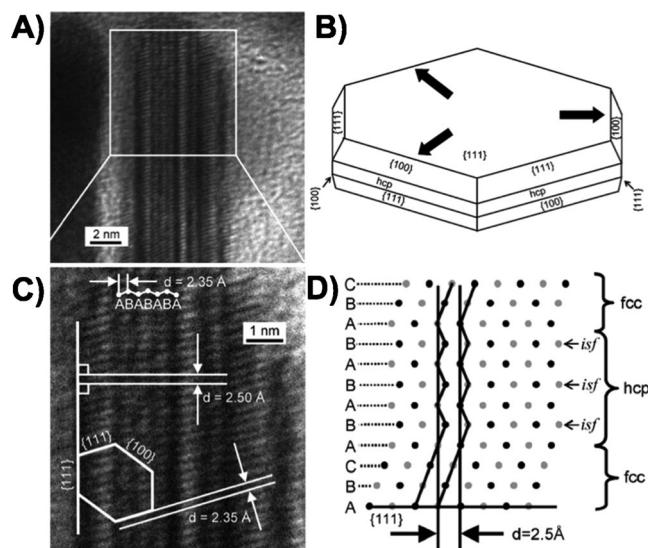


Abbildung 10. Charakterisierung der hcp-Regionen im trigonalen Ag-Nanoprisma. A) HRTEM-Aufnahme eines Nanoprismas, deren {110}-Ebenen senkrecht zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind. C) Höher aufgelöste HRTEM-Aufnahme der in (A) mit einem weißen Quadrat markierten Fläche. Die Strukturanalyse ist im Bild gezeigt. Durch mehrfache Stapelfehler entsteht eine Fläche mit hcp-Ordnung. B) Schematische Zeichnung einer hexagonalen Ebene mit zentral verschobener hcp-Schicht. An den Kanten resultieren größere Kristallflächen mit {111}- und {100}-Anordnung, die das Wachstum eines trigonalen Plättchens ermöglichen. D) Modell der repetitiven internen Stapelfehler (isf) und die lokale Ordnung innerhalb eines fcc-Kristalls. Schwarze Punkte geben Atome in {110}-Gitterebene an, graue Punkte Atome in der darunterliegenden Ebene. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [147]. Copyright 2008 Wiley-VCH.

Stapelfehler im Plättcheninneren zu einer lokalen hcp-Anordnung (ABAB...) von ungefähr 1.5 nm Dicke. Diese hcp-Region ließ sich auch, ähnlich wie vorher bei Rocha und Zanchet,^[153] mit XRD-Methoden nachweisen, was darauf hindeutet, dass die hcp-Regionen einen nicht unbeträchtlichen Anteil im Kristall ausmachen.

In einer Nanostruktur können kristallographische Defekte wie Stapelfehler und Zwillingsebene große Folgen für das Wachstum haben. Häufig wachsen Defekte enthaltende Nanokristalle schneller als perfekte Einkristalle. Defekte in den Kristallen erzeugen energiereiche Stellen an den Oberflächen, an denen dann die Reduktion von Metallionen bevorzugt ablaufen kann.^[33] Aus Stapelfehlern hervorgegangene lokale hcp-Regionen bilden z. B. nicht die bevorzugte fcc-Kristallstruktur aus und sind deshalb energiereicher und folglich reaktiver. Man nimmt an, dass die bevorzugte Abscheidung von Ag auf diese Defektregionen die eigentliche Triebkraft für die starke Anisotropie der prismatischen (plättchenartigen) Morphologie ist. Allerdings erklärt das dadurch erfolgende schnelle Breitenwachstum nicht, warum zumeist dreieckige und nicht etwa hexagonale Prismenstrukturen entstehen. Sowohl die hcp- als auch die fcc-Kristallstruktur haben hexagonale Symmetrie. Als mögliche Erklärung vermuten Kelly, Aherne und Mitarbeiter, dass sich die hcp-Region nicht genau im Zentrum der Plättchen befindet.^[147] In diesem Fall definiert die Dicke der fcc-Region auf

jeder Defektseite die Größe der {111}- und {100}-Kristallflächen an den Plättchenkanten, wenn man das Plättchen als eine hexagonale Scheibe betrachtet (Abbildung 10). Unterschiedlich dicke fcc-Regionen ergeben dann hexagonale Scheiben, deren Kanten abwechselnd entweder größere {111}- oder kleinere {100}-Kristallflächen aufweisen. Die Kanten mit den größeren {100}-Kristallflächen wachsen schneller als die stabileren {111}-Flächen, was zur charakteristischen Morphologie des trigonalen Prismas führt.

Eine weitere mögliche Erklärung für das Wachstum zu trigonalen Prismen beruht mehr auf dem Auftreten von Zwillingsebenen als auf dem von Stapelfehlern. In Anbetracht des gut erforschten Wachstumsmechanismus von Silberhalogeniden (wichtig für die Fotografie)^[158] postulierten Lofton und Sigmund, dass Strukturen wie trigonale Prismen (und andere wie etwa fünffach verzwilligte Stäbchen, Dekaeder und Bipyramiden) Defekte durch Zwillingsebenen enthalten, an denen sich bevorzugt Adatome anlagern können.^[156] In plättchenartigen Strukturen verlaufen Zwillingsdefekte parallel zu den {111}-Kristallflächen sowie zwischen ihnen. Ag weist eine relativ geringe Energie für Stapelfehler auf. Daher kommen Nanopartikel mit Zwillingsdefekten häufig vor und werden sowohl bei plasmonischen Synthesen als auch bei anderen Präparationsverfahren beobachtet.^[156] Weil fcc-Ag sechsfache Symmetrie hat, ist bei kleinen Plättchen eine hexagonale Struktur mit abwechselnd konkaven und konvexen Kanten anzunehmen (Abbildung 11). Durch die schwache Koordinationsumgebung an der konvexen Kante ist die Anlagerung von Ag-Atomen hier ungünstiger und verläuft relativ langsam. Auf der konkaven Kante scheidet sich hingegen leichter Metall ab, denn hier sind höhere Koordinationszahlen möglich als an der konvexen. Die konkaven Kanten werden auch Reentrant-Furchen genannt. Sie bleiben während des Strukturwachstums beste-

hen und ermöglichen dort im Gegensatz zu anderen Orten am Kristall eine beschleunigte Abscheidung von Metallatomen. Bei hexagonalen Plättchen führt diese bevorzugte Abscheidung zu einem schnelleren Wachstum an jeder zweiten Plättchenseite und daher zur Bildung der charakteristischen trigonal-prismatischen Morphologie (Abbildung 11 A).

Das gleiche Modell lässt auch zwei Zwillingsdefekte pro Plättchen zu. In diesem Fall enthält das hexagonale Keim-Plättchen an jeder Seite sowohl eine konkave als auch eine konvexe Region. Weil dann das Wachstum gleichmäßig von jeder Kante ausgeht, bleibt die hexagonale Form während des Partikelwachstums bestehen (Abbildung 11 B). Aus diesem Grund bilden sich bei manchen Synthesen auch beide, hexagonale und trigonale, Prismenformen. Die hexagonalen Prismen entwickeln sich aus Keimen mit gerader Anzahl von Zwillingsebenen, die trigonalen Prismen aus solchen mit ungerader Zahl von Zwillingsebenen. Zwei oder mehrere parallele Zwillingsebenen können die bei Plättchenstrukturen meistens gefundenen $\frac{1}{3}\{422\}$ -Reflexe hervorrufen. McEachran und Kitaev wiesen experimentell nach, dass einzelne Prismen tatsächlich unterschiedliche interne Kristallstrukturen aufweisen können (Abbildung 12).^[159] thermisch synthetisierte Ag-Plättchen wurden als Keimpartikel für eine zweite thermische Reaktion verwendet, aus der dann Ag-Nanostrukturen mit {100}-Kristallflächen hervorgingen. Bei diesen Strukturen handelte es sich einerseits um echte Bipyramiden, andererseits um Würfel (Abbildung 12 C). Echte Bipyramiden enthalten eine Spiegelebene als Symmetrieebene. Daher sollten Bipyramiden einen Zwillingsdefekt

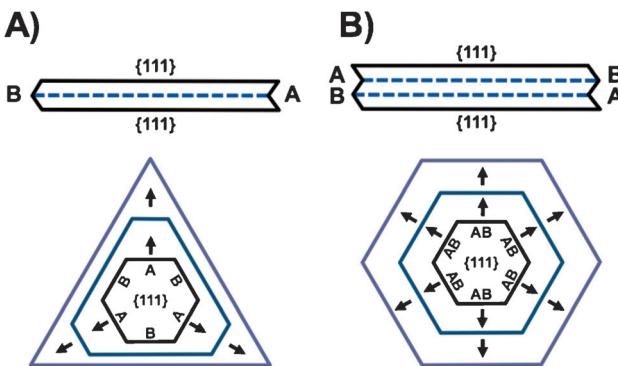


Abbildung 11. Zwillingsdefekte in planaren Nanostrukturen nach Lofton und Sigmund.^[158] A) Durch einen einzigen Zwillingsdefekt erhält eine hexagonale flache Scheibe (oben) konkave („A“) und konvexe („B“) Kanten. Die konkaven Kanten enthalten Einschnitte, an denen sich leichter und rascher Metalle abscheiden können. Dann wächst das Hexagon an den konkaven „A“-Oberflächen schneller als an den konvexen „B“-Oberflächen, und aus dem hexagonalen Plättchenkeim wird ein dreieckiges Plättchen (unten). B) Sind dagegen zwei Zwillingsdefekte vorhanden, enthalten alle Kanten des hexagonalen Plättchenkeims sowohl konkave als auch konvexe Regionen („A“ und „B“, oben). Weil dann das Wachstum gleichmäßig von jeder Kante ausgeht, wächst eine größere hexagonale Plättchenstruktur heran (unten).

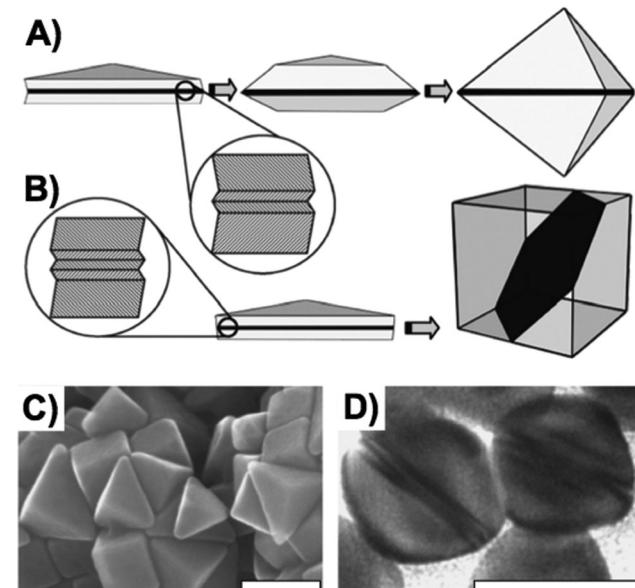


Abbildung 12. Unter Bedingungen, die zu Nanostrukturen mit {100}-Kristallflächen führen, und mit trigonalen Ag-Prismen als Keimen werden trigonale Bipyramiden und Würfel gebildet. Nach Vermutung von McEachran und Kitaev scheidet sich Ag sehr rasch auf trigonalen Ag-Prismen ab und bildet bei A) ungeradzahligen Zwillingsdefekten trigonale Prismen mit {100}-Kristallflächen, bei B) geradzahligen Zwillingsdefekten Würfel mit {100}-Kristallflächen.^[159] C) SEM-Aufnahme der Reaktionsprodukte. Maßstab: 100 nm. D) HRTEM-Aufnahme von Defekten in Ag-Würfeln. Maßstab: 20 nm. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [159]. Copyright 2008 The Royal Society of Chemistry.

enthalten und aus einem derartig verzwilligten trigonalen Prisma gewachsen sein. Würfelformen sind normalerweise einkristallin, aber hier deuten HRTEM-Aufnahmen von Würfeln, die aus prismatischen Keimen gewachsen waren, ebenfalls auf Zwillingsdefekte hin (Abbildung 12D). Ob echte Bipyramiden oder Würfel wachsen, hängt also möglicherweise von der Zahl der Zwillingsebenen des Keims ab; eine gerade Zahl führt zur Bipyramide und eine ungerade zum Würfel. Obwohl die Autoren der Studie nicht den Anteil der hexagonalen Plättchen mit dem der entstandenen Würfel korrelieren konnten, deuten die Ergebnisse auf Differenzen bei der internen Zwillingsstruktur von Prismen hin, selbst wenn diese in ein und derselben Synthese gebildet wurden.

Anders als Formen wie Bipyramide, Dekaeder oder Iko-saeder, die aus Symmetriegründen eine oder mehrere Zwillingsebenen haben müssen, um die fcc-Kristallsymmetrie der Metalle zu erfüllen,^[157] können sich trigonal-prismatische Formen aus einer Reihe unterschiedlicher interner Kristallstrukturen ableiten. Es ist daher nicht einfach, das Wachstum in eine Form einem bestimmten Defekt zuzuordnen. Sicher ist jedoch, dass die prismatische Form sich aus Keimen bildet, die mehrere Ebenendefekte haben. Am wahrscheinlichsten ist eine Kombination von Zwillings- und/oder Stapelfehlern. Möglich ist auch, dass einzelne Prismen unterschiedlich kombinierte Stapel- oder Zwillingsdefekte enthalten, selbst innerhalb einer einzigen Reaktion. Vielleicht hat auch die bei manchen plasmonischen Synthesen beobachtete bimodale Partikelverteilung ihre Ursache in verschiedenen internen Kristallstrukturen, was in der Literatur so noch nicht erörtert wurde. Kleinere Prismen verkörpern dann den einen Strukturtyp, die größeren den anderen. Durch die Reaktionsbedingungen wie unterschiedliche Lichtintensitäten,^[140] Wellenlängen^[45] oder dem pH-Wert der Lösung (d.h. die Reaktionskinetik),^[136,139] könnte man dann bevorzugt die eine oder die andere Kristallstruktur einstellen. Diese Hypothese ist zwar plausibel, lässt sich aber nur schwer beweisen, weil die interne Kristallstruktur eines einzelnen Prismas nicht leicht zu ermitteln ist. Andererseits könnte eine solche Untersuchung auch helfen, die Gründe für das bimodale Wachstum herauszufinden.

Ob trigonale Prismen entstehen, hängt entscheidend davon ab, ob Keimpartikel mit gleichen Ebenendefekten vorhanden sind. So untersuchten Rocha und Zanchet das Wachstum von trigonalen Ag-Plättchen auf Keimen mit unterschiedlichen Zwillingsstrukturen.^[153] Sie stellten fest, dass die Citrat-geschützten Ag-Keimpartikel, die sie für die Synthese von trigonalen Prismen verwendeten, zahlreiche Ebenendefekte wie Stapelfehler und Zwillingsebenen aufwiesen. Diese Defekte kommen auch in den trigonalen Prismen vor. Andererseits wiesen Citrat-geschützte Au-Keimpartikel, die auf exakt die gleiche Weise wie die Ag-Keimpartikel hergestellt wurden, keine der für Ag charakteristischen planaren Zwillingsdefekte auf, sondern sie enthielten zyklische Zwillingsdefekte, d.h. entweder fünffache (Dekaeder) oder zwanzigfache (ikosaedrische) Zwillingsstrukturen. Wurden unter den gleichen Bedingungen, die normalerweise zu trigonalen Prismen führen, Au-Keime verwendet, wuchsen dimetallische Nanostrukturen mit der gleichen internen Kristallstruktur wie die Au-Keime selbst. Au-Keime mit fünffacher Zwi-

lingsstruktur ergaben dann Ag-Schalen mit ebenfalls fünffacher Zwillingsstruktur. Trigonale Prismen wuchsen nur dann, wenn Keime mit planarer Zwillingsstruktur (hier aus Ag) verwendet wurden. Dennoch müssen die Keime mit geeigneter Defektstruktur nicht vorher vorgeformt werden. Keime mit planarer Zwillingsstruktur wurden auch *in situ* erzeugt,^[160] und bei manchen plasmonischen Reaktionen entwickeln sich die Zwillingsdefekte während des Partikelwachstums.^[161] In beiden Fällen entstehen geeignete Keimpartikel.

Ein weiterer, möglicherweise ebenso wichtiger Faktor für das Wachstum zur trigonal-prismatischen Nanoform ist die Reaktionskinetik. Nur eine langsame Reduktion von Ag⁺ stellt sicher, dass Keime mit Ebenendefekt selektiv zu trigonalen Prismen heranwachsen. Beobachtet wurde dies sowohl bei der thermischen^[162–164] als auch plasmonischen Synthese von trigonalen Ag-Prismen.^[136] Eine langsame Ag⁺-Reduktion bedeutet kinetische Kontrolle, unter der sich Ag bevorzugt auf die energiereichsten Stellen der Nanostruktur abscheidet. Im Fall des Prismas sind dies die Kanten (wegen der hier exponiert liegenden kristallographischen Defekte und der starken Krümmung), sodass die Partikel in die Breite wachsen. Welchen Einfluss die Reaktionskinetik auf die Bildung von Prismen hat, wird in Abschnitt 5 im Vergleich zur trigonalen Bipyramide erläutert, die bei Beschleunigung der Ag⁺-Reduktion gebildet wird. Bei der Photoumwandlung von Kugeln in trigonale Prismen stellt eine langsame oxidative Auflösung der Keimpartikel sicher, dass die Konzentration an gelöstem Ag⁺ niedrig ist und folglich die Ag⁺-Reduktion langsam, sodass trigonale Prismen bevorzugt gebildet werden.^[44,45]

Wichtig ist hierbei, dass das sichtbare Licht selbst die trigonal-prismatische Form nicht beeinflussen kann, auch wenn die Photoanregung die Triebkraft für die Reaktion ist. Diese Erkenntnis war anfangs nicht selbsterklärend, denn Photoanregung schien die einzige Möglichkeit zu sein, um die trigonal-prismatische Form in hoher Ausbeute zu erhalten. Die thermischen Methoden ergaben in der Regel stärker isotrope Partikel wie Oktaeder und Würfel. Inzwischen geht man davon aus, dass das Wachstum zum trigonalen Prisma mit den spezifischen Reaktionsbedingungen zu tun hat und das Licht für die Partikelform kaum eine Rolle spielt. Wird eine Anregungswellenlänge (> 200 nm) gewählt, die weit weg ist von Wellenlängen, bei denen die sphärischen Keime verschwinden, beobachtet man trotzdem ein Wachstum von kleinen trigonalen Prismen, noch bevor die Partikel einen größeren Lichtanteil absorbieren können.^[141] Somit tragen die Struktur des Keims und die langsame Reaktionsgeschwindigkeit gemeinsam zur Ausbildung der trigonal-prismatischen Form bei, noch bevor die SPR des Partikels eingeräumt mit λ_{ex} überlappt. Dennoch ist Licht natürlich eine der maßgeblichen Komponenten in der Reaktion. Seine größte Bedeutung liegt im Einfluss auf die Kinetik der Abscheidung von Ag und auf der endgültigen Größe der Nanostruktur (siehe Abschnitt 3.2). Im Folgenden erörtern wir, wie bei den plasmonischen Reaktionen Licht zusammen mit plasmonischen Keimen und Citrat die Reduktion von Ag⁺ auslöst.

3.4. Mechanismus des Elektronentransfers

Die plasmonische Reduktion von Ag^+ ist bemerkenswert, denn sie gehört zu den ersten Reaktionen, bei denen die plasmonische Anregung für chemische Transformationen verwendet wurde. In einer Versuchsreihe zum Wachstum von Ag-Nanopartikeln^[121,127,145,165,166] bestrahlten Brus und Mitarbeiter Lösungen von Ag^+ , Citrat und plasmonischen Keimen mit weißem Licht. Weil bei diesen Experimenten der Schritt der oxidativen Auflösung fehlt, war die Untersuchung einfacher als bei der Umwandlung von Ag-Kugeln in Prismen. Ag-Nanopartikel wurden entweder auf Kohlenstoff/Formvar-TEM-Gittern^[145] oder Indiumzinnoxid(ITO)-Elektroden für photoelektrochemische Zellen abgeschieden.^[145,165] In einem bedeutenden Experiment schieden Redmond, Wu und Brus vorgefertigte Ag-Nanokugeln mit durchschnittlich 50 nm Durchmesser auf ein Kohlenstoff/Formvar-Gitter ab und tauchten dieses dann in eine Lösung von Citrat und Ag^+ ein.^[145] Nach Bestrahlung der Lösung mit sichtbarem Licht kam es zum Wachstum der immobilisierten Ag-Partikel infolge einer plasmonischen Reduktion von Ag^+ durch Citrat. Dieses Ergebnis wurde durch TEM-Untersuchung von einzelnen Nanopartikeln vor und nach der Bestrahlung bestätigt. In diesem System wuchsen die Partikel uniform und unabhängig von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts. Eine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des Lichts beobachteten hingegen Chen und Osgood in einer frühen Arbeit zur plasmonischen photochemischen Reduktion von organometallischen Cd-Komponenten zu Cd-Partikeln.^[85] Die Befunde deuten auf die Langlebigkeit der Elektronen aus dem photooxidierten Citrat hin, die das Ag^+ überall auf der Partikeloberfläche reduzieren können. Anders gesagt beschränkt sich die Ag^+ -Reduktion nicht auf die Stellen, an denen das elektromagnetische Feld besonders stark ist, d.h. an den von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts definierten Partikelpolen. Nach Beobachtungen von Redmond, Wu und Brus ist es daher auch unwahrscheinlich, dass das Licht die Prismenform determiniert, denn die Polarisationsrichtung und die Ausrichtung des Partikelwachstums korrelierten nicht. Andererseits wurde bei anderen Systemen eine Abhängigkeit der Wachstumsrichtung bei trigonalen Prismen von der Polarisationsrichtung gefunden.^[146] Ob es einen Einfluss der Polarisationsrichtung gibt und wie dieser aussieht, ist also noch nicht geklärt. Hier nehmen wir jedoch an, dass solche Einflüsse vernachlässigbar sind (siehe die Diskussion in Abschnitt 3.2).

Um den Mechanismus der plasmonischen Reduktion von Ag^+ weiter zu erforschen, wurden zunächst Ag-Nanopartikel durch thermische Verdampfung auf eine ITO-Elektrode abgeschieden und diese anschließend in eine photochemische Zelle getaucht.^[145,165] Auf diese Weise lassen sich elektrochemische Messungen in Echtzeit durchführen, während die Probe bestrahlt wird oder dunkel bleibt. Ist nur Citrat in der Lösung, führt die Photoanregung der Elektrode mit den Ag-Nanopartikeln zu einer negativen Verschiebung des Gleichgewichtspotentials (d.h. die Ag-Nanopartikel erhalten in der Gegenwart von Citrat eine negative Photospannung), und an den Ag-Nanopartikeln wird negative Ladung angehäuft (Abbildung 13). Bei Entfernen der Lichtquelle ver-

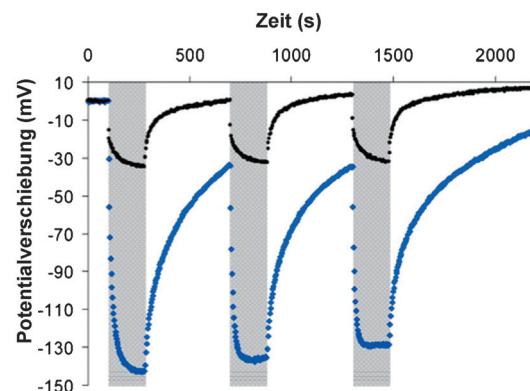


Abbildung 13. Citrat-geschützte, auf eine ITO-Elektrode immobilisierte Ag-Nanopartikel weisen in Wasser (blaue Datenpunkte) und in der Gegenwart von Ag^+ (schwarze Datenpunkte) eine negative Photospannung auf. Auftragung der Potentialverschiebung als Funktion der Zeit. Grau unterlegt sind Zonen, bei denen die Probe mit sichtbarem Laserlicht bestrahlt wurde. In den weißen Bereichen wurde die Lichtquelle entfernt. Die negative Potentialverschiebung bei der Bestrahlung zeigt an, dass die Ag-Nanopartikel negative Ladung anhäufen. Die Elektronen stammen aus der irreversiblen Oxidation des oberflächengebundenen Citrats. Ohne Photostimulierung entladen sich die Ag-Nanopartikel wieder zu ihrem ursprünglichen Ruhepotential. In der Gegenwart von Ag^+ fällt die Potentialverschiebung geringer aus. Offenkundig entlädt die Reduktion von Ag^+ die Nanopartikel. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [145]. Copyright 2007 American Chemical Society.

schiebt sich das Gleichgewichtspotential durch Entladung der Nanopartikel, wahrscheinlich durch Wasserreduktion, wieder in Richtung Ruhepotential. Wird das Citrat aus der Lösung genommen (die Ag-Nanopartikel behalten allerdings ihre Citrathülle), führt eine erneute Bestrahlung zu negativen Potentialverschiebungen, die allerdings nicht so stark ausfallen. Während der weiteren Modulationen verschiebt sich das Ruhepotential kontinuierlich in Richtung von deutlich positiveren Werten als zu Beginn der Reaktion. Dieses Verhalten kann durch irreversible Photooxidation des oberflächengebundenen Citrats erklärt werden. Offenkundig binden zwei der drei Carboxylgruppen an die Partikeloberfläche und die dritte, gelöste Gruppe vermittelt die Kolloidstabilität.^[137] Durch Photooxidation wird das Citrat am zentralen Kohlenstoff unter Freisetzung von CO_2 und Abgabe von zwei Elektronen an das Ag-Partikel zu Acetondicarboxylat decarboxyliert (Abbildung 14 und 3B).^[120,137,145] Dieses Molekül ist unstabil und zersetzt sich rasch zu Acetessigsäure, die von der Partikeloberfläche entweichen kann.^[137] Ohne erneute Zufuhr von gelöstem Citrat an die Ag-Nanopartikeloberfläche kann sich dort weniger negative Ladung anhäufen, wenn erneut mit Licht bestrahlt wird. Zur Decarboxylierung kommt es, so die Annahme von Brus und Mitarbeitern, wenn die angeregten Plasmonen in energetische (d.h. „heiße“) Elektron-Loch-Paare zerfallen und diese die Oxidation von oberflächengebundenem Citrat auslösen.^[121,145,165] Bemerkenswert ist, dass der plasmonische chemische Prozess nur deshalb möglich ist, weil die decarboxylierende Oxidation von Citrat extrem rasch und irreversibel abläuft. Zu den gleichen Schlüssen kamen auch Moskovits und Mitarbeiter,^[118] und auch Shevchenko und Mitarbeiter, die eigentlich an einem anderen System mit UV-Beleuchtung arbeiteten,

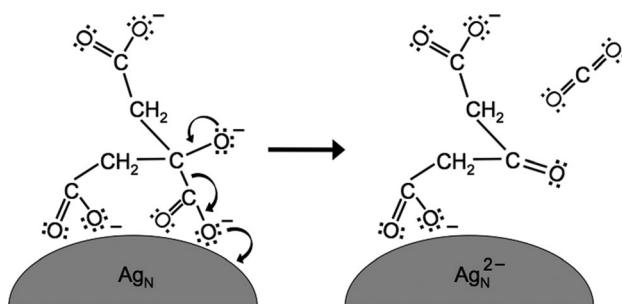


Abbildung 14. Mechanismusvorschlag von Redmond, Wu und Brus für die plasmonische Oxidation von Citrat.^[145] Zwei der drei Carboxylatgruppen sind an die Oberfläche des Ag-Nanopartikels gebunden. Durch rasche Photooxidation von Citrat werden Acetondicarboxylat, Kohlendioxid und zwei Elektronen gebildet, die auf das Ag-Nanopartikel übergehen.

schlugen einen ähnlichen Aufladungsmechanismus der Nanopartikel vor.^[167]

Triebkraft für die Citratoxidation und die Aufladung der Ag-Nanopartikel ist hier zwar die Lichteinstrahlung, aber die Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 verläuft wahrscheinlich eher thermisch und wird durch die Potentialverschiebung der Citrat-geschützten Ag-Nanopartikel gefördert. Redmond, Wu und Brus beobachteten, dass in der Gegenwart von Ag^+ das Gleichgewichtspotential weniger stark verschoben war als ohne.^[145] Bei einer hohen Lösungskonzentration von Ag^+ fällt zudem unter Lichteinstrahlung die Photospannung schneller ab. Daraus folgerten die Autoren, dass Ag^+ die Photospannung weniger negativ macht. Grund ist eine leichtere Entladung der Ag-Nanopartikel durch die Reduktion von Ag^+ als von Wasser. Dazu passt auch die frühere Beobachtung, dass die Konzentration von Ag^+ nicht der limitierende Faktor in der Reaktion ist.^[127] Zudem ließen sich Metall-Nanopartikel, die überschüssige Elektronen enthielten, zur Reduktion von Wasser oder Metallionen verwenden, allerdings unter anderen Reaktionsbedingungen.^[100] Für einige dieser Systeme berechneten Brus und Mitarbeiter die Quantenausbeute bei der Photooxidation von Citrat, das an Ag-Nanopartikel gebunden ist. Obwohl sie je nach System und Berechnungsweise eine leicht unterschiedliche Quantenausbeute erhielten, lag sie doch immer unter 1%. Während also die plasmonische Reduktion von Ag^+ für die Erzeugung von Ag-Nanostrukturen ausreicht, ist der Gesamtprozess doch sehr ineffektiv.^[127, 145, 165]

Wu und Mitarbeiter untersuchten das Verhalten von Citrat-geschützten Au-Nanopartikeln.^[166] Die plasmonische Anregung führte ebenfalls zur Photooxidation von Citrat, aber unter sonst identischen Bedingungen war die erzeugte Photospannung kleiner als beim Ag-System. Tatsächlich war die berechnete Quantenausbeute der Citratoxidation an Au-Nanopartikeln 20-mal niedriger als an Ag-Nanopartikeln. Trotz des unterschiedlichen plasmonischen Verhaltens von Au- und Ag-Partikeln passt die beobachtete Au-Photospannung zu anderen Berichten, bei denen Au-Nanopartikel als plasmonische Keime für die Synthese von dimetallischen Nanostrukturen verwendet wurden (siehe Abschnitt 7). Obwohl also Au-Partikel auch als Keime dienen können, fehlt noch eine Bestätigung für die plasmonische Reduktion von

Au^{3+} oder Au^+ für die Herstellung von Au-Nanopartikeln, sofern dies überhaupt möglich ist. Wurden Lösungen von Nanopartikelkeimen der Zusammensetzung Ag-Kern/Au-Schale oder einer Ag/Au-Legierung mit Licht bestrahlt, trennten sich die Phasen der Ag- und Au-Komponenten zu trigonalen Prismen aus Ag und Nanokugeln aus Au.^[168]

Bemerkenswert ist hierbei, dass es keinerlei Hinweise auf einen thermisch aktivierten Mechanismus für die plasmonische Reduktion von Ag^+ gibt. Bei thermischer Aktivierung sollte die Plasmonenanregung die Oberfläche lokal aufheizen und dadurch die Ag^+ -Reduktion durch Citrat bewirken.^[45, 127] Ein solcher Mechanismus ist deshalb unwahrscheinlich, weil die niedrige Intensität des Lichts (d. h. Raumlicht oder Licht im Bereich $< 0.2 \text{ W}$) nicht ausreicht, um Ag^+ zu reduzieren. Um photothermische Prozesse an Au- und Ag-Nanostrukturen auszulösen, sind in der Regel hohe Lichtintensitäten nötig (z.B. 10^6 W). Außerdem ist für solche Heizeffekte eine nichtlineare Abhängigkeit von der Lichtintensität charakteristisch. Nach Berechnungen von Mirkin und Mitarbeitern führt jedoch die Absorption eines einzigen Photons durch ein kleines Ag-Prisma unter diesen Bedingungen nur zu einer Temperaturänderung von $\leq 0.007 \text{ K}$. Dazu passt die gemessene Erwärmung einer Reaktionslösung von weniger als 10°C während 50 h Lichteinstrahlung.^[45] Brus und Mitarbeiter wiesen zudem eine lineare Abhängigkeit der plasmonischen Ag^+ -Reduktion von der Lichtintensität nach.^[127] Photothermische Effekte können also nicht allein verantwortlich für die Reduktion von Ag^+ sein. Die plasmonische Reduktion von Ag^+ kann man mit einem anderen, scheinbar ähnlichen System vergleichen, der photoinduzierten Reduktion von Cu^{2+} auf Au-Nanokristallen.^[169] Hierfür schieden Redmond und Mitarbeiter zunächst Au-Nanopartikel auf eine in Cu^{2+} -getauchte ITO-Elektrode mit fest eingestelltem elektrochemischem Potential ab (Citrat oder ein anderes chemisches Reduktionsmittel waren nicht vorhanden). Ähnlich wie bei der photostimulierten Reduktion von Ag^+ auf Au-Nanopartikeln kommt es nach Anregung mit Laserlicht zur Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^0 und Abscheidung auf die Oberfläche der Au-Partikel.^[138, 153, 166] Man könnte annehmen, dass diese beiden plasmonischen Reduktionssysteme von Metallionen nach dem gleichen physikalischen Mechanismus ablaufen. Redmond und Mitarbeiter konnten aber zeigen, dass die Triebkraft für die Reaktion die Aufheizung der Au-Nanopartikel durch den Laser ist.^[169] Bei diesem Cu-System stehen Photostrom und Laserintensität, wie für photothermische Verfahren charakteristisch, in streng nichtlinearer Beziehung, bei der plasmonischen Reduktion von Ag^+ ist die Beziehung dagegen linear.^[166] Als Mechanismus schlugen die Autoren eine Gittererwärmung der Au-Nanopartikel durch den Laser vor, die das Reduktionspotential verschiebt. Dadurch erhöht sich die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung und folglich die der Reduktion des gelösten Cu^{2+} . Die Metallionenreduktion bei der plasmonischen Reduktion von Ag^+ durch Citrat läuft dagegen nach einem grundverschiedenen Mechanismus ab.

Bei dieser Reaktion überträgt Citrat Elektronen auf die plasmonischen Keime und diese dann auf benachbartes Ag^+ . Der Mechanismus ist zwar plausibel und stimmt mit den experimentellen Daten überein, aber er ist auf molekularer

Ebene noch keineswegs geklärt. Möglich ist nämlich auch, dass die photoangeregten Keimpartikel die Reduktion von Ag^+ durch Citrat nach einem anderen Mechanismus katalysieren. Außer der Photooxidation von Citrat könnten eine lichtinduzierte Ligandenumlagerung oder die Dissoziation von Liganden eine Rolle spielen. Warum die Reaktion offenbar ausschließlich bei der Kombination von Citrat und Ag^+ abläuft und nicht mit anderen Substanzen, die eine ähnliche chemische Struktur und ein vergleichbares Reduktionspotential aufweisen, ist ebenfalls noch unklar. Unbeantwortet bleibt auch die Frage, warum die Au-Partikel eine so viel schwächere Photospannung aufweisen als die Ag-Partikel. Die Arbeitsspannungen dieser Materialien weisen nämlich eher auf eine stärkere Oxidationswirkung der „heißen“ Löcher der Au-Partikel als die von Ag hin.^[166] Trotz der eigentlich schon guten Kenntnisse muss der Mechanismus der plasmonischen Anregung und die darauf folgende Reduktion von Ag^+ also noch weiter erforscht werden. Denkt man weiter, können von einem tieferen mechanistischen Verständnis der Elektronenübertragung auch andere plasmonisch-chemische Verfahren profitieren.

4. Zirkulare und hexagonale Plättchen

Im Folgenden untersuchen wir, wie mit der plasmonischen Synthese auch andere anisotrope metallische Nanostrukturen als das trigonale Prisma aufgebaut werden. Dies bedeutet, dass man allein durch Änderungen in den Reaktionsbedingungen eine Vielzahl unterschiedlicher Nanoformen synthetisieren und somit die Eigenschaften der Endstruktur gezielt modulieren kann. Auch wenn die Diskussion hier ausschließlich die plasmonische Partikelsynthese betrifft, gelten die Überlegungen darüber, wie Reaktionskinetiken und chemische Bedingungen eine Partikelbildung beeinflussen, für alle Arten von kolloidalen Methoden.

Die meisten plasmonisch synthetisierten Ag-Nanoplättchen haben die trigonal-prismatische Morphologie. Die Gründe dafür sind kristallographischer und kinetischer Natur und wurden in Abschnitt 3.3 erläutert. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionsbedingungen so zu verändern, dass selektiv zirkulare oder hexagonale Plättchen gebildet werden. Diese Strukturen sind wichtig, denn sie können in Anwendungen eingesetzt werden, die Nanostrukturen mit justierbarer Plasmonenresonanz benötigen. Mehrfach wurde bereits gezeigt, dass die Größe der trigonalen Nanoprismen die Plasmonenresonanzenergie entscheidend beeinflusst (siehe Abschnitt 3.2).^[45] Auch die Spitzenabrasion verändert und moduliert die optischen Eigenschaften der trigonalen Nanoprismen.^[44] Die Synthese von zirkularen oder hexagonalen Plättchen könnte daher eine sehr effiziente Methode sein, um die optischen Eigenschaften von planaren Ag-Strukturen sehr genau einzustellen und zu modulieren. Unter Variation des Citrat/ Ag^+ -Verhältnisses synthetisierten und isolierten Lombardi und Mitarbeiter hexagonale Ag-Plättchen.^[170] Zunächst wurden Ag-Keime durch Reduktion von AgNO_3 mit Natriumborhydrid in der Gegenwart von Natriumcitrat hergestellt. Dann wurde die Lösung 10 h mit einer 70-Watt-Natriumlampe bestrahlt, um die kugelförmigen Keime in eine

Mischung von größeren hexagonalen Plättchen und kleineren zirkularen Scheibchen umzuwandeln. Der Wachstumsmechanismus dieser Strukturen wurde durch zeitabhängige UV/Vis-Spektroskopie und TEM ermittelt. Zwei Partikelarten dominieren das Wachstum. Zuerst wachsen innerhalb von 3.5 h trigonale Nanoprismen von 76 nm Kantenlänge heran. Unter weiteren 6.5 h Bestrahlung verlieren diese Nanopartikel ihre Spitzen und werden zu hexagonalen Prismen mit einer endgültigen Kantenlänge von 26 nm. Die größeren hexagonalen Plättchen kann man bequem von den zirkulären Scheibchen durch Zentrifugation abtrennen und isolieren. Die andere Teilchenart sind sphärische Nanopartikel von 7 nm Durchmesser, aus denen nach 10 h Bestrahlung zirkuläre Scheibchen von 11 nm Durchmesser hervorgehen. Nur bei einem Citrat/ Ag^+ -Molverhältnis von etwa 0.8 bis 2.0 wachsen hexagonale Plättchen, anderenfalls bilden sich trigonale Plättchen. Gründe hierfür könnte eine effektivere Schutzwirkung der Spitzen bei höherer Citratkonzentration sein, die die Abrasion verhindert. Interessanterweise ergibt sich bei dieser Synthese eine bimodale Verteilung von Ag-Plättchen, die aber nicht, wie zuvor beschrieben, aus zwei unterschiedlichen Prismengrößen besteht,^[45] sondern aus Partikeln unterschiedlicher Form und Größe (kleine zirkuläre und große hexagonale Scheiben). Warum sich diese beiden Partikelformen herausbilden, ist noch unklar; die größeren hexagonalen Ag-Scheibchen lassen sich aber durch Zentrifugation selektiv abtrennen.

Xu und Mitarbeiter untersuchten, wie sich die Spitzenabrasion des trigonalen Prismas durch Citrat kontrollieren lässt.^[171] Zunächst wurden mithilfe von Licht einer Natriumlampe aus sphärischen Keimen trigonale Nanoprismen hergestellt, wenn auch mit weniger Citrat als eigentlich für den gesamten Kugel-Prisma-Redoxzyklus erforderlich. Infolge dieser ungenügenden Citratkonzentration ergibt die Reaktion eine Mischung aus trigonalen Prismen und kleinen runden Keimen (Abbildung 15). Bei längerer Bestrahlung schlägt die Farbe der Lösung von Blau zurück nach Gelb um (in umgekehrter Richtung als bei der Bildung der Prismen). Durch TEM und UV/Vis-Spektroskopie wurde der Farbwechsel der Lösung als Folge der Umwandlung von trigonalen Prismen zu hexagonalen Prismen und schließlich zu zirkulären Scheiben bestätigt. Wird der Reaktion mehr Citrat zugefügt, so wandeln sich die zirkulären Scheiben vollständig in trigonale Nanoprismen um. Für die Citratkonzentration gibt es einen Schwellenwert (0.27 mm), unterhalb dessen die Prismen zurück zu Scheiben umgewandelt werden. Oberhalb dieses Werts ist dagegen die trigonale Prismenform stabil.

Auch durch Modulation des eingestrahlten Lichts können die trigonalen Nanoprismen in der Wachstumslösung zu Scheibchen umgewandelt werden. Schon bei früheren Versuchen wurde eine Spitzenabrasion des trigonalen Ag-Prismas bei übermäßiger Lichtexposition beobachtet.^[140,172] Wallace und Mitarbeiter ermittelten dann die Reaktionsbedingungen, die ausschließlich zu sphärischen Ag-Keimpartikeln führen. Werden diese Keimpartikel dann mit Fluoreszenzlicht bestrahlt, bilden sich trigonale Prismen, die – untypisch für trigonale Ag-Nanoprismen – im Dunkeln nicht stabil sind.^[173] Ohne Photostimulation verschiebt sich die Plasmonenresonanzenergie in den kurzwelligeren Bereich,

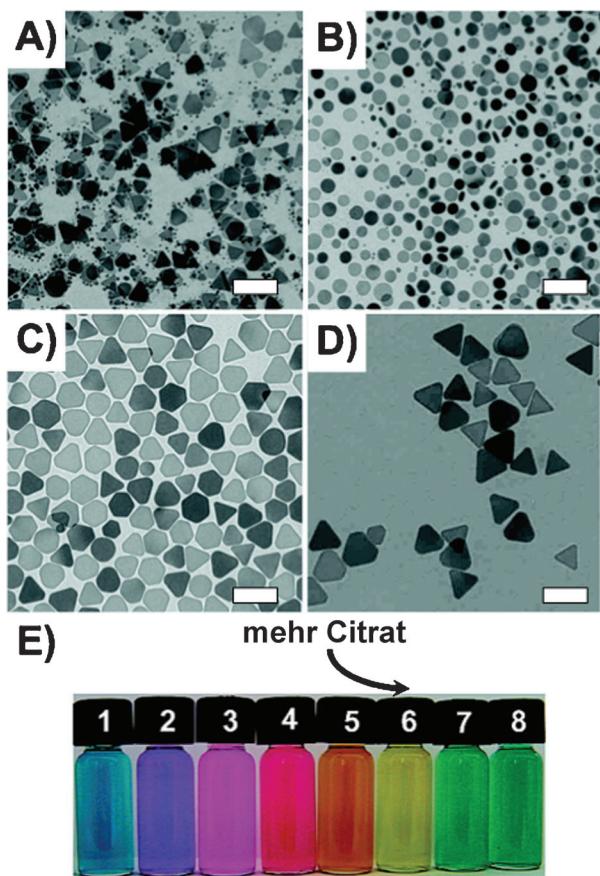


Abbildung 15. Synthese von Ag-Plättchen mit spezifischen Querschnittsformen. A) Bei unzureichender Konzentration von Citrat sind nicht genügend Redoxzyklen möglich, um die Ag-Kügelchen vollständig in trigonale Nanoprismen umzuwandeln. Die Produktmischung enthält beide Sorten. B) Bei weiterer Bestrahlung werden die trigonalen Prismen oxidativ zu zirkulären Plättchen abgeätzt. C) Bei weiterer Citratzugabe in die Reaktionsmischung entsteht eine Mischung von hexagonalen und trigonalen Plättchen mit D) dem Endprodukt trigonale Prismen. E) Fotografie der Reaktionslösungen nach (1–6) 210, 330, 370, 380, 390 und 400 min kontinuierlicher Bestrahlung der in (A) gezeigten Mischung aus Kügelchen und trigonalen Prismen. Die Farbänderungen entsprechen der Umwandlung von trigonalen zu zirkulären Plättchen. Nach Zugabe von mehr Citrat zeigen die Fotografien der Lösung nach (7) 530 und (8) 710 min die Bildung von trigonalen aus den zirkulären Plättchen an. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [171]. Copyright 2009 American Chemical Society.

weil zirkuläre Scheibchen entstehen. Erneute Belichtung bewirkt dann die Rückumwandlung der zirkulären Scheiben zum trigonalen Nanoprisma, unter entsprechender Rotverschiebung der Plasmonenresonanz. Während elf solcher Zyklen wurde jedesmal der Formwechsel von trigonal zu zirkular und wieder zurück beobachtet. Allerdings stabilisierte sich die Lösung während der Zeit und die Formumwandlungen fielen weniger drastisch aus, wie durch UV/Vis-Spektroskopie festgestellt wurde. Entscheidender Faktor für die Formübergänge, so wird vermutet, ist die Gegenwart von BSPP in der Lösung. Zuvor haben schon Mirkin und Mitarbeiter eine Zunahme der Löslichkeit von Ag^+ durch BSPP nachgewiesen. Allerdings baut sich dieses allmählich zu BSPP=O ab (ein Triphenylphosphinoxid-Analog), das nicht

mehr an Ag^+ koordiniert.^[120] Ohne die Photostimulation, so die Hypothese, fördert BSPP die oxidative Spitzenabrasion der trigonalen Nanoprismen zu zirkulären Scheiben.^[173] In einer Vorrwärtsreaktion scheidet sich bei Belichtung wieder Ag^+ an den Spitzen ab, und die trigonale Prismenform entsteht erneut. Dazu passt die deutlich stärker ausgeprägte Blauverschiebung der Plasmonenresonanz, wenn mehr BSPP zu den zirkulären Scheiben gegeben wird. Darüber hinaus wird über die Zeit eine erneute Präferenz für die trigonalen Prismen festgestellt, die sich infolge des BSPP-Abbaus zu BSPP=O in einer Vorrwärtsreaktion wieder vermehrt bilden können und die Lösung im Endeffekt stabilisieren. In einer Folgearbeit zeigten die Autoren außerdem, dass sich die lichtinduzierte Umwandlung von zirkulären zu trigonalen Prismen an jedem Punkt anhalten lässt. Die Probe muss lediglich aus dem Licht herausgenommen werden, um Partikel mit gewünschter Größe, Form und definierter Plasmonenresonanzernergie herzustellen.^[174]

Auch postsynthetische Methoden für die Modifikation von trigonalen Ag-Prismen wurden entwickelt. Hierbei wurden die Spitzen durch Einwirkung von Wärme,^[175–177] Säuren,^[178] Halogeniden^[179–182] oder durch andere chemische Additive abgeätzt.^[183,184] Auch wenn diese Methoden nicht Gegenstand dieses Aufsatzes sind, wollen wir hier ein Verfahren, das auf UV-Belichtung beruht, kurz näher erläutern. Thermisch hergestellte trigonale Ag-Prismen können, wie Yin und Mitarbeiter berichten,^[155] durch Einwirkung von UV-Licht auf die Lösung gezielt zu zirkulären Scheiben umgewandelt werden.^[185] Hierbei bewirkt das UV-Licht eine Abätzung der Spitzen der trigonalen Prismen unter gleichzeitiger Dickenzunahme der Plättchen. Der genaue Mechanismus ist unklar. Allgemein wird jedoch angenommen, dass das Ag von den energiereichereren Spitzen hin zur energieärmeren {111}-Kristalloberfläche wandert. Dadurch verschwinden die Spitzen bei gleichzeitiger Dickenzunahme der Plättchen. Zusätzlich beitragen könnte ein Redoxzyklus, bei dem zunächst Ag an den Spitzen oxidiert wird und dann das Ag^+ durch hydratisierte hochreduktive Elektronen, die sich durch die UV-Bestrahlung des Wassers gebildet haben, wieder reduziert wird. Wird die Probe aus dem UV-Lichtstrahl wieder herausgenommen, hält die Reaktion an. Mit dieser Methode kann man einen breiten Bereich von unterschiedlichen Plättchenmorphologien herstellen.

5. Trigonale Bipyramiden

Als zum ersten Mal die plasmonische Synthese von trigonalen Ag-Nanoprismen beschrieben wurde, konnte man noch keine andere Möglichkeit, mithilfe von λ_{ex} Nanopartikel einer bestimmten Größe zu erzeugen. Es war fraglich, ob diese wellenlängenabhängige Größenkontrolle sich auch für die Herstellung von anderen Ag-Nanopartikel-Morphologien eignen würde. Dann wurden mit diesem Verfahren auch echte trigonale Ag-Bipyramiden synthetisiert.^[160] Die echte trigonale Bipyramide ist mit dem trigonalen Prisma insofern verwandt, als sie ebenfalls Zwillingsebenen und/oder Stapelfehler enthält, die die Struktur entlang der {111}-Kristallfläche aufteilen. Anders als die Prismen, die flache {111}-Kristall-

außenflächen haben, bestehen echte trigonale Bipyramiden aus zwei gleichwinkeligen Tetraedern, die über ihre Grundfläche verknüpft sind. Somit weisen sie sechs {100}-Kristallaußenflächen auf. Echte trigonale Bipyramiden wurden schon früher durch eine thermische Polyol-Synthese in 80 % Ausbeute synthetisiert,^[186] und sie wurden ebenfalls bei thermisch überwachsenen Ag-Nanoprismen in Wasser beobachtet.^[159] Dennoch gelang es Mirkin und Mitarbeitern mit dieser plasmonischen Synthese erstmalig, diese Struktur monodispers und mit hoher Ausbeute herzustellen (Abbildung 16).^[160] Die

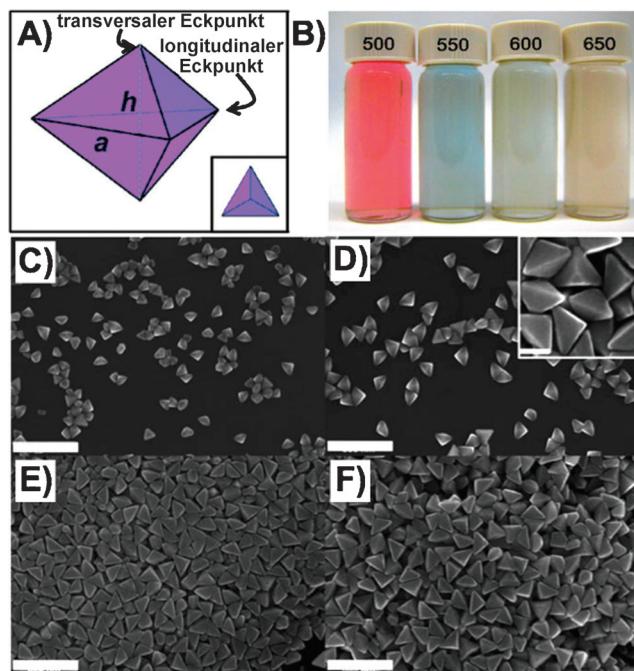


Abbildung 16. Plasmonisch hergestellte trigonale Ag-Bipyramiden.
A) Modell einer echten trigonalen Bipyramide. Die Kantenlänge a ist der Abstand zwischen zwei Eckpunkten der longitudinalen Seite. Die Höhe h ist der Abstand zwischen zwei Eckpunkten in transversaler Richtung. Einschub: Blickrichtung senkrecht zur {111}-Oberfläche.
B) Fotografie von Lösungen von trigonalen Ag-Bipyramiden, erzeugt mit Anregungswellenlängen von (links nach rechts) 500 ± 20 , 550 ± 20 , 600 ± 20 und 650 ± 20 nm. Die entsprechenden SEM-Aufnahmen von Bipyramiden mit durchschnittlicher Kantenlänge von jeweils C) 106 ± 9 , D) 131 ± 12 , E) 165 ± 12 und F) 191 ± 8 nm. Maßstab: 300 nm. Der Einschub in (D) ist eine Vergrößerung, Maßstab: 100 nm.
A, B) Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [136]. Copyright 2010 American Chemical Society. B-F) Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [160]. Copyright 2009 Wiley-VCH.

große Formselektivität (> 95 %) der Bipyramiden wurde durch UV/Vis-Spektroskopie bestätigt und eine hervorragende Korrelation von experimentellen und berechneten Spektren gefunden. Von noch größerer Bedeutung war jedoch, dass die Kantenlängen der trigonalen Bipyramiden durch λ_{ex} gezielt verändert werden konnten. Bei Erhöhung der eingestrahlten Wellenlänge von 500 ± 20 nach 650 ± 20 nm nahm die Kantenlänge der Partikel bei weniger als 9 % Variation zu.

Der entscheidende Unterschied bei der Bildung von entweder trigonalen Bipyramiden oder trigonalen Prismen ist die

Ag^+ -Quelle. Für die Bipyramide stammen die Ag^+ -Ionen aus AgNO_3 und nicht aus Ag-Nanopartikeln. Nur mit AgNO_3 wurden zwar auch schon trigonale Prismen hergestellt,^[127] aber ein weiterer entscheidender Unterschied ist der hohe pH-Wert (pH 11) in der Wachstumslösung für die Bipyramiden durch Zugabe von NaOH. Was Änderungen am pH-Wert im Einzelnen bewirken, wird weiter unten erläutert. Ein weiterer Unterschied zur Reaktion zu den Nanoprismen^[120,121] ist die Unabhängigkeit von O_2 , denn es müssen nicht erst kleine Ag-Nanopartikel als Ag^+ -Quelle aufgelöst werden. Plasmonische Keime sind allerdings erforderlich, denn nur nach plasmonischer Anregung der Nanopartikelkeime kann Trinatriumcitrat die Reduktion von Ag^+ katalysieren. Die Keime werden allerdings nicht vorgefertigt zugefügt, sondern sie bilden sich *in situ*.^[160] Ein hoher pH-Wert verstärkt die Reduktionskraft von Citrat in der Wachstumslösung und ermöglicht somit die Selbstnukleation zu kleinen Ag-Keimpartikeln mit planaren Zwillingsdefekten. Dass Ag^+ durch sichtbares Licht in wässriger Lösung bei hohen pH-Werten zu kleinen Ag-Kernen reduziert wird, wurde auch von anderen Gruppen beobachtet.^[187,188] Man beachte, dass kleine Ag-Keime mit planaren Zwillingsdefekten auch separat hergestellt und der Reaktion zugefügt werden können, ohne dass sich die Produktmorphologie ändert.^[136] Um ein Ausfallen von Ag^+ bei pH 11 zu verhindern (d.h. die Bildung von $\text{AgOH}/\text{Ag}_2\text{O}$), wird zur Reaktionsmischung BSPP im Molverhältnis $\text{Ag}^+:\text{BSPP}$ von 1:1 gegeben. BSPP bildet Komplexe aus $[\text{Ag-BSPP}_X]^+$ ($X = 1, 2, 3$ oder 4), die Ag^+ in Lösung stabilisieren.^[120,136] Mirkin und Mitarbeiter wiesen drei Stadien für die Bildung der echten trigonalen Bipyramide nach: Nukleation von sphärischen Keimpartikeln mit Zwillingsebenendefekt, rasches Anwachsen zu kleinen Bipyramiden und dann stetiges Weiterwachsen zu größeren Bipyramiden, bis kein Ag^+ mehr in der Lösung ist. Wie auch bei den Nanoprismen^[139] reagiert das Wachstum der Bipyramiden sehr empfindlich auf den pH-Wert, der sich infolge der H^+ -Produktion durch die Citratoxidation leicht verändert. Auch die BSPP-Konzentration beeinflusst die Synthese der Bipyramiden. BSPP koordiniert an Ag^+ und vermindert somit die für die Reduktion zur Verfügung stehende Konzentration an gelöstem Ag^+ . Ein höheres $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ -Verhältnis erhöht zwar die Gesamtmenge an Ag^+ in Lösung, senkt aber die effektive wässrige Ag^+ -Konzentration und somit die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Unterschied dazu bestimmt bei der Nanoprismen-Synthese hauptsächlich die Geschwindigkeit der Oxidation der kleinen Ag-Keime die Menge des zur Verfügung stehenden gelösten Ag^+ . Um mehr Klarheit über die Chemie hinter der Bildung der Bipyramiden und ihre Beziehung zur Bildung der Nanoprismen zu gewinnen, untersuchten Mirkin und Mitarbeiter in einer sehr detaillierten Studie, welche Rollen BSPP und der pH-Wert während des plasmonischen Wachstums beider Strukturen einnehmen.^[136]

Diesen Studien zufolge ist die Geschwindigkeit der Ag^+ -Reduktion der eigentliche Hauptfaktor, der über das Wachstum von entweder Bipyramiden oder Prismen entscheidet (Abbildung 17).^[136] Bei einem $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ -Verhältnis von etwa 1 und einem pH-Wert von 10 oder 11 läuft die Ag^+ -Reduktion rasch ab, denn die Konzentration an verfügbarem Ag^+ ist hoch und das Citrat hat durch den hohen

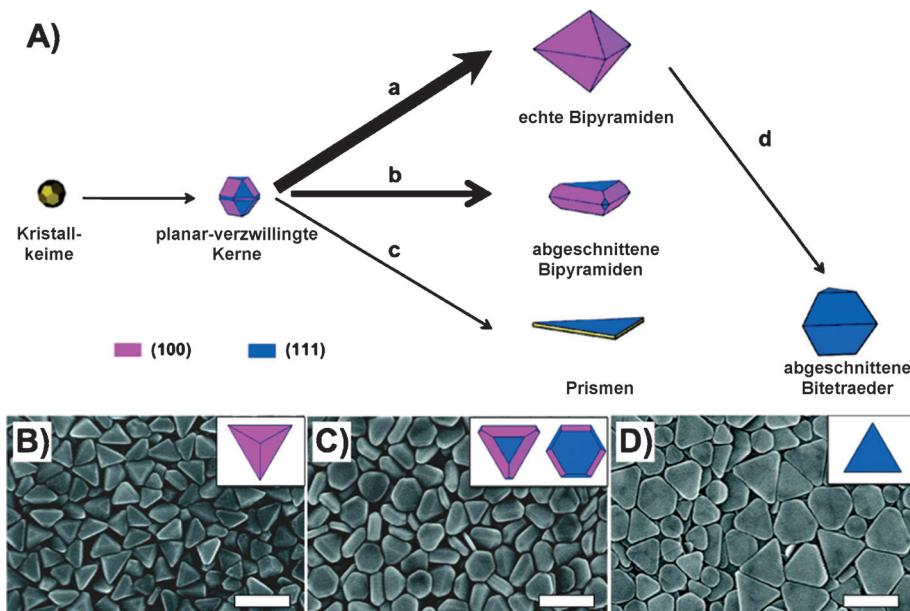


Abbildung 17. Das Wachstumsverhalten von trigonalen Ag-Bipyramiden bei verschiedenen Reaktionskinetiken. A) Schematische Darstellung des Wachstums von kleinen Ag-Keimen zu Kernen mit Zwillingsebenen und dann in die endgültige Form des Nanopartikels. Dicke Pfeile markieren höhere Geschwindigkeiten der Ag^+ -Reduktion. Ein hoher pH-Wert in der Lösung und ein $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ -Verhältnis nahe 1 erleichtern die rasche Reduktion von Ag^+ und die Herstellung von Bipyramiden: Pfad (a). Langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten durch niedrigeren pH-Wert der Lösung oder ein höheres $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ -Verhältnis führen zu trigonalen Prismen: Pfad (c). Bei mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten entstehen abgeschnittene Bipyramiden: Pfad (b). Ohne BSPP läuft die Reaktion zunächst sehr rasch ab und verlangsamt sich dann, wenn die Lösungskonzentration von Ag^+ mit der Zeit abnimmt. Ergebnis sind abgeschnittene Bitetraeder (a) zu (d). SEM-Aufnahmen von B) trigonalen Bipyramiden, C) abgeschnittenen Bipyramiden und D) trigonalen Nanoprismen, die in Reaktionen mit einem pH-Wert von 11, 9 bzw. 7 entstehen ($[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+] = 1$). Maßstab: 200 nm. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [136]. Copyright 2010 American Chemical Society.

pH-Wert eine hohe Reduktionskraft. Unter diesen Bedingungen entsteht eine monodisperse Lösung von gleichwinkeligen trigonalen Bipyramiden mit {100}-Kristallaßenflächen (Pfad (a) in Abbildung 17A sowie Abbildung 17B). Wird das Verhältnis $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ erhöht oder der pH-Wert gesenkt, führt die langsamere Ag^+ -Reduktion vermehrt zu abgeschnittenen Bipyramiden mit exponierten {100}- und {111}-Kristallaßenflächen, und bei der kleinsten Reaktionsgeschwindigkeit bilden sich trigonale Nanoprismen mit vorwiegend {111}-Außenflächen als Hauptprodukt (Pfad (c) in Abbildung 17A sowie Abbildung 17D). Die Entwicklung der Ag^+ -Konzentration über die Zeit wurde auch durch ICP-OES verfolgt. Demnach führen während der plasmonischen Synthese sowohl ein größeres $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ -Verhältnis als auch ein niedrigerer pH-Wert zu einem verlangsamten Ag^+ -Verbrauch und somit zu einem langsameren Partikelwachstum. Bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten scheidet sich demnach Ag bevorzugt auf die {111}-Kristallaßenflächen der Keime mit Zwillingsebenendefekten ab, und echte trigonale Bipyramiden mit {100}-Kristallaßenflächen entstehen. Bei langsamer Reaktion scheidet sich Ag hingegen bevorzugt auf die {100}-Kristallaßenflächen ab, sodass Partikel mit großen {111}-Kristallaßen gebildet werden. Dieses Phänomen lässt sich auch über das Seitenverhältnis beschreiben, das wir hier als Verhältnis von Kantenlänge und Höhe des Partikels definieren

(Abbildung 16A). Das Seitenverhältnis der Nanopartikel nimmt mit zunehmendem $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ -Verhältnis zu, unabhängig vom pH-Wert. Ebenso nimmt es mit abnehmendem pH-Wert zu, wenn $[\text{BSPP}]/[\text{Ag}^+]$ konstant bei 1 gehalten wird (Abbildung 17B–D). In beiden Fällen nimmt also das Seitenverhältnis mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit zu. Dieser Befund bestätigt die früheren Ergebnisse zur plasmonischen Umwandlung von Ag-Nanokugeln in Ag-Nanoprismen. Hierbei sorgte eine langsame Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die oxidativen Auflösung der kleinen Ag-Kügelchen ist, für die Bildung von stark anisotropen Nanoprismen mit {111}-Kristallaßenflächen.^[120,189]

Interessant ist dazu ein Kontrollexperiment ohne BSPP, das in einer neuen Partikelmorphologie mündete, Bitetraeder mit {111}-Kristallaßenflächen. Ohne Ag^+ -koordinierendes BSPP in der Lösung bildet sich während der Reaktion infolge der geringen Löslichkeit von AgOH bei pH 11 oder 10 ein Niederschlag aus $\text{AgOH}/\text{Ag}_2\text{O}$. Bei pH 6 oder 7 bilden sich dagegen hauptsächlich sphärische Nanopar-

tikel, denn bei niedrigem pH-Wert ist die Reduktion verlangsamt und die Ag^+ -Konzentration ohne BSPP schwer kontrollierbar.^[136] Bei pH 9 werden trigonale Bipyramiden ohne definierte Kristallaßen produziert. Bei pH 8 bilden sich abgeschnittene Bitetraeder mit {111}-Kristallaßenflächen. Die Unterscheidung zwischen Bitetraeder und trigonaler Bipyramide wurde durch Elektronenbeugungsexperimente und durch Modellvergleiche mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen in unterschiedlicher Orientierung verifiziert. Um die Ursache für das Wachstum verschiedener Partikelformen herauszufinden, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zu verschiedenen Reaktionszeiten genommen. Zu einem frühen Reaktionsstadium (30 min) besteht das Produkt aus einer Mischung von trigonalen Bipyramiden unterschiedlicher Größe. Erst mit Fortschreiten der Reaktion (120 min) bilden sich mehr abgeschnittene Bitetraeder mit definierten {111}-Kristallaßenflächen. Offensichtlich ändert sich der Wachstumspfad mit der Reaktionszeit. Ohne BSPP reagiert die Reaktion sehr empfindlich auf die Lösungskonzentration von Ag^+ . Während eines raschen Anfangswachstums infolge der ursprünglich hohen Konzentration an gelöstem Ag^+ bilden sich zunächst echte trigonale Bipyramiden. Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Geschwindigkeit der Ag^+ -Reduktion infolge der kleineren verbliebenen Ag^+ -Konzentration in der Lösung ab, und das Wachstum schaltet

auf eine bevorzugte Abscheidung auf die {100}-Kristallflächen um. Das Endprodukt (Bitetraeder) hat somit {111}-Kristalloberflächen (Pfad (a) zu (d) in Abbildung 17A). Gemeinsam mit den Analysen zu den anderen Formen bestätigen diese Ergebnisse, dass ein rasches Wachstum die Abscheidung auf die {111}-Kristallfläche fördert, langsames Wachstum die auf die {100}-Kristallfläche. Kontrollieren lässt sich die Geschwindigkeit durch das Konzentrationsverhältnis von BSPP zu Ag^+ oder durch den pH-Wert. Die größte Bedeutung dieser Studie liegt im Kenntnisgewinn, in welcher Beziehung die trigonale Bipyramide und das trigonale Prisma zueinander stehen, und in der Möglichkeit, durch die Reaktionsgeschwindigkeit die Produktform zu definieren.

6. Dekaeder, Tetraeder, Stäbchen und Würfel

Außer Prismen, Plättchen und trigonalen Bipyramiden wurden noch weitere anisotrope Formen von Ag-Nanopartikeln durch plasmonische Synthesen erzeugt, darunter Dekaeder, Tetraeder, Stäbchen und Würfel. Bemerkenswert sind diese Strukturen deshalb, weil sie anders als Prismen und Bipyramiden, die sich von Keimen mit planaren Zwillingsdefekten herleiten, häufig aus Keimen wachsen, die mehrfache Verzwilligungen aufweisen oder Einkristalle sind. Demnach lässt sich die Endform einfach aus der Kristalldefektstruktur des Keims definieren.^[33] Dekaeder wurden ursprünglich als Nebenprodukt bei der Synthese von Ag-Nanopartikeln durch kurzwellige Laseranregung (476.5 nm) beobachtet.^[140] Pietrobon und Kitaev entwickelten dann die erste photochemische Synthese von Dekaedern mit hoher Ausbeute. Hierbei wird eine Vorlösung von kleinen sphärischen Ag-Partikeln mit sichtbarem Licht hoher Intensität bestrahlt. Arginin dient als photochemischer Promoter (Abbildung 18).^[190] In geringem Umfang ist es mit dieser Me-

thode möglich, die Kantenlänge der Dekaeder durch die Wellenlänge und Intensität des Lichts gezielt zu verändern. Hohe Intensitäten und kürzere Wellenlänge führen zu kleineren Dekaedern. Die beste Möglichkeit, größere Dekaeder mit dieser Methode herzustellen, ist jedoch das Wachstum von kleinen, unter Blaulicht (380–510 nm) hergestellten Dekaeder über den Endpunkt hinaus. Hierfür wird unter Zugabe von weiterer Vorlösung erneut mit weißem Licht bestrahlt. Wie auch bei der plasmonischen Prismensynthesen wachsen die Dekaeder nur dann heran, wenn eine bestimmte Sorte von kleinen Ag-Partikeln (hier Plättchen) durch die Bestrahlung aufgelöst wird und somit Ag^+ zur Verfügung steht. Nur so bildet sich zunächst ein stabileres Keimpartikel (hier Dekaeder). Die Autoren vermuten, dass Arginin das Wachstum von Plättchen limitiert und dadurch die Umwandlung zu Dekaedern beschleunigt. Das Produkt sind hoch monodisperse, fünfach verzwillingte Dekaeder. Warum genau diese Form gebildet wird, ist noch unklar.

In einer weiteren, von Xu, Lombardi und Mitarbeitern entwickelten Präparationsmethode für Ag-Dekaeder werden kleine Ag-Keimpartikel mit LEDs der Wellenlänge 465 nm angeregt.^[191] Um eine Erhitzung durch die Einstrahlung zu vermeiden, wird die Lösung gekühlt. Bei größeren Wellenlängen (519 nm) bilden sich trigonale Nanoprismen, und ohne Kühlvorrichtung (die Temperatur steigt auf 60°C) entsteht als Endprodukt eine Mischung aus Dekaedern und Nanoprismen. Daraus folgern die Autoren, dass kurze Wellenlängen und niedrige Temperaturen entscheidend sind für die Bildung von Ag-Dekaedern. Sowohl Huang und Mitarbeiter als auch Zheng und Mitarbeiter konnten diesen Befund später bestätigen.^[192,193] Durch Beobachtung des Dekaederwachstums durch TEM wurde nachgewiesen, dass die Dekaeder aus fünfach verzwillingten Keimen wachsen. Weil Licht nachweislich in die Ag-Partikel Strukturfluktuationen bringen kann,^[194] können sich unter den genannten Bedingungen fünfach verzwillingte Keimstrukturen bilden. Möglicherweise sind mehrfach verzwillingte Keime stabiler bei diesen Bedingungen.^[191] Als Endprodukt der Synthese wurden daher hauptsächlich Dekaeder erwartet, die aus solchen Keimen wachsen. Aber die Lösung enthielt, wie die Autoren bemerkten, außerdem noch Tetraeder, Bipyramiden und Tripyramiden. Lässt man diese Strukturen nur lang genug wachsen, entstehen durch stufenweise Aggregation ebenfalls Dekaeder, denn Dekaeder werden aus fünf durch Zwillingsebenen miteinander verbundenen Tetraedereinheiten gebildet.

Auch Ag-Tetraeder wurden mit diesem plasmonischen Verfahren synthetisiert. Als strukturgebende Reagentien dienen Tartrat und Citrat (Abbildung 19).^[195] Xu und Mitarbeiter beschreiben bei dieser Synthese zwei aufeinanderfolgende Wachstumsstadien. Zuerst wachsen unter Bestrahlung mit einer Natriumlampe Tartrat-stabilisierte Ag-Keime zu sphärischen Nanopartikeln, aber auch zu Scheibchen sowie kleinen Tetraedern. Nach Zugabe von Citrat und erneuter Bestrahlung, dieses Mal für 20 h, schließt sich die zweite Wachstumsphase an. Die Zahl der sphärischen Partikel nimmt ab und Anzahl und Größe der Tetraeder nimmt zu. Das Endprodukt enthält zu 90% regelmäßige Tetraeder, dazu abgeschnittene Tetraeder und trigonale Prismen. Um die

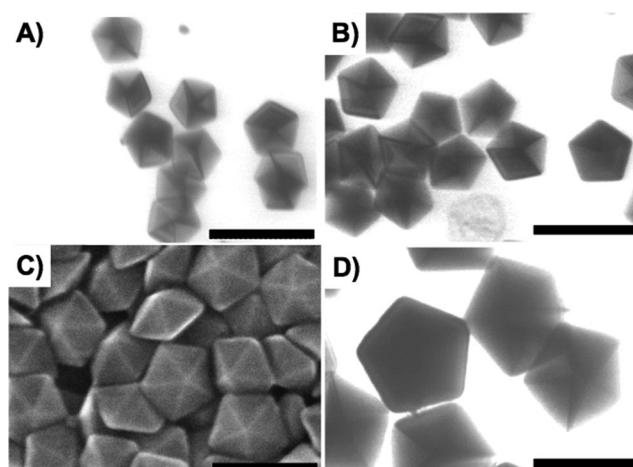


Abbildung 18. Plasmonische Synthese von Ag-Dekaedern. Bei Zugabe weiterer Lösung mit Ag-Nanopartikelvorstufen zu den entstandenen kleineren Dekaedern werden diese unter kontinuierlicher Bestrahlung zu größeren Dekaedern. TEM- und SEM-Aufnahmen von Ag-Dekaedern mit durchschnittlicher Kantenlänge von A) 46 ± 4 , B) 57 ± 4 , C) 83 ± 4 und D) 110 ± 3 nm. Maßstab: 100 nm. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [190]. Copyright 2008 American Chemical Society.

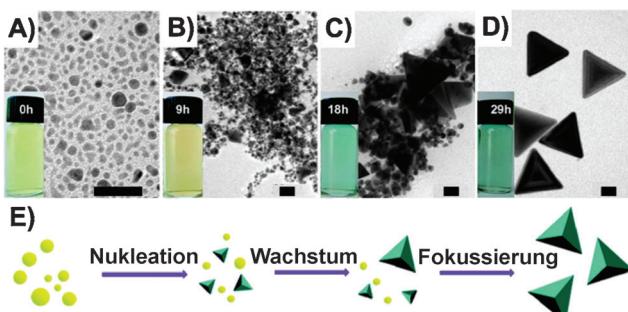


Abbildung 19. Plasmonische Synthese von Ag-Tetraedern. TEM-Aufnahmen von A) Ag-Keimpartikeln in Gegenwart von Tartrat und nach B) 9, C) 18 und D) 29 h Photoanregung. Maßstab: 50 nm. Einschübe: Fotos der Reaktionslösung zu den jeweiligen Zeitpunkten. E) Nukleation von kleinen Tetraedern, weiteres Wachstum und Größen- und Formfokussierung zu monodispersen Ag-Tetraedern. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [195]. Copyright 2008 American Chemical Society.

Rolle von Tartrat und Citrat als formgebende Reagenzien zu verstehen, wurden einige Kontrollexperimente durchgeführt. Ohne Tartrat bilden Nanoprismen das Hauptprodukt, ohne Citrat hingegen werden eine Reihe unterschiedlicher Polyeder, auch Tetraeder beobachtet. Werden Tartrat und Citrat gleichzeitig zugegeben, bildet sich eine Mischung verschiedener Polyeder. Aus diesen Beobachtungen schlossen die Autoren auf eine assistierende Rolle des Tartrats, während sich zuerst kleine Ag-Keime durch oberflächenselektive Absorption zu winzigen Tetraeder-Kernen aufbauen. Citrat dient als Photoreduktionsmittel, hilft aber auch beim Wachstum der Tetraeder. Durch selektive Bedeckung verlangsamt es auf den {111}-Kristallflächen die Ag-Abscheidung von Ag und ermöglicht somit das Wachstum zu den Endstrukturen. Sowohl die Dekaeder- als auch die Tetraedersynthese benötigen sehr langsame Reaktionsbedingungen. Dies passt zur von Mirkin und Mitarbeitern aufgestellten Theorie über das Wachstum von Prismen und trigonalen Bi-pyramiden,^[136] dass nämlich langsames Wachstum die Ag-Abscheidung auf die energiereicheren Oberflächen fördert und somit die Endprodukte {111}-Kristallflächen haben. Die Ag-Tetraeder wurden hingegen als einkristalline Nanopartikel identifiziert, was durch Elektronenbeugung bestätigt wurde.^[195] Vermutlich wachsen sie aus einkristallinen Keimen heran. Warum diese Reaktionsbedingungen bevorzugt einkristalline Produkte ergeben, ist noch unklar. Mirkin und Mitarbeiter konnten allerdings nachweisen, dass Tetraeder, die plasmonisch, aber unter anderen Bedingungen, gewachsen waren, parallel zu den Tetraeder-Kristallflächen Zwillingsdefekte enthalten können. Demnach können offensichtlich auch Strukturdefekte zur Bildung der Tetraeder beitragen (siehe Abschnitt 7).^[196]

Bei den oben beschriebenen plasmonischen Synthesen, die mit hoher Ausbeute zu Ag-Dekaedern führen, wird eine Lösung aus Ag-Keimen, die eine Mischung von Zwillingsstrukturen enthalten, mit kurzwelligem Licht bestrahlt. Unter diesen Bedingungen ist das Wachstum von fünffach verzwilligten Keimen zu den Endprodukten (Dekaedern) bevorzugt. Andere Zwillingsstrukturen werden hingegen aufgelöst und bilden somit eine Ag⁺-Quelle. Darauf hinaus berichte-

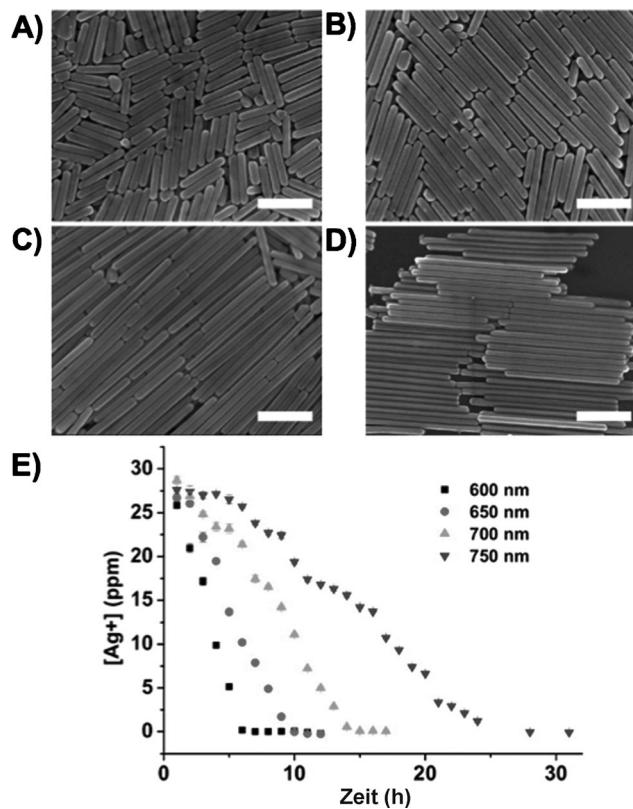


Abbildung 20. Plasmonische Synthese von fünffach verzwilligten Ag-Tetraedern. SEM-Aufnahmen von Nanostäbchen, hergestellt unter Anregungswellenlängen von A) 600 ± 20 , B) 650 ± 20 , C) 700 ± 20 und D) 750 ± 20 nm. Bei längeren Anregungswellenlängen entstehen längere Nanostäbchen mit schmalen Durchmessern (größerem Längenverhältnis). Maßstab: 400 nm. E) ICP-OES-Messung der Konzentrationsänderung von nicht umgesetztem Ag⁺ bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen. Bei längeren Anregungswellenlängen ist der Ag⁺-Verbrauch verlangsamt, und die gebildeten Nanostäbe haben ein größeres Längenverhältnis. Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [197]. Copyright 2011 American Chemical Society.

ten Mirkin und Mitarbeiter auch von der ersten plasmonischen Synthese von fünffach verzwilligten Stäbchen in hoher Ausbeute. Ausgangspunkt für die Synthese sind hauptsächlich mehrfach verzwilligte Keime. Bei größeren Wellenlängen (600–750 nm) kann man dann durch kinetische Kontrolle ein definiertes Seitenverhältnis einstellen (Abbildung 20).^[197] Mit UV-Licht (254 nm) wurden hingegen zunächst kleine, fünffach verzwilligte sphärische Ag-Partikel erzeugt, die dann als Keime für die größeren Nanostäbe dienten. Man beachte, dass die Wachstumslösung bei dieser Reaktion nur Ag⁺, Citrat und die fünffach verzwilligten plasmonischen Keime enthält, während viele andere plasmonische Reaktionen außerdem noch BSPP oder NaOH enthalten. Durch Elektronenbeugung wurde bestätigt, dass die gebildeten Stäbe ihrerseits eine fünffach verzwilligte Struktur haben. Dass auch die Keime fünffache Zwillingsstrukturen haben müssen, zeigten Kontrollexperimente, bei denen Keime verschiedener Größen und Strukturen oder gar keine Keime verwendet wurden. Alle Synthesen führten zu Ag-Partikeln von unterschiedlicher Struktur und Form. Dies bedeutet, dass nur aus

mehrfach verzwilligten Keimen uniforme Ag-Stäbchen entstehen.

Weil die Wachstumslösung AgNO_3 enthält, wird die Reaktion im Wesentlichen durch die Reduktion von Ag^+ bestimmt. Bei langen Wellenlängen können die kleinen Keime nur wenig des einfallenden Lichts absorbieren. Mit zunehmender Entfernung von λ_{ex} von der Oberflächenplasmonenresonanz wird die Reduktion von Ag^+ langsamer und stärker kinetisch kontrolliert.^[197] Unter kinetischer Kontrolle und bei langsamem Reaktionsbedingungen wird Ag^+ bevorzugt an den energiereichsten, d. h. reaktivsten Oberflächen abgeschieden. Die Nanostäbe haben ihre reaktivsten Stellen an den Spitzen, denn hier ist die Oberflächenkrümmung am stärksten und die Zwillingsdefekte liegen exponiert vor.^[119] Dieses Verhalten ist ähnlich bei der Synthese der Bipyramiden. Hier führt eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit bevorzugt zur Abscheidung von Ag auf Zwillingsdefekte und {100}-Oberflächen, sodass Strukturen mit einem hohen Seitenverhältnis heranwachsen.^[136] Wie auch bei den Bipyramiden kann man bei den Ag-Stäbchen das Seitenverhältnis systematisch durch Veränderung von λ_{ex} einstellen.^[197] Bei größeren Wellenlängen erfolgt die Abscheidung verstärkt an den Enden zu ungünstigen Stäbchenseiten, sodass ein hohes Seitenverhältnis resultiert. Mit weiterer Rotverschiebung von λ_{ex} absorbieren die Keime immer weniger Licht. Durch ICP-OES wurde die Geschwindigkeit des Ag^+ -Verbrauchs während der Reaktion bestimmt. Tatsächlich waren Reaktionen mit weiter rotverschobener λ_{ex} langsamer (Abbildung 20E).

Allerdings ist der Wellenlängenbereich, bei denen Stäbe wachsen, auf 600–750 nm limitiert. Kürzere Wellenlängen liegen zu dicht an der Oberflächenplasmonenresonanz der Keime, sodass andere Formen wie die abgeschnittene Bipyramide entstehen. Dagegen sind längere Wellenlängen zu weit von der Absorption der Keime entfernt, um ein vollständiges Wachstum zu Stäben zu ermöglichen.^[197] Allein durch Veränderung von λ_{ex} kann man also unterschiedliche Nanostrukturen herstellen, auch wenn hohe Ausbeuten in dem Fall nur für die Nanostäbe erreicht werden. Indem man also durch stärkere Rotverschiebung von λ_{ex} die Ag^+ -Reduktion verlangsamt, schlägt die Keimstruktur, auf die sich bevorzugt Ag abscheidet, von planar verzwilligt (zu Bipyramiden und Prismen) zu fünffach verzwilligt (zu Nanostäbchen) um. Andere Gruppen beschäftigten sich ebenfalls mit der Beeinflussung der Partikelform durch Veränderung von λ_{ex} . Hierfür wurden schmalbandige LEDs im Bereich 405–720 nm verwendet, um eine Vielzahl von Ag-Nanostrukturen herzustellen, wenn auch mit geringerer Ausbeute.^[198] Unter den bei den verschiedenen Wellenlängen selektiv gebildeten Strukturen waren Dekaeder ($\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$), Plättchen ($\lambda_{\text{ex}} = 627 \text{ nm}$) und Stäbchen ($\lambda_{\text{ex}} = 720 \text{ nm}$). Nach welchem Mechanismus sich diese Morphologien bilden und welche Rolle λ_{ex} dabei hat, ist allerdings noch nicht endgültig verstanden.

Einige Zeit später zeigten Mirkin und Mitarbeiter, dass die Verzwilligung der Ag-Nanostruktur und folglich auch ihre Form gezielt eingestellt werden können. Dies gelang durch Modulation der Anregungswellenlänge, ohne andere physikalische und chemische Parameter zu ändern.^[199] Eine Lösung von AgNO_3 , BSPP und Natriumcitrat wird bei pH 11

belichtet, ohne dass vorgefertigte plasmonische Keime vorhanden sind. Diese sind nicht notwendig, weil die Reduktionskraft von Citrat bei dem eingestellten pH-Wert ausreicht, um viele kleine Keimpartikel durch direkte Reduktion von Ag^+ in situ zu Kernen umzuwandeln.^[160] Die Anregungswellenlänge wird zwischen 500–400 nm eingestellt, wobei kürzere, energiereichere Wellenlängen Partikel mit mehr Zwillingsebenen ergeben. Bei 500 nm werden echte Bipyramiden mit Zwillingsebene gebildet, und bei 400 nm haben die entstandenen Partikel eine zyklische, mehrfach verzwilligte Struktur. Bei einer mittleren Wellenlänge von 450 nm bilden sich bemerkenswerterweise Würfel. Diese Würfel haben eine Zwillingsstruktur, entweder in Form von mehrfachen, parallel gegeneinander abgegrenzten Verzwilligungen oder zwei sich überschneidenden Verzwilligungen. Jede einzelne dieser voneinander abgegrenzten Strukturen enthält mehrere Zwillingsebenen und/oder Stapelfehler.^[199] Somit wurden zum ersten Mal durch plasmonische Verfahren Würfel hergestellt. Darüber hinaus sind Würfel in der Regel einkristallin, und solche, die thermisch aus Silberprismen hergestellt wurden, enthalten eine gerade Zahl von Zwillingsebenen (Abbildung 12).^[159] Die hier erzeugten verzwilligten Nano-würfel, insbesondere wenn sie zwei sich überschneidende Zwillingsebenen enthalten, sind daher überaus ungewöhnlich, denn eine solche Struktur wurde zuvor noch nicht bei Ag-Nanopartikeln beobachtet. Darüber hinaus müssen für die Synthese dieser Würfel keine vorgeformten Keime mit definierter Zwillingsstruktur vorhanden sein, wie sie prismatische Keime bei der thermischen Synthese haben.

Dass die Zwillingsstruktur durch die Wellenlänge eingestellt werden kann, beruht auf der Geschwindigkeit der Ag^+ -Reduktion, welche wiederum auf die Energieänderung der Anregungswellenlänge reagiert.^[199] Um den Verbrauch an Ag^+ in der Wachstumslösung zu messen, führten die Autoren kinetische ICP-AES-Studien durch. Sie konnten zeigen, dass kürzere Wellenlängen mit höherer Energie die Reduktionsgeschwindigkeit von Ag^+ erhöhen und somit das Partikelwachstum beschleunigen. Zudem überlappen zu Beginn des Wachstums kürzere Wellenlängen mit der LSPR der Partikelkerne, die zu diesem Zeitpunkt noch klein sind und deren Struktur fluktuierten kann. Offenbar schalten die Keime schon früh in ein schnelles Wachstumsstadium um, was die Entstehung von mehrfach verzwilligten Partikeln fördert. Ist das Wachstum dagegen langsamer und stärker kontrolliert, werden planar verzwilligte Nanopartikel selektiert, wie zuvor bei den Synthesen der Bipyramiden und trigonalen Nanoprismen beobachtet wurde.^[136, 160, 199] Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten führen dagegen zu Würfeln mit einer Zwillingsstruktur zwischen planarer mehrfacher Verzwilligung.

Aus den Synthesen von Dekaedern, Tetraedern, Stäbchen und Würfeln wird deutlich, wie nützlich plasmonische Wachstumsreaktionen für die Bildung von Ag-Nanopartikeln sind. Durch geeignete Keimstrukturen und die entsprechenden Reaktionskinetiken lassen sich sowohl die Größe als auch die Form des Partikels gezielt einstellen. Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt entweder durch Variation von λ_{ex} oder in Kombination mit chemischen Reagentien unterschiedlicher Konzentration.

7. Dimetallische Nanopartikel

Plasmonische Synthesen eignen sich hervorragend für das Aufwachsen von Ag-Schalen auf Au-Nanopartikeln als plasmonische Keime. Beide Metalle, Au und Ag, haben eine fcc-Struktur mit ähnlicher Gitterkonstante, was das epitaktische Aufwachsen von Ag auf Au erleichtert.^[200] Auch Citrat-ge schützte Au-Keime weisen, wie oben schon erwähnt, auf die Anregung mit Licht hin eine Photospannung auf.^[166] Der Mechanismus der Elektronenübertragung sollte daher grundsätzlich dem von Ag-Keimen ähneln (siehe Abschnitt 3.3). Allerdings muss zuerst die Oberflächenplasmonenresonanz von Au-Keimen angeregt werden, damit sich Ag abscheiden kann. Ohne diese Anregung kommt es zur Selbstnukleation der Ag-Nanopartikel und folglich zum Aufbau von monometallischen Ag-Nanostrukturen.^[138] Au-Keime in der plasmonischen Synthese ermöglichen nicht nur den Aufbau von komplexen dimetallischen Au-Kern-/Ag-Schale-Nanostrukturen, sondern sie können auch gleichzeitig wegen der unterschiedlichen Elektronenstreuung von Au und Ag als elektronenmikroskopische Marker dienen, um das Wachstum der Ag-Schale zu verfolgen. Verschiedene elektronenmikroskopische Techniken stehen dafür Verfügung. Ohne Elektronenmikroskopie mit Au-Markern wäre es kaum möglich, die Effekt von Änderungen der Reaktionsbedingungen auf die Produktmorphologie zu ermitteln. Verschiedene Beispiele wurden oben bereits genannt. So verwendeten Roncha und Zanchet entweder Ag- oder Au-Keime von verschiedener interner Kristallstruktur, um nachzuweisen, dass planare Zwillingsefekte entscheidend für die Bildung von trigonalen Nanoprismen sind (siehe Abschnitt 3.3).^[153] Mit entweder sphärischen oder prismatischen Au-Keimen zeigten Mirkin und Mitarbeiter, dass λ_{ex} mit der Plasmonenresonanz der Keime überlappen muss, damit sich Ag auf die Au-Partikel abscheiden kann (siehe Abschnitt 3.1 und Abbildung 4).^[138] Die große Bedeutung dieses Experiments liegt aber vor allem im Nachweis, dass sich plasmonische Reaktionen zum Aufbau von dimetallischen Nanopartikeln mit komplexer Struktur eignen. Die Synthese von dimetallischen trigonalen Au-Kern-/Ag-Schale-Prismen mit entweder sphärischem oder prismatischem Au-Kern gehörte zu den ersten Synthesen, bei denen Kern-Schale-Partikel in exakt definierter Form hergestellt wurden.

Mirkin und Mitarbeiter beschrieben auch plasmonische Synthesen von dimetallischen Ikosaedern und Nanostäben aus Au-Dekaederkeimen (Abbildung 21).^[161] Zwei Schlüsselkonzepte für die plasmonische Reaktion fanden in diese Synthese Eingang. Das erste ist die Verwendung von dekaedrischen Au-Keimen mit interner fünffach verzwilligter zyklischer Kristallstruktur. Durch epitaktisches Wachstum von Ag auf diese Au-Keime wurden dimetallische Nanopartikel mit der gleichen Zwillingssstruktur wie die der Keime gebildet. Als zweites Schlüsselkonzept wurde der pH-Wert der Wachstumslösung so moduliert, dass die Geschwindigkeit der Ag⁺-Reduktion und folglich die Produktform genau eingestellt werden konnten, ähnlich wie beim pH-kontrollierten Wachstum von echten trigonalen Bipyramiden und Nanoprismen.^[136] Für die Synthese der dimetallischen Strukturen wurden zunächst durch Polyolsynthese Au-Dekaeder mit

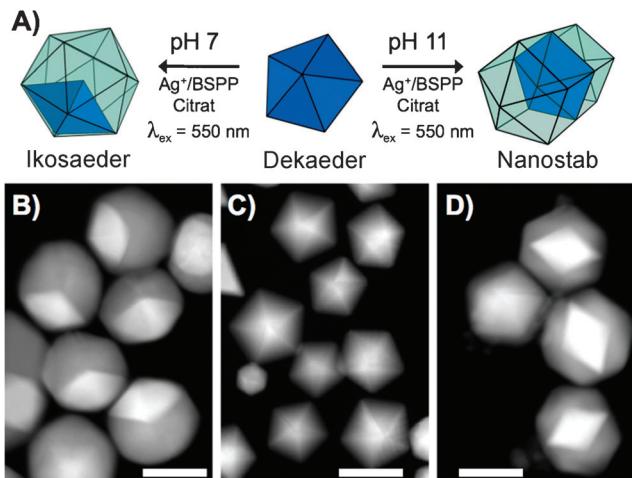


Abbildung 21. Plasmonische Synthese von dimetallischen Nanostäben und Ikosaedern. A) Wachstum von dimetallischen Ikosaedern bei pH 7 und Nanostäben bei pH 11 durch plasmonische Reduktion von Ag⁺ auf dekaedrischen Au-Keimen. STEM-Aufnahmen von B) Ikosaedern, C) dekaedrische Au-Keimen und D) Nanostäben. Flächen mit hellerem Kontrast in (B) und (D) stammen von den dekaedrischen Au-Keimen. Maßstab: 50 nm. Durch rasche Reduktion von Ag⁺ auf den Au-Dekaedern bei pH 11 entstehen Nanostäbe mit {100}-Seitenflächen. Bei langsamer Reaktion bei pH 7 entstehen Ikosaeder mit {111}-Oberflächen. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [161]. Copyright 2011 Wiley-VCH.

{111}-Kristallflächen hergestellt und diese dann in eine Wachstumslösung mit AgNO₃, Citrat und BSPP gegeben.^[161] Durch Zugabe oder eben Ausschluss von NaOH ließ sich der pH-Wert in der Reaktionslösung zwischen pH 11 und 7 einstellen. Anhand von ICP-AES wurde ein rascherer Verbrauch von Ag⁺ bei pH 11 als bei pH 7 nachgewiesen, was aufgrund der pH-Abhängigkeit der plasmonischen Ag⁺-Reduktion zu erwarten war.^[136] Bei der rascheren Reaktion bei pH 11 wurden fünffach verzwilligte Nanostäbchen mit energiereicher {100}-Kristallflächen an den Stäbchenseiten gebildet.^[161] Diese Strukturen entstehen, wenn Ag auf die {111}-Kristalloberflächen der Dekaeder absiedelt und die Wachstumsrichtung entlang der [110]-Richtung verläuft. Die langsamere Reaktion bei pH 7 ergab dann zwanzigfach verzwilligte dimetallische Ikosaeder mit ausschließlich {111}-Kristalloberflächen. Die Umwandlung der dekaedrischen in die ikosaedrische Struktur ist deshalb interessant, weil Ag⁺ asymmetrisch auf die Dekaederkeime abgeschieden wird. Diese Dekaeder-Ikosaeder-Umwandlung wurde rasterelektronenmikroskopisch (STEM) untersucht. Demnach finden während der Ag-Abscheidung auf die fünffach verzwilligten Dekaeder-Keime nacheinander Verzwilligungs- und Wachstumsereignisse zu tetraedrischen Untereinheiten statt. Ergebnis der Umwandlung ist die Bildung von fünfzehn neuen, gegeneinander abgegrenzte Zwillingssstrukturen und somit die 20-fach verzwilligte Ikosaederstruktur.

Das Wachstum dieser Ikosaeder unterdachten Mirkin und Mitarbeiter in einer weiteren Arbeit. Demnach kann sich die 20-fach verzwilligte Ikosaederstruktur auch aus sphärischen, einkristallinen Au-Nanopartikelkeimen entwickeln.^[196] Dies ist deshalb bemerkenswert, weil verzwilligte Nanostruktur-

ren allgemein nur entlang einem von zwei möglichen Wachstumspfaden wachsen können. Der erste ist die Nukleation eines verzwilligten Keims mit weiterem epitaktischem Wachstum unter Beibehaltung der Anfangsstruktur. Alternativ kann ein einkristalliner Keim während des Partikelwachstums Zwillingsdefekte entwickeln. Die wachsenden Nanopartikel wurden mit plasmonischen Au-Keimen „markiert“ und durch STEM untersucht (Abbildung 22). Gefun-

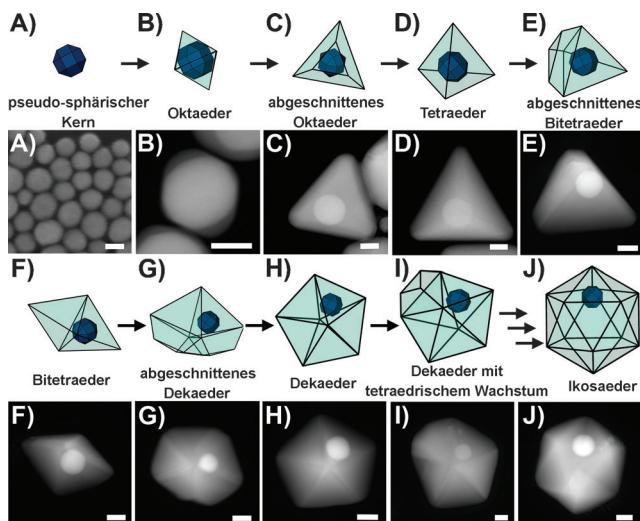


Abbildung 22. Modelle und repräsentative STEM-Aufnahmen während des Wachstums eines einzelnen kristallinen Au-Keims zu einem Ikosaeder der Zusammensetzung Au-Kern/Ag-Schale mit 20 Zwillingsebenen. A) STEM-Aufnahme von kristallinen pseudosphärischen Au-Keimen. B–J) STEM-Aufnahmen von dimetallischen Partikeln der folgenden Morphologien: B) Oktaeder, C) abgeschnittener Tetraeder, D) Tetraeder, E) abgeschnittener Bitetraeder, F) Bitetraeder, G) abgeschnittener Dekaaeder, H) Dekaaeder, I) Dekaaeder mit zusätzlichem Tetraederwachstum und J) Ikosaeder. Alle Formen wurden während derselben Reaktion beobachtet. Maßstab: 25 nm. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung aus Lit. [196]. Copyright 2012 American Association for the Advancement of Science.

den wurden dimetallische Ikosaeder mit einkristallinem Au-Kern. Dies belegt, dass die Ikosaeder durch sukzessive Verzwilligung entstehen, denn die einkristallinen Keime hatten keine Zwillingsdefekte. Als weiterer Nachweis wurde die Reaktion mit kubischen und oktaedrischen Au-Keimen durchgeführt. Ergebnis waren dimetallische Oktaeder bzw. Tetraeder. Offensichtlich, was auch anhand anderer Produktformen bei den Reaktionen beobachtet wurde, erfahren die einkristallinen Keime eine bestimmte Abfolge von Formumwandlungen (Oktaeder zu Tetraeder zu Bitetraeder zu Dekaaeder zu Ikosaeder), die auf die Entwicklung von Zwillingsdefekten mit einem anschließenden Kristallwachstum zurückgeht. Für die plasmonischen Reaktionen bedeutet dies, dass Zwillingsdefekte zu jedem Zeitpunkt der Reaktion auftreten können. Selbst einkristalline Keime können eine bestimmte Zwillingsstruktur entwickeln, die dann weiter zu Prismen, Dekaaedern oder Ikosaedern wächst, je nach Anzahl der gebildeten Zwillingsdefekte. Das Experiment hat auch gezeigt, wie anhand von plasmonischen Keimen das Wachs-

tum von Nanomaterialien beobachtet werden kann, ebenso wie etwa durch Radiomarkierung das Schicksal von molekularen Materialien nachverfolgt wird.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Plasmonische Reaktionen sind leistungsfähige Synthesemethoden, um gezielt das Wachstum und die Endform von Ag-Nanostrukturen einzustellen. Die Forschungsergebnisse der letzten zehn Jahre zeigen klar, dass plasmonische Verfahren nicht auf die Herstellung von Nanopartikeln mit trigonal-prismatischer Morphologie limitiert sind. Weitere anisotrope Ag-Nanopartikel wie Bipyramiden,^[160] Dekaaeder^[190] und Tetraeder^[195] sind mit dieser Methode mit außerordentlich hoher Ausbeute ebenfalls gezielt zugänglich. Plasmonische Reaktionen bieten nicht nur eine hervorragende Möglichkeit, definierte Strukturen herzustellen. Die Partikel sind auch hoch kristallin mit einfach zu modulierenden SPRs. Daher bietet diese Methode einen bequemen Zugang zu metallischen, vielseitig verwendbaren Nanopartikeln. In einer Reihe von Übersichtsartikeln werden die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten für diese speziell geformten Ag-Nanopartikel beschrieben, insbesondere im Bereich von SERS und SPR-Sensoren.^[19,33,35] Licht als Reaktionspartner ist eine zusätzliche einfache Modulationsmethode, über die andere Synthesen nicht verfügen. So lassen sich einzig durch die Anregungswellenlänge die architektonischen Parameter von trigonalen Prismen,^[45] Bipyramiden^[160] und Stäbchen gezielt variieren.^[197] Auch die Form der Nanopartikel kann durch die Wellenlänge moduliert werden, wie neue Arbeiten zeigen.^[140,197–199]

Daraus konnten auch Richtlinien für die Arbeitspraxis mit Ag-Nanopartikeln abgeleitet werden. Plasmonische Reaktionen beruhen auf dem gezielten Einsatz von Licht als Kontrollmedium für das Partikelwachstum. Auch bei anderen Synthesen ist die Lichtempfindlichkeit von Ag ein wichtiger Faktor. Tatsächlich gibt es Beispiele für thermische Synthesen, bei denen Ag-Bänder, Prismen und Drähte hergestellt werden und bei denen es für das Partikelwachstum entscheidend ist, dass nur geringes Raumlicht vorhanden ist.^[201–203] Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Handhabung von Ag-Partikeln ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. Werden Ag-Nanopartikel in Wasser gelöstem Sauerstoff ausgesetzt, können sie oxidativ abgeätzt und aufgelöst werden. Weil sich dies jedoch selektiv an den Eckpunkten und den energiereichen Stellen des Nanokristalls abspielt, lässt sich die Partikelform auch gezielt verändern, wenn man diese Abätzung genau kontrolliert. Zirkulare und hexagonale Ag-Plättchen wurden auf diese Weise hergestellt.^[171,173] Die Empfindlichkeit der Ag-Partikel gegenüber Licht und Sauerstoff gilt normalerweise als äußerst unvorteilhaft für Synthesen. Bei manchen plasmonischen Reaktionen nutzt man aber gerade diese Eigenschaft aus, um ein gezieltes Wachstum zu bestimmten Größen und Formen zu erreichen.^[120,121]

Am Wachstumsverhalten der Nanopartikel bei den plasmonischen Reaktionen kann man auch ablesen, welche besondere Bedeutung die Reaktionskinetik für die Herstellung

von anisotropen metallischen Nanostrukturen hat. So führt eine langsamere Ag^+ -Reduktion zur bevorzugten Abscheidung auf die {100}-Kristallflächen, und Nanoprismen entstehen. Umgekehrt sorgt dagegen eine höhere Reduktionsgeschwindigkeit zur Abscheidung auf die {111}-Kristallflächen, und Bipyramiden werden gebildet.^[136] Die Parameter, die die Metallionenreduktion beeinflussen (hier der pH-Wert der Lösung und die BSPP-Konzentration), kann man so verändern, dass man gezielt verschiedene, strukturell miteinander verwandte Formen erhalten kann. Dies gilt ebenfalls für die plasmonische Synthese von Ag-Nanostäben, wobei hier die Geschwindigkeit von der Anregungswellenlänge bestimmt wird. Sind die Anregungswellenlängen im Bezug zur SPR stärker rotverschoben, resultieren Nanostäbe mit einem höheren Seitenverhältnis.^[197] Beide Beispiele veranschaulichen, wie eine sehr langsam ablaufende Metallionenreduktion eine kinetische Wachstumskontrolle ergibt. Dann wird Ag^+ auf denjenigen Stellen der Nanostruktur reduziert, die die höchste Energie aufweisen – beim trigonalen Nanoprisma auf den Kanten, bei den Nanostäben an den Enden. Dort liegen die Zwillingsdefekte offen, und die Struktur ist stark gekrümmt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für ein langsames, kinetisch kontrolliertes Nanokristallwachstum, unabhängig von der Synthesemethode.

Ob und welche Nanopartikelform im Einzelnen synthetisiert wird, hängt außerdem davon ab, ob Keime mit der gleichen kristallographischen Struktur wie das gewünschte Produkt (z.B. einkristallin, mit planarer Verzwilligung, mit zyklischer Fünffachverzwilligung) zu einem Kern zusammenwachsen. Für die trigonal prismatiche und die bipyramidal Form sind planar verzwilligte Keime notwendig. Um fünfach verzwilligte Nanostäbe herzustellen, müssen die Keime ebenfalls eine zyklische Fünffachverzwilligung aufweisen. Ebenso wichtig sind Reaktionsbedingungen, die das Wachstum eines Keimtyps gegenüber anderen fördern. Hilfreich ist dafür ein oxidativer Auflösungsprozess, der manche Keimpartikel abätzen kann. So fördert kurzwelliges sichtbares Licht von hoher Intensität das Wachstum von fünfach verzwilligten Nanostrukturen für die Synthese von Ag-Dekaedern.^[190] Planar verzwilligte Plättchen wurden zwar auch in der Lösung beobachtet, aber diese werden während des Wachstums oxidativ aufgelöst, bis schließlich nur noch Ag-Dekaeder in der Reaktionsmischung vorhanden sind. Die meisten hoch formselektiven plasmonischen Reaktionen (z.B. von trigonalen Nanoprismen,^[45] Bipyramiden,^[160] Dekaedern^[190] und Stäben^[197]) beruhen auf einer Kombination von Keimen geeigneter Struktur und Bedingungen, die deren kontinuierliches Wachstum unterstützen.

Der Blick in die Zukunft weist plasmonische Reaktionen als hervorragendes Verfahren aus, um durch Markierung mit Partikeln eines anderen Materials das Wachstum von dimetallischen Kern/Schale-Nanostrukturen zu verfolgen. Bei plasmonisch synthetisierten Au-Kern/Ag-Schale-Strukturen konnte man den Effekt verschiedener Reaktionsbedingungen auf das Partikelwachstum erforschen, denn der Au-Kern lässt sich leicht elektronenmikroskopisch von der Ag-Schale unterscheiden. Was für den Chemiker die Radiomarkierung ist, um komplizierte Reaktionswege zu erkunden, ist hier der Kern-„Tag“, der die genaue Beobachtung des Wachstums

dieser Kerne während der Nanopartikelsynthese ermöglicht. Mit dieser Strategie wurden bei plasmonischen Reaktionen bereits die Kenntnisse über die Rollen von Anregungswellenlänge^[138] und pH-Wert^[161] vertieft und der Effekt von Verzwilligungen auf das Partikelwachstum ergründet.^[196] Um die Reaktionen mit Au-Keimen durchführen zu können, muss lediglich am Anfang die Anregungswellenlänge auf die Plasmonenresonanz der Au-Keime eingestellt werden. Dies stellt sicher, dass die Abscheidung bevorzugt auf die Au-Partikel stattfindet. Diese Beobachtungsmethode zum Wachstum der Nanopartikel lässt sich auch problemlos auf andere Synthesemethoden übertragen.

Seit der ersten Entdeckung von plasmonischen Syntheseverfahren wurde viel grundlegendes Wissen über sie hinzugewonnen. Insbesondere ist schon gut bekannt, wie eine bestimmte Partikelform gezielt hergestellt werden kann. Dennoch gibt es noch genug Raum für weitere Forschung. So ist noch nicht umfassend verstanden, wie sich die Wellenlänge auf das Partikelwachstum auswirkt. Insbesondere ist unbekannt, welchen Beitrag die Anregungswellenlänge zur Kernbildung aus einem bestimmten Keimtyp oder einer bestimmten Anzahl Keime leistet. Warum im Vergleich zu anderen Synthesemethoden (z.B. keimabhängige und Polyolsynthesen)^[33] bei der plasmonischen Reaktion nur verhältnismäßig wenige Partikelformen gebildet werden, ist ebenfalls von Interesse. Ob dies eine spezifische Eigenschaft der plasmonischen Reaktionen ist oder ob andere Wachstumswege hin zu neuen Partikelformen nur noch nicht entdeckt wurden, bleibt abzuwarten. Wenig bekannt ist letztlich auch, wie die Elektronenübertragung auf molekularer Ebene genau abläuft. Von einem besseren Verständnis der plasmonischen Reduktion von Ag^+ durch Citrat profitieren auch alle anderen plasmonischen Reaktionssysteme. Chemische Reaktionen mit Plasmonen und insbesondere die daraus folgenden Möglichkeiten, die Partikelform gezielt einzustellen, werden zukünftig, wie wir glauben, mehr gebraucht und auch mehr erforscht, denn sie sind für eine Vielzahl von chemischen Verfahren interessant. Um jedoch das volle Potential der plasmonischen Chemie auszuschöpfen, müssen die Kenntnisse darüber noch besser werden.

Wir hoffen, dass die plasmonischen Synthesen nicht nur deshalb Interesse finden werden, weil sich mit ihnen hervorragend Nanostrukturen von Edelmetallen in gewünschter Zusammensetzung, Größe und Form herstellen lassen, sondern auch, weil sie als praktisches Beispiel dienen, um die Verwendung von Plasmonen für chemische Verfahren zu demonstrieren. Das vergangene Jahrzehnt Forschung verzeichnete den Übergang von reiner phänomenologischer Beobachtung zur konkreten, wissenschaftlichen Begründung für die plasmonische Synthese von Edelmetall-Nanostrukturen. Dieser Fortschritt ist vor allem den vielen Forschern zu verdanken, die die entscheidenden physikalischen und chemischen Faktoren zur Kontrolle von Partikelwachstum und Form ermittelt haben. Inwieweit diese Arbeiten Früchte tragen, hängt von den künftigen Bemühungen ab. Die Wissenschaft wird auf jeden Fall enorm profitieren, und nicht nur, wie wir glauben, wegen der Weiterentwicklung von plasmonischen Methoden als Synthesetechnik, sondern wegen des zu erwartenden Gewinns für die gesamte plasmonische Chemie.

Danksagung

Diese Arbeit wurde unterstützt durch: AFOSR Awards FA9550-09-1-0294 und FA9550-11-1-0275; DoD/NSSEFF/NPS Awards N00244-09-1-0012 und N00244-09-1-0071; Non-equilibrium Energy Research Center (NERC) DOE Award DE-SC0000989; Nanoscale Science and Engineering Initiative NSF Award EEC-0647560; NSF MRSEC (DMR-0520513 und DMR-1121262). M.L.P. dankt für die Unterstützung durch das DoD durch das National Defense Science & Engineering Graduate (NDSEG) Fellowship Program (32 CFR 168a) und der NSF durch das Graduate Research Fellowship Program.

Eingegangen am 5. März 2013

Online veröffentlicht am 26. November 2013

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732.
- [2] T. Ming, W. Feng, Q. Tang, F. Wang, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16350.
- [3] J. Zhang, M. R. Langille, M. L. Personick, K. Zhang, S. Li, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14012.
- [4] Z.-Y. Zhou, N. Tian, J.-T. Li, I. Broadwell, S.-G. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4167.
- [5] K. Zhou, Y. Li, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 602.
- [6] A. Henglein, J. Lilie, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1059.
- [7] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690.
- [8] S. Chen, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9996.
- [9] J. F. Hicks, D. T. Miles, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13322.
- [10] C. Novo, A. M. Funston, A. K. Gooding, P. Mulvaney, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14664.
- [11] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6755.
- [12] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5312.
- [13] M. L. Personick, M. R. Langille, J. Zhang, N. Harris, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6170.
- [14] M. R. Langille, M. L. Personick, J. Zhang, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10414.
- [15] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaitik, I. I. Moiseev, *Nature* **1996**, *384*, 621.
- [16] S. Lal, S. Link, N. J. Halas, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 641.
- [17] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 3352.
- [18] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, M. L. Brongersma, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 193.
- [19] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669.
- [20] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668.
- [21] J. Jiang, K. Bosnick, M. Maillard, L. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9964.
- [22] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2060.
- [23] K. Munechika, J. M. Smith, Y. Chen, D. S. Ginger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18906.
- [24] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Gequet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 902.
- [25] E. Ringe, J. Zhang, M. R. Langille, C. A. Mirkin, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 444005.
- [26] M. G. Blaber, A.-I. Henry, J. M. Bingham, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 393.
- [27] T. A. Taton, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *Science* **2000**, *289*, 1757.
- [28] A. J. Haes, L. Chang, W. L. Klein, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2264.
- [29] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 442.
- [30] K. M. Mayer, J. H. Hafner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3828.
- [31] M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783.
- [32] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1724.
- [33] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [34] J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 646.
- [35] T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar, J. Feldmann, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1805.
- [36] T. K. Sau, A. L. Rogach, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1781.
- [37] J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1553.
- [38] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599.
- [39] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924.
- [40] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065.
- [41] Y. G. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176.
- [42] B. Nikooabkht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957.
- [43] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648.
- [44] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, *Science* **2001**, *294*, 1901.
- [45] R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2003**, *425*, 487.
- [46] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316.
- [47] L. Qin, S. Park, L. Huang, C. A. Mirkin, *Science* **2005**, *309*, 113.
- [48] A. B. Braunschweig, A. L. Schmucker, W. D. Wei, C. A. Mirkin, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *486*, 89.
- [49] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3736.
- [50] K. Murakoshi, Y. Nakato in *Metal Nanostructures Synthesized by Photoexcitation* (Hrsg.: J. A. Schwarz, C. Contescu, K. Putter), Marcel Dekker, New York, **2004**, S. 1881.
- [51] M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. C* **2009**, *10*, 33.
- [52] M. Sakamoto, T. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 1133.
- [53] Q. Chen, X. Shen, H. Gao, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *159*, 32.
- [54] K. G. Stamplecoskie, J. C. Scaiano, *Photochem. Photobiol.* **2012**, *88*, 762.
- [55] V. M. Shalaev, C. Douketis, J. T. Stuckless, M. Moskovits, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 11388.
- [56] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7729.
- [57] C. D. Lindstrom, X.-Y. Zhu, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4281.
- [58] K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, H.-J. Freund, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4301.
- [59] G. V. Hartland, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3858.
- [60] A. Nitzan, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5321.
- [61] A. Nitzan, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2205.
- [62] S. Link, M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409.
- [63] S. Link, M. A. El-Sayed, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 331.

- [64] C. Fasciani, C. J. Bueno Alejo, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 204.
- [65] C. J. Bueno Alejo, C. Fasciani, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1506.
- [66] J. C. Scaiano, J. C. Netto-Ferreira, E. Alarcon, P. Billone, C. J. Bueno Alejo, C.-O. L. Crites, M. Decan, C. Fasciani, M. Gonzalez-Bejar, G. Hallett-Tapley, M. Grenier, K. L. McGilvray, N. L. Pacioni, A. Pardoe, L. Rene-Boisneuf, R. Schwartz-Narbonne, M. J. Silvero, K. G. Stamplecoskie, T.-L. Wee, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 913.
- [67] M. S. Yavuz, Y. Cheng, J. Chen, C. M. Cobley, Q. Zhang, M. Rycenga, J. Xie, C. Kim, K. H. Song, A. G. Schwartz, L. V. Wang, Y. Xia, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 935.
- [68] P. K. Jain, W. Qian, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2426.
- [69] A. Wijaya, S. B. Schaffer, I. G. Pallares, K. Hamad-Schifferli, *ACS Nano* **2009**, *3*, 80.
- [70] M. R. Jones, J. E. Millstone, D. A. Giljohann, D. S. Seferos, K. L. Young, C. A. Mirkin, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1461.
- [71] L. Poon, W. Zandberg, D. Hsiao, Z. Erno, D. Sen, B. D. Gates, N. R. Branda, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6395.
- [72] M. Procházka, P. Mojzeš, J. Štepánek, B. Vlčková, P.-Y. Turpin, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 5103.
- [73] V. Amendola, M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3805.
- [74] T. Tsuji, T. Higuchi, M. Tsuji, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 476.
- [75] T. Tsuji, Y. Okazaki, T. Higuchi, M. Tsuji, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *183*, 297.
- [76] T. Tsuji, M. Tsuji, S. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *221*, 224.
- [77] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. R. Van Duyne, S. Zou, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 368.
- [78] V. M. Shalaev, R. Botet, R. Jullien, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 12216.
- [79] H. Cang, A. Labno, C. Lu, X. Yin, M. Liu, C. Gladden, Y. Liu, X. Zhang, *Nature* **2011**, *469*, 385.
- [80] D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1.
- [81] M. G. Albrecht, J. A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215.
- [82] S. K. Gray, *Plasmonics* **2007**, *2*, 143.
- [83] L. Brus, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1742.
- [84] H. Nabika, M. Takase, F. Nagasawa, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2470.
- [85] C. J. Chen, R. M. Osgood, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1705.
- [86] G. M. Goncher, C. A. Parsons, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4200.
- [87] R. A. Wolkow, M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5858.
- [88] C. Hubert, A. Rumyantseva, G. Lerondel, J. Grand, S. Kostcheev, L. Billot, A. Vial, R. Bachelot, P. Royer, S. Chang, S. K. Gray, G. P. Wiederrecht, G. C. Schatz, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 615.
- [89] K. G. Stamplecoskie, N. L. Pacioni, D. Larson, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9160.
- [90] C. Deeb, C. Ecoffet, R. Bachelot, J. Plain, A. Bouhelier, O. Soppera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10535.
- [91] N. L. Pacioni, M. González-Béjar, E. Alarcón, K. L. McGilvray, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6298.
- [92] D. Sarid, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1927.
- [93] Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12623.
- [94] S. Gao, K. Ueno, H. Misawa, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 251.
- [95] P. Banerjee, D. Conklin, S. Nanayakkara, T.-H. Park, M. J. Therien, D. A. Bonnell, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1019.
- [96] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205.
- [97] J. K. Sass, H. Laucht, K. L. Kliewer, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1461.
- [98] R. Kostecki, J. Augustynski, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 386.
- [99] R. Kostecki, J. Augustynski, *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 567.
- [100] A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5457.
- [101] R. Kostecki, J. Augustynski, *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 4701.
- [102] M. Fedurco, V. Shklover, J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5158.
- [103] B. Lambrecht, A. Leitner, F. R. Ausseneck, *Appl. Phys. B* **1997**, *64*, 269.
- [104] T. R. Jensen, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2394.
- [105] J. Bosbach, C. Hendrich, F. Stietz, T. Vartanyan, F. Träger, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 257404.
- [106] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* **1996**, *277*, 147.
- [107] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14852.
- [108] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2031.
- [109] S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, M. Moskovits, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5548.
- [110] Y. K. Lee, C. H. Jung, J. Park, H. Seo, G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4251.
- [111] E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5777.
- [112] Y. Tian, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2004**, 1810.
- [113] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632.
- [114] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, N. J. Halas, *Science* **2011**, *332*, 702.
- [115] F. Wang, N. A. Melosh, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5426.
- [116] A. M. Ahern, R. L. Garrell, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2813.
- [117] P. C. Andersen, M. L. Jacobson, K. L. Rowlen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2148.
- [118] S. J. Lee, B. D. Piorek, C. D. Meinhart, M. Moskovits, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1329.
- [119] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Commun.* **2001**, 617.
- [120] C. Xue, G. S. Métraux, J. E. Millstone, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8337.
- [121] X. Wu, P. L. Redmond, H. Liu, Y. Chen, M. Steigerwald, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9500.
- [122] S. Ahrlund, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, 276.
- [123] P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1965.
- [124] K. Suzuki, K. Hosokawa, M. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7518.
- [125] M.-E. Aubin-Tam, W. Hwang, K. Hamad-Schifferli, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 4095.
- [126] J. Zhong, J. Qu, F. Ye, C. Wang, L. Meng, J. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361*, 59.
- [127] M. Maillard, P. R. Huang, L. Brus, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1611.
- [128] Y. Sun, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 695.
- [129] A. Callegari, D. Tonti, M. Chergui, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1565.
- [130] V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, R. Vainsoras, L. M. Liz-Marzáñ, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 766.
- [131] M. Gutierrez, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11368.
- [132] C.-N. Lok, C.-M. Ho, R. Chen, Q.-Y. He, W.-Y. Yu, H. Sun, P. K.-H. Tam, J.-F. Chiu, C.-M. Che, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 527.
- [133] H. Murayama, N. Hashimoto, H. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *482*, 291.
- [134] A. Machulek, Jr., H. P. M. de Oliveira, M. H. Gehlen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 921.
- [135] C.-M. Ho, C.-K. Wong, S. K.-W. Yau, C.-N. Lok, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2506.
- [136] J. A. Zhang, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12502.
- [137] C. H. Munro, W. E. Smith, M. Garner, J. Clarkson, P. C. White, *Langmuir* **1995**, *11*, 3712.

- [138] C. Xue, J. E. Millstone, S. Li, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8436.
- [139] C. Xue, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2036.
- [140] X. Zheng, W. Xu, C. Corredor, S. Xu, J. An, B. Zhao, J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14962.
- [141] T. C. R. Rocha, H. Winnischhofer, E. Westphal, D. Zanchet, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2885.
- [142] E. J. Bjerneld, K. V. G. K. Murty, J. Prikulis, M. Käll, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 116.
- [143] E. J. Bjerneld, F. Svedberg, M. Käll, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 593.
- [144] H. Jia, J. Zeng, W. Song, J. An, B. Zhao, *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 281.
- [145] P. L. Redmond, X. Wu, L. Brus, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8942.
- [146] A. Paul, B. Kenens, J. Hofkens, H. Uji-i, *Langmuir* **2012**, *28*, 8920.
- [147] D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, J. M. Kelly, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2005.
- [148] B. Wiley, Y. Sun, J. Chen, H. Cang, Z.-Y. Li, X. Li, Y. Xia, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 356.
- [149] D. Cherns, *Philos. Mag.* **1974**, *30*, 549.
- [150] A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, P. P. Edwards, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **1990**, *98*, 375.
- [151] A. I. Kirkland, D. A. Jefferson, D. G. Duff, P. P. Edwards, I. Gameson, B. F. G. Johnson, D. J. Smith, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1993**, *440*, 589.
- [152] V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, M.-P. Pilani, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8717.
- [153] T. C. R. Rocha, D. Zanchet, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6989.
- [154] M. Maillard, S. Giorgio, M.-P. Pilani, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2466.
- [155] G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 412.
- [156] C. Lofton, W. Sigmund, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1197.
- [157] J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, M. José Yacamán, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3906.
- [158] G. Bögels, T. M. Pot, H. Meekes, P. Bennema, D. Bollen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1997**, *53*, 84.
- [159] M. McEachran, V. Kitaev, *Chem. Commun.* **2008**, 5737.
- [160] J. Zhang, S. Li, J. Wu, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7787.
- [161] M. R. Langille, J. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3543.
- [162] I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1745.
- [163] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, M. Sadilek, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4917.
- [164] J. Zeng, J. Tao, W. Li, J. Grant, P. Wang, Y. Zhu, Y. Xia, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 376.
- [165] P. L. Redmond, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14849.
- [166] X. Wu, E. S. Thrall, H. Liu, M. Steigerwald, L. Brus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12896.
- [167] A. L. Rogach, G. P. Shevchenko, Z. M. Afanas'eva, V. V. Sviridov, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8129.
- [168] G. S. Métraux, R. Jin, C. A. Mirkin, *Small* **2006**, *2*, 1335.
- [169] P. L. Redmond, E. C. Walter, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25158.
- [170] J. An, B. Tang, X. H. Ning, J. Zhou, S. Xu, B. Zhao, W. Xu, C. Corredor, J. R. Lombardi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18055.
- [171] B. Tang, S. Xu, J. An, B. Zhao, W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7025.
- [172] H. Jia, W. Xu, J. An, D. Li, B. Zhao, *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *64*, 956.
- [173] G. P. Lee, A. I. Minett, P. C. Innis, G. G. Wallace, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8294.
- [174] G. P. Lee, L. J. Bignell, T. C. Romeo, J. M. Razal, R. L. Shepherd, J. Chen, A. I. Minett, P. C. Innis, G. G. Wallace, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7807.
- [175] S. Chen, Z. Fan, D. L. Carroll, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10777.
- [176] B. Tang, J. An, X. Zheng, S. Xu, D. Li, J. Zhou, B. Zhao, W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18361.
- [177] J. An, B. Tang, X. Zheng, J. Zhou, F. Dong, S. Xu, Y. Wang, B. Zhao, W. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15176.
- [178] Y. Chen, C. Wang, Z. Ma, Z. Su, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 325602.
- [179] S.-H. Ciou, Y.-W. Cao, H.-C. Huang, D.-Y. Su, C.-L. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9520.
- [180] B. Tang, S. Xu, J. An, B. Zhao, W. Xu, J. R. Lombardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10286.
- [181] M.-S. Hsu, Y.-W. Cao, H.-W. Wang, Y.-S. Pan, B.-H. Lee, C.-L. Huang, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1742.
- [182] B.-H. Lee, M.-S. Hsu, Y.-C. Hsu, C.-W. Lo, C.-L. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6222.
- [183] J. Roh, J. Yi, Y. Kim, *Langmuir* **2010**, *26*, 11621.
- [184] C.-M. Tsai, M.-S. Hsu, J.-C. Chen, C.-L. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 461.
- [185] Q. Zhang, J. Ge, T. Pham, J. Goebel, Y. Hu, Z. Lu, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3516.
- [186] B. J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 765.
- [187] X. Tian, K. Chen, G. Cao, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 828.
- [188] B. M. Sergeev, G. B. Sergeev, *Colloid J.* **2010**, *72*, 145.
- [189] M. D. Bordenave, A. F. Scarpettini, M. V. Roldán, N. Pellegrini, A. V. Bragaz, *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 100.
- [190] B. Pietrobon, V. Kitaev, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5186.
- [191] X. Zheng, X. Zhao, D. Guo, B. Tang, S. Xu, B. Zhao, W. Xu, J. R. Lombardi, *Langmuir* **2009**, *25*, 3802.
- [192] H. Wang, X. Zheng, J. Chen, D. Wang, Q. Wang, T. Xue, C. Liu, Z. Jin, X. Cui, W. Zheng, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24268.
- [193] Y.-C. Lee, S.-J. Chen, C.-L. Huang, *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, *57*, 325.
- [194] M. José Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. Gardea-Torresdey, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 1091.
- [195] J. Zhou, J. An, B. Tang, S. Xu, Y. Cao, B. Zhao, W. Xu, J. Chang, J. R. Lombardi, *Langmuir* **2008**, *24*, 10407.
- [196] M. R. Langille, J. Zhang, M. L. Personick, S. Li, C. A. Mirkin, *Science* **2012**, *337*, 954.
- [197] J. Zhang, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2495.
- [198] K. G. Stamplecoskie, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1825.
- [199] M. L. Personick, M. R. Langille, J. Zhang, J. Wu, S. Li, C. A. Mirkin, *Small* **2013**, *9*, 1947.
- [200] F.-R. Fan, D.-Y. Liu, Y.-F. Wu, S. Duan, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6949.
- [201] Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 675.
- [202] Y.-C. Hsu, Y.-M. Chen, W.-L. Lin, Y.-F. Lan, Y.-N. Chan, J.-J. Lin, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *352*, 81.
- [203] H. Lin, T. Ohta, A. Paul, J. A. Hutchison, K. Demid, O. Lebedev, G. Van Tendeloo, J. Hofkens, H. Uji-i, *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *221*, 220.