

■ Oberflächliche Farbenpracht

Prächtige Kirchenfenster erfreuen mit ihrem intensiven Farbenspiel, das sie den besonderen Eigenschaften winziger Metall-Partikel (Nanocluster) im Glas verdanken.

Schon römische und mittelalterliche Glasmacher wussten um die optischen Eigenschaften des Goldes, das als Festkörper gelblich schimmert und in geringen Mengen transparentes Glas purpur-rot erstrahlen lässt. Während sich die alten Glaskünstler bei der Herstellung des kostbaren Goldrubinglases auf überlieferte Erfahrungswerte verließen, weiß man heute, dass schon ein Goldgehalt von etwa 0,01 Gewichtsprozent eine intensive Rotfärbung hervorruft.

Dazu werden der auf etwa 1500 °C erhitzten Glasschmelze Spuren von Goldsalzen beige-mengt. Nach dem Abkühlen ist das Glas allerdings noch farblos. Erst das nochmalige Tempern auf etwa 600 °C färbt das Glas rot. Untersuchungen zeigen, dass das Gold im ungefärbten Glas in Form einwertiger Ionen vorliegt, die mit zwei Sauerstoffatomen der Glasmatrix Bindungen eingehen. Durch die anschließende Erwärmung werden die Ionen zu Atomen reduziert, die in der Glasmatrix diffundieren und Metall-Cluster bilden, die einige Nanometer groß sein können.

Entscheidend für diese im Fachjargon als Anlauffärbung bezeichnete Methode sind also die in der dielektrischen Glasumgebung statistisch verteilten Metall-Nanocluster, die mit dem einfallenden Licht in einer besonders effektvollen Art in Wechselwirkung treten. Je nach der Größe der Nanopartikel kann der Farbton bei Zugabe von z. B. Gold von zartrosa über rot bis hin zu violett variieren (Abb. 1). Silber und Kupfer bilden ebenfalls Nano-Partikel in Glas und führen zu einem gelb-bräunlichen bzw. blauen Farbton. Verantwortlich für die Färbung ist die Anregung von so genannten Oberflächen-Plasmonen.

Vom Volumen zur Oberfläche

Metalle zeichnen sich durch zahlreiche quasi-freie Leitungselektronen aus, die unter dem Einfluss



Eines der farbenprächtigen Fenster der St. Nicolai-Kirche in Kalkar. Bei seinen Entwürfen ließ sich der Künstler Karl-Martin-Hartmann von physikalischen Motiven inspirieren.¹⁾

von elektromagnetischer Strahlung oder durch Stöße gegenüber den Ionenrümpfen ausgelenkt werden können. Die Coulomb-Wechselwirkung führt dann zu einer rücktreibenden Kraft mit dem Ergebnis, dass die Elektronen eine kollektive periodische Bewegung ausführen. Die Eigenmoden dieser Oszillationen heißen Plasmonen und können sowohl im Volumen als auch lokalisiert an Oberflächen auftreten. Die Volumen-Plasmonen in Metallen lassen sich durch energiereiche Elektronenstöße bzw. Ultraviolettstrahlung anregen. Die

an den Oberflächen von ausgedehnten Festkörpern auftretenden gleichnamigen Plasmonen breiten sich als kollektive Schwingung entlang der Grenzfläche Festkörper-Dielektrikum aus. Da an der Oberfläche Bindungspartner fehlen, ist ihre Anregungsenergie in der Regel um einen Faktor $\sqrt{2}$ kleiner als die der Volumen-Plasmonen.

Im Nano-Partikel dominieren aufgrund der speziellen Geometrie und begrenzten Dimension die Oberflächen- und nicht die Volumeneigenschaften. Dieses Verhalten lässt sich mit der Anordnung der Atome im Partikel erklären: Bei einem Goldcluster mit 55 Atomen ordnen sich 12 Atome in der ersten Schale und die übrigen 42 in der zweiten und äußeren Schale an. In Gold führt dies zu einer deutlichen Rotverschiebung der Resonanz aus dem ultravioletten in den sichtbaren Spektralbereich bei etwa 530 nm (dies entspricht ca. 2,2 eV). Bei diesen Wellenlängen ist die Eindringtiefe der elektromagnetischen Wellen vergleichbar mit der Partikelgröße.

Farbe je nach Größe

Betrachtet man keine ausgedehnte Oberfläche, sondern ein kugelförmiges Partikel, so hängt die Lage der Resonanz – und damit die Farbe des Glases – auch von dessen Größe ab. Sind die Partikel nur wenige Nanometer groß, so reicht die Zahl der freibeweglichen Leitungselektronen nicht aus, um eine kollektive Schwingung anzuregen. Mit zunehmender Größe dagegen erhöht sich die Anzahl der Leitungselektronen und die Plasmonen-Resonanz verschiebt sich in den langwelligen Teil des Spektrums. So liegt die Resonanz für 50 nm große Goldpartikel bei etwa 520 nm, für dreimal größere Teilchen hingegen bei 580 nm.

Fällt nun z. B. beim Kirchenfenster Tageslicht auf die Nano-Partikel, so absorbieren diese – unabhängig vom Einfallswinkel des Lichtes

1) vgl. Physik Journal, Dezember 2004, S.36

– bei dieser Wellenlänge. Bei Goldpartikeln, die z. B. grünes Licht um 530 nm absorbieren, entsteht aus den Wellenlängen des transmittierten Lichtes gemäß den Prinzipien der subtraktiven Farb Mischung der Farbeindruck, der das Glas in der Komplementärfarbe rot schimmern lässt. Wird bei größeren Clustern dagegen gelbes Licht um 580 nm absorbiert, so leuchtet das Glas in der Komplementärfarbe violett.

Eine Frage der Beleuchtung

Interessanterweise hängt der Farbeindruck des Glasobjektes davon ab, ob es in Transmission oder Reflexion betrachtet wird. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist der aus dem 4. Jahrhundert stammende Lycurgus-Kelch, der sich je nach Beleuchtung als höchst wandlungsfähig erweist (Abb. 2).

Die grüne Farbe bei Betrachtung in Reflexion lässt sich damit erklären, dass durch die Anregung des Partikel-Plasmons – in Analogie zum Hertzchen Dipol – die Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage beschleunigt werden und Energie in Form einer elektromagnetischen Welle abstrahlen. Analog zu den Aerosolen in der Atmosphäre, die blaues Licht stärker als rotes Licht brechen und für das Himmelsblau verantwortlich sind, streut das Partikel-Plasmon grünes Licht stärker. Aus diesem Grund erscheint dem Betrachter der Becher in dieser Farbe.

Aber auch die Art der dielektrischen Umgebung, der Abstand der Nanopartikel untereinander und ihre Form modifizieren die



Abb. 2 Der „Lycurgus-Kelch“ aus dem 4. Jahrhundert erscheint im reflektierten Licht grün. Wird er jedoch von innen beleuchtet, dann erstrahlt er in einem satten Rot.

Lage der Plasmonen-Resonanz. Dies ist sehr deutlich bei einem stabförmigen Nanoteilchen zu beobachten: Schwingen die Elektronen in Längsrichtung, so ist die Absorption gegenüber der Schwingung in der kürzeren Querrichtung rotverschoben. Bei Gold kann diese zweite Resonanz in Abhängigkeit von der Länge bei über 800 nm liegen. Diese Plasmonen-Anregung hängt von der Orientierung des elektrischen Feldvektors ab und wird – sind die Partikel einheitlich ausgerichtet – z. B. in Polarisationsfiltern ausgenutzt.

Goldpartikel als Molekül-Marker

Gold-Nanopartikel werden auch in der Biomedizin eingesetzt. Hier dienen sie als Marker zum Nachweis von Molekülen. Unter Weißlicht lässt sich damit nicht nur der Ort, sondern auch der Transportweg der Proteine in Zellen ver-



British Museum

folgen. Anders als organische Farbstoffe bleichen die Metallpartikel unter Bestrahlung nicht aus und sind chemisch relativ träge.

Im Schwangerschaftstest sind die Goldteilchen an Antikörper, die mit dem Schwangerschaftshormon hCG reagieren, gekoppelt. Ist das Hormon im Urin vorhanden, so kommt es zu einer Antigen-Antikörper-Reaktion. Von Kapillarkräften getrieben, werden diese markierten, mobilen Komplexe über eine Membran geschoben, auf der in einem engen Bereich, dem eigentlichen Teststreifen, immobilisierte Antikörper konzentriert sind. Nur der diffundierende Antigen-Antikörper-Gold-Komplex dockt an diese an, und aufgrund der dadurch bedingten Anhäufung von Gold-Markern färbt sich der Teststreifen an dieser Stelle rot. Ist kein Schwangerschaftshormon im Urin vorhanden, so können die mobilen Antikörper nicht von den immobilien gebunden werden und diffundieren über die schmale Testlinie hinweg, ohne eine Rotfärbung zu hinterlassen.

Gold-Nanopartikel können also mehr als nur Kirchenfenster bunt machen. Doch dort entfalten sie ihre Wirkung sicherlich am schönsten.

Katja Bammel

Dr. Katja Bammel,
science & more
redaktionsbüro,
kb@science-and-
more.de



Abb. 1 Je nach der Größe der sphärischen Gold-Cluster im Lösungsmittel variiert der Farbeindruck.