

Optische und strukturelle Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln

**Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte
Dissertation**

**vorgelegt von
Diplom-Physiker Christian Dahmen
aus Mönchengladbach**

**Berichter: Universitätsprofessor Dr. Gero von Plessen
Universitätsprofessor Dr. Matthias Wuttig**

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 2006

**Diese Dissertation ist auf den Internetseiten
der Hochschulbibliothek online verfügbar.**

Veröffentlichungen in Zusammenhang mit dieser Dissertation:

Calculation of radiation damping of plasmons in prolate gold nanoparticles

C. Dahmen, S. Becker und G. von Plessen,
in Vorbereitung.

Photochromic silver nanoparticles in titania

C. Dahmen, A. N. Sprafke, F. Hallermann, M. Wuttig und G. von Plessen,
zur Veröffentlichung eingereicht.

Radiation damping in metal nanoparticle pairs

C. Dahmen, B. Schmidt und G. von Plessen,
zur Veröffentlichung eingereicht.

Diffraction of obliquely incident light through nanoholes in metal films

M. Reismann, C. Dahmen und G. von Plessen,
Applied Physics B, DOI: 10.1007/s00340-006-2325-8 (2006).

Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water

V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer und A. Plech,
Journal of Chemical Physics **124**, 184702 (2006).

Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation

C. Dahmen, A. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig und G. von Plessen,
Applied Physics Letters **88**, 011923 (2006).

Light-induced structural phase behaviour of metal nanoparticle materials

A. Plech, V. Kotaidis, M. Wulff, C. Dahmen und G. von Plessen
Journal of Physics: Conference Series **21**, 50-55 (2005).

Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition

J. Okumu, C. Dahmen, A. N. Sprafke, M. Luysberg, G. von Plessen und M. Wuttig
Journal of Applied Physics **97**, 94304 (2005).

Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering

A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, C. Dahmen und G. von Plessen
Physical Review B **70**, 195423 (2004) und Virtual Journal of Ultrafast Science **3** (2004).

Optical properties of planar metallo-dielectric photonic crystals

S. Linden, A. Christ, K. Schubert, D. Nau, K. Mellert, J. Kuhl, H. Giessen, F. Schindler, A. W. Holleitner, J. Stehr, J. Crewett, T. Klar, U. Scherf, J. Feldmann, C. Dahmen und G. von Plessen in Photonic Crystals, Hrsg. Ralf Wehrspohn, Kurt Busch, Helmut Föll und Stefan Lölkes (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).

Beiträge zu Konferenzen und Workshops:

Photochromic silver nanoparticles in titania

G. von Plessen, C. Dahmen, A. N. Sprafke, M. Wuttig

2006 International Conference On Nanoscience and Nanotechnology, Brisbane, Australien, Juli 2006

Calculation of radiation damping of plasmons in prolate gold nanoparticles

C. Dahmen, S. Becker und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, März 2006

Radiation damping of plasmons in metal nanoparticle pairs

C. Dahmen, B. Schmidt und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, März 2006

Optical and structural changes of embedded silver nanoparticles during photochromic transformation

C. Dahmen, A. N. Sprafke, H. Dieker, F. Hallermann, M. Wuttig und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, März 2006

Radiation Damping in Metal Nanoparticle Pairs

C. Dahmen und G. von Plessen

Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, November 2005

Optical and Structural Properties of Photochromic Silver Nanoparticles

A. N. Sprafke, C. Dahmen, M. Luysberg, H. Dieker, M. Wuttig und G. von Plessen

Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, November 2005

Spatially confined energy deposition using laser excited metal nanoparticles

C. Dahmen und G. von Plessen

Graduiertenkolleg 1035 („Biointerface“) workshop, Aachen, Juli 2005

Metal Nanoparticles as Actuators for Biomolecular Reactions

J. Bretschneider, C. Dahmen, M. Reismann, G. von Plessen und U. Simon

Advanced (nano)materials for biofunctional surfaces, Liège, Belgien, Juni 2005

Light-induced structural phase diagram of metal nanoparticle sols

A. Plech, V. Kotaidis, M. Wulff, C. Dahmen und G. von Plessen

2nd Int. Conference on Photo-Induced Phase Transitions, Rennes, Frankreich, Mai 2005

Photochrome Silbernanopartikel in TiO₂

A. N. Sprafke, C. Dahmen, G. von Plessen, M. Wuttig, J. Okumu und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, März 2005

Optische Eigenschaften von Goldnanopartikelpaaren

C. Dahmen, B. Schmidt und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, März 2005

Lichtstreuung an einzelnen Nanolöchern in Metallfilmen

M. Reismann, C. Dahmen und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, März 2005

Optische Eigenschaften kleiner Aggregate aus Goldnanopartikeln

B. Schmidt, K. Schätzler, C. Dahmen und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, März 2004

Einfluss der Brechzahl des dielektrischen Substrats auf die optischen Eigenschaften einzelner Goldnanopartikel

K. Schätzler, B. Schmidt, C. Dahmen und G. von Plessen

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, März 2004

Abstract

Noble-metal nanoparticles exhibit rich optical behavior, such as resonant light scattering and absorption and non-linear signal enhancement. This makes them attractive for a multitude of physical, chemical, and biophysical applications. For instance, recent biomedical experiments demonstrate the suitability of noble-metal nanoparticles for selective photothermal apoptosis by heat transport by laser irradiation. The applications of nanoparticles largely exploit that plasmons, *i. e.* collective oscillations of the conduction electrons, can be optically excited in these nanoparticles. In optical spectroscopy, these are seen as pronounced resonances.

In the first part of this work, model calculations are employed to elucidate how radiation damping in noble-metal nanoparticles, *i. e.* the transformation of plasmons into photons, depends on particle size, particle shape, and on electromagnetic coupling between individual particles. Exact electrodynamic calculations are carried out for individual spheroidal particles and for pairs of spherical particles. These calculations for spheroidal particles demonstrate for the first time that radiative plasmon decay is determined by both the particle volume and the particle shape. Model calculations for pairs of large spherical particles reveal that the electromagnetic fields radiated by the particles mediate electromagnetic coupling at interparticle distances in the micrometer range. This coupling can lead to immense modulations of the plasmonic linewidth. The question whether this coupling is sufficiently strong to mediate extended, propagating, plasmon modes in nanoparticle arrays is addressed next. Detailed analysis reveals that this is not the case; instead, for the particle spacings regarded here, a non-resonant, purely diffractive coupling is observed, which is identified by steplike signatures in reflection spectra of the particle arrays.

In the second part of this work, structural and optical properties of noble-metal nanoparticles are examined. It is shown that laser-irradiation of silver nanoparticles embedded in titania induces structural and optical changes in the nanoparticles. Consequently, the sample color changes to that of the illuminating light. Optical spectroscopy and x-ray diffractometry show that the amount of metallic, crystalline, silver is reduced in the particles under irradiation. Based on these experimental findings a model of this recently discovered photochromic effect is presented.

In another project, the cooling dynamics of laser-excited gold nanoparticles are investigated by solving the heat transfer equation. These theoretical results are compared to time-resolved x-ray scattering experiments. The thermal conductivity of the nanometer-sized interface between the particle and the surrounding water phase is determined by combining theory and experiment. Furthermore, the threshold temperature for the nucleation of nanoscale water vapor bubbles on a picosecond timescale is determined.

Kurzfassung

Edelmetallnanopartikel weisen vielfältige optische Eigenschaften, wie resonant überhöhte Lichtstreuung und -absorption sowie nichtlineare Signalverstärkung auf, die sie für eine Vielzahl physikalischer, chemischer und biophysikalischer Anwendungen interessant machen. So lässt sich durch Laserbestrahlung von Edelmetallnanopartikeln gezielt Wärme in der lokalen Umgebung der Partikel deponieren, was z. B. zur selektiven photothermischen Zellschädigung in medizinischen Anwendungen vorgeschlagen wurde. Größtenteils nutzen diese Anwendungen aus, dass in Edelmetallnanopartikeln optisch Plasmonen, Kollektivoszillationen der Leitungselektronen, angeregt werden können, die zum Auftreten ausgeprägter Resonanzen in den optischen Spektren führen. Im ersten Teil dieser Arbeit wird anhand von Modellrechnungen untersucht, wie die Strahlungsdämpfung, die Transformation von Plasmonen in Photonen, in Edelmetallnanopartikeln von Partikelform, -größe und elektromagnetischer Kopplung zwischen den Partikeln beeinflusst wird. Dazu werden exakte elektrodynamische Rechnungen für einzelne sphäroidale Partikel und für Paare sphärischer Nanopartikel durchgeführt. Für sphäroidale Partikel wird erstmals anhand exakter elektrodynamischer Rechnungen gezeigt, dass der strahlende Plasmonenzerfall sowohl vom Volumen als auch der Form des Partikels beeinflusst wird. Modellrechnungen zu Paaren großer sphärischer Nanopartikel zeigen, dass die abgestrahlten Felder eine elektromagnetische Kopplung über Distanzen bis in den Mikrometerbereich vermitteln, die zu erheblichen Modulationen der plasmonischen Linienbreite führen kann. Es wird der Frage nachgegangen, ob diese Kopplung über das Fernfeld stark genug ist, dass sich in gitterförmigen Anordnungen aus Edelmetallnanopartikeln ausgedehnte, propagierende Plasmonenmoden ausbilden können. Dabei zeigt sich, dass dies nicht der Fall ist. Stattdessen tritt eine nicht-resonante, rein diffraktive Kopplung ein, die zu stufenartigen Erscheinungen in den Reflexionsspektren dieser Partikelgitter führt.

Im zweiten Teil, in dem strukturelle und optische Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln im Vordergrund stehen, wird gezeigt, dass sich in mittels Magnetron-Sputterdeposition hergestellten, in Titanoxid eingebetteten Silbernanopartikeln durch Bestrahlung mit Laserlicht optische und strukturelle Veränderungen hervorrufen lassen, die dazu führen, dass die Proben die Farbe des eingestrahlt Lichtes annehmen. Es wird mittels optischer Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie nachgewiesen, dass während dieser *photochromen* Umwandlung eine Verkleinerung des metallischen, neutralen Silberanteils der bestrahlten Nanopartikel stattfindet. Auf Grundlage dieser experimentellen Ergebnisse wird ein Modell des vor kurzem erst entdeckten Mehrfarbenphotochromismus in eingebetteten Silbernanopartikeln vorgestellt.

In einem weiteren Teilprojekt wird durch Lösen der Wärmeleitungsgleichung die Auskühlendynamik laserangeregter Goldnanopartikel untersucht und mit Ergebnissen aus zeitaufgelösten Röntgenstreuexperimenten verglichen. Dadurch lässt sich die thermische Leitfähigkeit der Goldnanopartikel-Wasser-Grenzfläche bestimmen. Desweiteren wird die Temperaturschwelle für die Nukleation nanoskaliger Wasserdampfblasen auf der Pikosekundenskala ermittelt.

Für meine Mutter

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Klassische Elektrodynamik in Materie	5
2.2	Die optischen Konstanten von Metallen	7
2.3	Optische Anregungen an Metallfilmen	10
2.4	Edelmetallnanopartikel und ihre optischen Eigenschaften	14
2.4.1	Optische Anregungen von Edelmetallnanopartikeln	14
2.4.2	Herstellung von Edelmetallnanopartikeln	24
2.5	Aufheizung und Auskühlung von Edelmetallnanopartikeln	30
2.5.1	Überblick über die dynamischen Prozesse	31
2.5.2	Wärmetransfer in die Umgebung	33
2.5.3	Phasenübergang in der Umgebung, Überhitzung	35
3	Theoretische Methoden	37
3.1	Optische Eigenschaften von sphäroidalen Edelmetallnanopartikeln	37
3.2	Optische Eigenschaften von Paaren sphärischer Nanopartikel	42
3.2.1	Lokale generalisierte Mie-Theorie	43
3.2.2	Nicht-lokale Erweiterung der generalisierten Mie-Theorie	47
3.3	Wärmetransfer in laserangeregten sphärischen Nanopartikeln	48
3.3.1	Lösung der Wärmeleitungsgleichung – Pulsanregung	49
3.3.2	Lösung der Wärmeleitungsgleichung – Dauerstrichanregung	54
4	Strahlende Effekte in sphäroidalen Edelmetallnanopartikeln	57
5	Strahlende Effekte in Paaren sphärischer Edelmetallnanopartikel	66
5.1	Modulationen von Linienbreite und Plasmonenenergie	68
5.2	Strahlungsdämpfung in nahfeldgekoppelten Partikeln	76

6	Strahlende Effekte in periodischen Anordnungen von Edelmetallnanopartikeln	80
6.1	Präparation und optische Charakterisierung	80
6.2	Kopplungsmechanismus in Partikelgittern	83
7	Photochrome Silbernanopartikel in Titanoxid	91
7.1	Spektrales Lochbrennen in Ag-TiO ₂ -Nanokompositsystemen	91
7.1.1	Spektrales Lochbrennen phänomenologisch	92
7.1.2	Modell des spektralen Lochbrennens	94
7.1.3	Zusammenfassung	96
7.2	Optische und strukturelle Veränderungen der Silbernanopartikel	97
7.2.1	Eingebettete Partikel mit geringerer inhomogener Verbreiterung	97
7.2.2	Veränderung der Plasmonlinie zur Formation spektraler Löcher	99
7.2.3	Strukturelle Veränderungen bei photochromer Transformation	100
7.2.4	Interpretation der spektralen Verschiebung der Plasmonlinie	104
7.3	Zusammenfassung	105
8	Auskühldynamik laserangeregter Partikel und ihrer Umgebung	107
8.1	Strukturelle Dynamik pulsangeregter Partikel und ihrer Umgebung	107
8.1.1	Beschreibung der Grundzüge des Experimentes	107
8.1.2	Bestimmung der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit	108
8.1.3	Abhängigkeit der Auskühlzeit von der Partikelgröße	110
8.1.4	Strukturelle Dynamik der umgebenden Wasserphase	112
8.1.5	Zusammenfassung	117
8.2	Auskühlung unter Dauerstrichbestrahlung	120
9	Zusammenfassung und Ausblick	125
	Danksagung	127
	Literaturverzeichnis	129

Abbildungsverzeichnis

2.1	Dielektrizitätsfunktionen von Gold und von Silber	8
2.2	Prinzipskizze zur Anregung eines SPPs an einer Metalloberfläche	11
2.3	Prismenkopplung zur Anregung von SPPs an einem Metallfilm	13
2.4	Gitterkopplung zur Anregung von SPPs an einem Metallfilm	13
2.5	Glasgefäß mit eingearbeiteten Goldnanopartikeln	14
2.6	Vergleich optischer Spektren von Goldnanopartikeln und dünnem Metallfilm	15
2.7	Prinzipskizze der Verschiebung der Leitungselektronen in einem Metallnanopartikel	15
2.8	Aufspaltung der Plasmonenmode in Sphäroidalen und Paaren	18
2.9	Röntgendiffraktogramme von Ag-TiO ₂ -Nanokompositsystemen in unterschiedlichen Präparationsstadien	27
2.10	Optische Extinktionsspektren einer Ag-TiO ₂ -Probe vor und nach thermischer Behandlung	29
2.11	Elektronenmikroskop-Aufnahmen in Titanoxid eingebetteter Silbernanopartikel	29
3.1	Sphäroidales Koordinatensystem	38
4.1	Vergleich zwischen Sphäroidalspektren aus quasistatischer Näherung und elektrodynamischer Theorie	58
4.2	Verhältnis von strahlender zu nichtstrahlender Linienbreite	60
4.3	Strahlende Linienbreite als Funktion von Partikelvolumen und Achsenverhältnis	62
4.4	Strahlende Linienbreite aufgetragen gegen Volumen und dritte Potenz der Resonanzenergie	65
5.1	Berechnete Streulichtspektren von Paaren	67

5.2	Modulationen von Plasmonenenergie und Linienbreite in Partikelpaaren	69
5.3	Gekoppelte Dipoloszillatoren – Modulationen der Linienbreite	72
5.4	Vergleich der Linienbreitenoszillationen in Partikelpaaren mit Modell gekoppelter Dipoloszillatoren	73
5.5	Gekoppelte Dipoloszillatoren – Modulationen der Resonanzenergie	75
5.6	Linienbreite der gekoppelten Plasmonenresonanz aufgetragen gegen Plasmonenenergie	77
6.1	Einzelne Nanoscheibchen und Gitter aus Nanoscheibchen	81
6.2	Minima in Reflexionsspektren an Goldpartikel- und Silberpartikelgittern	82
6.3	Modellsystem für die SPP-Anregung mittels Prismenkopplung	86
6.4	Modellrechnungen zur optischen SPP-Anregung	87
6.5	Vergleich der experimentell beobachteten Reflexionsminima mit der Dispersion der Rayleigh-Anomalie	90
7.1	Mehrfarbenphotochromismus in Ag-TiO ₂ -Nanokompositsystemen	93
7.2	Abhängigkeit der spektralen Lochtiefe von der Bestrahlungsintensität	93
7.3	Schema plasmonassistierter Elektronenemission aus Silberpartikeln und Elektroneinfang durch adsorbierte Sauerstoffmoleküle	96
7.4	Ag-TiO ₂ -Nanokompositsysteme mit reduzierter inhomogener Verbreiterung	98
7.5	Extinktionsspektren von Ag-TiO ₂ -Nanokompositsystemen mit schmaler Plasmonenlinie für unterschiedliche Bestrahlungszeiten	100
7.6	Röntgendiffraktogramme nach kumulativer Bestrahlung	101
7.7	Schemazeichnung zur Bildung einer positiv geladenen Oberflächenschicht in photochromen Silbernanopartikeln	103
8.1	Ermittlung der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit	109
8.2	Partikelgrößenabhängigkeit der Auskühlzeit	112
8.3	Temperaturprofil in der Umgebung eines 39 nm-Partikels	114
8.4	Bestimmung des Schwellflusses für Wasserdampfblasenbildung	115
8.5	Nukleationstemperatur für Wasserdampfblasen	118
8.6	Absorptionsquerschnitt sphärischer Goldnanopartikel in Wasser	121
8.7	Temperaturverhältnisse bei Dauerstrichbestrahlung von Goldnanopartikeln als Funktion der Partikelgröße	123
8.8	Zeitliche und räumliche Temperaturverläufe unter Dauerstrichbestrahlung	124

1 Einleitung

Bereits seit der Antike faszinieren edelmetallhaltige Gläser aufgrund ihrer intensiven Farben und werden bei der Gestaltung von Kirchenfenstern und Trinkgefäßen verwendet. Quantitative Erklärungsversuche für diese Farberscheinungen wurden seit Mitte des 19. Jahrhunderts unternommen [1–3]. Den Erfolg dieser Erklärungsversuche und die Aufmerksamkeit, die dem Thema zu jener Zeit geschenkt wurde, dokumentiert die Vergabe des Nobelpreises für Chemie 1925 an Zsigmondy für *„die Aufklärung der heterogenen Natur kolloidaler Lösungen sowie für die dabei angewandten Methoden, die grundlegend für die moderne Kolloidchemie sind“*. Die technologischen Fortschritte hinsichtlich der Synthese und der exakten Charakterisierung haben in den letzten beiden Jahrzehnten in mehreren wissenschaftlichen Disziplinen ein großes Interesse an Gold- und Silbernanopartikeln mit Größen im Bereich 20-100 nm ausgelöst. Es konnte gezeigt werden, dass die Lichtstreuung dieser Partikel um bis zu sechs Größenordnungen intensiver als das Fluoreszenzsignal von üblicherweise in der Biologie zu Markierungszwecken eingesetzten Fluorophoren ist [4]. Das Lichtstreusignal einzelner Gold- oder Silberpartikel lässt sich mit einem handelsüblichen Lichtmikroskop betrachten und wird stark von der lokalen dielektrischen und chemischen Umgebung der Partikel beeinflusst [5,6]. Dies macht Edelmetallnanopartikel für chemische und biologische Sensoranwendungen interessant [4, 6, 7]. Die starke Lichtstreuung ist außerdem begleitet von einer hohen elektrischen Feldverstärkung in der Umgebung der Partikel, die für nicht-lineare Lichterzeugung und für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie [6,8] ausgenutzt wird. Die genannten Eigenschaften beruhen auf der optischen Anregung von Plasmonen, Kollektivanregungen der Leitungselektronen, in den Partikeln. Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden Plasmonenmoden an Metallfilmen näher untersucht, aber erst die jüngeren Nanofabrikationstechniken wie Elektronenstrahlolithographie, Selbstorganisation und an-

spruchsvolle Synthesemethoden sowie Charakterisierungsmöglichkeiten wie Dunkelfeldspektroskopie und Nahfeldmikroskopie verschafften Edelmetallnanopartikeln das derzeitige multidisziplinäre Interesse. Das Interesse an den strukturellen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln ist deutlich jünger. Erst die Entwicklung optischer Anrege-Abfrage-Spektroskopie hat die Erforschung der strukturellen Dynamik dieser Materialien auf der Nanometerskala entscheidend erleichtert und es möglich gemacht, relevante Größen wie die elastischen Konstanten, Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten und die Zeitskalen für Wärmedissipation von Edelmetallnanopartikeln zu bestimmen [9]. Zu verstehen, wie sich diese Größen in nanoskaligen Materialien vom Volumenmaterial unterscheiden, ist von großer Bedeutung für Anwendungen, die etwa laserinduzierte Transformation von Nanomaterialien oder selektives Aufheizen ihrer Umgebung ausnutzen [9].

Thema dieser Dissertation sind die optischen und strukturellen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln. Im ersten Teil wird die Strahlungsdämpfung der Plasmonresonanz, d. h. die Umwandlung von Plasmonen in Photonen, in Edelmetallnanopartikeln anhand von Modellrechnungen untersucht. Dadurch lassen sich wichtige Erkenntnisse darüber gewinnen, auf welche Weise die spektralen Eigenschaften der Plasmonenresonanz durch die Wahl der Partikelgeometrie beeinflussbar sind. Im zweiten Teil stehen strukturelle Veränderungen und ihre Verbindung mit den optischen Eigenschaften im Vordergrund. Es wird systematisch der Mechanismus der vor kurzem entdeckten Photochromizität eingebetteter Silbernanopartikel untersucht. Dabei wird gezeigt, dass diese Farbveränderung der eingebetteten Partikel unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht von einer strukturellen Umwandlung der Partikel begleitet wird. In einem weiteren Teilprojekt wird die strukturelle Dynamik von laserpulsangeregten Goldnanopartikeln durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung untersucht. Durch Vergleich dieser Ergebnisse mit experimentellen Daten wird die Temperaturschwelle für die Nukleation nanoskaliger Wasserdampfblasen als Folge der Überhitzung der Flüssigkeit in der Partikelumgebung ermittelt.

Die vorliegende Dissertation gliedert sich in neun Teile: Nach dieser Einleitung werden im zweiten Kapitel die experimentellen und theoretischen Grundlagen zum Verständ-

nis der folgenden Ergebniskapitel zusammengefasst. Es wird ein Kurzüberblick über die plasmonischen Anregungen in Metallfilmen und Edelmetallnanopartikeln gegeben. Detailliert wird darauf eingegangen, wie diese Anregungen die optischen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln bestimmen. Danach werden kurz die dynamischen Prozesse laserangeregter Nanopartikel zusammengefasst. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die thermische Ausdehnung der Partikel und den Wärmetransfer in die Partikelumgebung gelegt. Im dritten Kapitel werden die theoretischen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt. Diese umfassen einen Variablenseparationsansatz zur Berechnung der optischen Eigenschaften sphäroidaler Nanopartikel, die generalisierte Mie-Theorie zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Paaren sphärischer Partikel sowie die Lösung der Wärmeleitungsgleichung zur Beschreibung der Auskühldynamik sphärischer Nanopartikel. Bei den Methoden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften handelt es sich um elektrodynamische Ansätze, die, anders als vereinfachende Berechnungsansätze, eine korrekte Beschreibung der Strahlungsdämpfung der plasmonischen Anregung erlauben. In den ersten beiden Ergebniskapiteln wird unter Anwendung dieser Methoden die Strahlungsdämpfung in verschiedenen Systemen untersucht: Im vierten Kapitel werden mittels der im dritten Kapitel vorgestellten Methode die optischen Eigenschaften sphäroidaler Nanopartikel, die wichtige Modellsysteme für Nanostäbchen darstellen, untersucht. Dabei wird erstmalig diskutiert, in welcher Weise die Strahlungsdämpfung von Plasmonen in sphäroidalen Edelmetallnanopartikeln von den genauen Achsenlängen der Partikel abhängt. Im fünften Kapitel werden strahlende Effekte in einem Modellsystem elektromagnetisch miteinander gekoppelter Nanopartikel betrachtet. Dabei wird gezeigt, dass in großen Nanopartikeln eine Kopplung nicht nur über das elektromagnetische Nahfeld, sondern auch über die abgestrahlten Felder auftritt. Weiter wird gezeigt, dass sich im Regime der Nahfeldkopplung als direkte Folge der spektralen Rotverschiebung der gekoppelten Plasmonenresonanz eine starke Reduktion der Strahlungsdämpfung ergibt. Im sechsten Kapitel wird die Diskussion der strahlenden Effekte auf periodische Anordnungen von Edelmetallnanopartikeln ausgeweitet. Es wird anhand von Modellrechnungen gezeigt, dass sich in Gittern aus Nanopartikeln mit Partikelabständen von mehreren hundert Nanometern in winke-

laufgelöster Reflexionsspektroskopie Signaturen einer kollektiven elektromagnetischen Kopplung der Partikel in der Gitteranordnung an das Lichtfeld zeigen. Eine quantitative Auswertung mit Hilfe von Modellrechnungen zeigt, dass es sich bei dieser Kopplung um eine nicht-resonante, rein diffraktive Kopplung handelt, die nicht an eine plasmonische Anregung gebunden ist.

Im siebten und achten Kapitel stehen die strukturellen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln im Mittelpunkt. Im siebten Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse aus Untersuchungen an in Titanoxid eingebetteten Silbernanopartikeln, die photochrome Eigenschaften aufweisen, vorgestellt. Dabei werden erstmalig die strukturellen Veränderungen der Partikel während der photochromen Umwandlung untersucht. Im achten Kapitel wird anhand der Lösung der Wärmeleitungsgleichung die Auskühldynamik laserangeregter Nanopartikel untersucht. In Kombination mit Daten aus zeitaufgelösten Röntgenstreuexperimenten leisten diese Rechnungen einen wichtigen Beitrag zur Bestimmung der Nukleationstemperatur nanoskaliger Wasserdampfblasen in der Umgebung laserangeregter Nanopartikel.

Im neunten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf weiterführende Fragestellungen gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Klassische Elektrodynamik in Materie

Die heute bekannte klassische Beschreibung elektrodynamischer Phänomene beruht auf den Arbeiten J. C. Maxwells. Dieser fasste 1865 die bis dahin isoliert betrachteten Gesetzmäßigkeiten des Coulombschen, des Ampèreschen sowie des Faradayschen Gesetzes in einer einheitlichen Form zusammen. In makroskopischer Form lautet das nach ihm benannte System linearer partieller Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= \rho & \nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= \vec{J} \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 & \nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0\end{aligned}\tag{2.1}$$

Dabei bezeichnen \vec{E} und \vec{H} den elektrischen bzw. den magnetischen Feldvektor, ρ die Dichte der freien elektrischen Ladungen und \vec{J} die elektrische Ladungsstromdichte.

Zur Beschreibung elektromagnetischer Felder in Materie werden zusätzliche Beziehungen benötigt, die die dielektrische Verschiebung \vec{D} und die magnetische Flussdichte \vec{B} mit der dielektrischen Antwort des betrachteten Mediums verknüpfen. Die konstitutiven Beziehungen

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad \text{und} \quad \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})\tag{2.2}$$

beschreiben den Zusammenhang zwischen elektrischer Polarisation \vec{P} und Magnetisierung \vec{M} des Mediums und den äußeren Feldvektoren \vec{E} bzw. \vec{H} . $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ und $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ sind Naturkonstanten und stehen für die Dielektrizitätskonstante bzw. die Permeabilität des Vakuums. Die Proportionalitätskonstanten ϵ und μ bezeichnen die Materialkonstanten Dielektrizitätszahl und Permeabilitätszahl des betrachteten

Mediums. In der einfachen Form wie oben angegeben gelten die konstitutiven Beziehungen nur für den Fall eines *linearen* Mediums, was bei den in dieser Arbeit auftretenden Feldstärken eine gute Näherung ist. Desweiteren wird angenommen, dass das betrachtete Medium homogen und isotrop ist und seine Antwort auf ein angelegtes Feld lokal und instantan erfolgt. Sind diese Annahmen erfüllt, so sind Dielektrizitätszahl und Permeabilitätszahl ausschließlich frequenzabhängig. Es ist sinnvoll, eine harmonische Zeitabhängigkeit aller Felder anzunehmen. Damit ist die Zeitabhängigkeit der Felder durch einen Faktor der Form $\exp(-i\omega t)$ beschrieben. Kombiniert man die Gleichungen 2.1 und 2.2, so lauten die Maxwell-Gleichungen in einem Medium ohne freie Ladungen ρ und Ströme \vec{J} in der Frequenzdomäne

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (\epsilon \vec{E}) &= 0 & \nabla \times \vec{H} &= -i\omega \epsilon \vec{E} \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 & \nabla \times \vec{E} &= +i\omega \mu \vec{H}.\end{aligned}\tag{2.3}$$

Aus diesem Gleichungssystem lässt sich die örtliche und zeitliche Entwicklung elektromagnetischer Felder unter Einbeziehung ihrer Wechselwirkung mit Materie berechnen. So lassen sich für den elektrischen und den magnetischen Feldvektor die Vektorwellengleichungen

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} &= 0 \\ \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} &= 0\end{aligned}\tag{2.4}$$

herleiten, die die Propagation elektromagnetischer Wellen in einem ungeladenen Medium beschreiben. In diesen Gleichungen tritt die Wellenzahl $k = \omega/c \cdot (\epsilon\mu)^{1/2}$ auf, die mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c elektromagnetischer Wellen im Medium über $c = (\epsilon\epsilon_0\mu\mu_0)^{-1/2}$ verknüpft ist. Die Vektorwellengleichung bildet den Ausgangspunkt für die Berechnung der optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln. Dazu wird für die Situation des Einfalls einer ebenen Lichtwelle die Vektorwellengleichung gelöst.

Diese Lösung muss den bekannten Stetigkeitsbedingungen an der Partikel-Umgebungsgrenzfläche

$$\left. \begin{aligned} \left[\vec{E}_{\text{außen}}(\vec{r}) - \vec{E}_{\text{innen}}(\vec{r}) \right] \times \hat{n} &= 0 \\ \left[\vec{H}_{\text{außen}}(\vec{r}) - \vec{H}_{\text{innen}}(\vec{r}) \right] \times \hat{n} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{für } \vec{r} \text{ auf der Grenzfläche} \quad (2.5)$$

genügen. Dabei bezeichnet \hat{n} den Normalenvektor auf der Grenzfläche der beiden Medien. Bei der Lösung spielt, neben der Partikelgeometrie und dem Brechungsindex $\sqrt{\epsilon_m}$ des Umgebungsmediums, die frequenzabhängige dielektrische Funktion des Partikelmaterials $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ eine wichtige Rolle. Die Permeabilitätszahl des Partikelmediums μ spielt für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien eine untergeordnete Rolle; Gold und Silber sind nicht-magnetische Materialien, für die $\mu = 1$ gesetzt werden kann. Im kommenden Abschnitt wird näher auf die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ eingegangen.

2.2 Die optischen Konstanten von Metallen

Ein elementares Modell aus der Festkörperphysik, in dessen Rahmen sich ein Ausdruck für die Dielektrizitätsfunktion von Metallen herleiten lässt, ist das Drude-Sommerfeld-Modell. Diesem zugrunde liegt die Modellvorstellung, dass sich ein gewisser Anteil der Elektronen innerhalb des Metalls frei bewegen kann. Diese freien, untereinander nicht wechselwirkenden Elektronen können durch elektrische Gleich- oder Wechselfelder beschleunigt werden. Mit einer mittleren Rate γ_0 treten Kollisionen (mit nicht näher spezifizierten Stoßpartnern) auf, bei denen jegliche Information über den Bewegungszustand vor der Kollision verloren geht. Diese Stoßrate wird als eine phänomenologische Materialkonstante aufgefasst. Der zweite materialabhängige Parameter im Drude-Sommerfeld-Modell ist die Plasmafrequenz ω_0 , die als die Eigenfrequenz von Ladungsdichteoszillationen des Elektronenkollektivs aufgefasst werden kann.

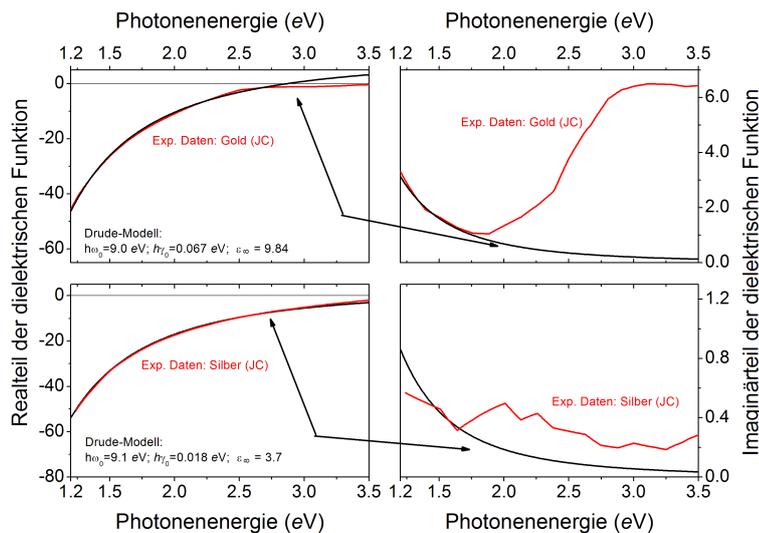


Abb. 2.1: Vergleich der Dielektrizitätsfunktionen nach dem Drude-Sommerfeld-Modell mit experimentell bestimmten Dielektrizitätsfunktionen [10]. Die für Gold und Silber verwendeten Drude-Parameter [5] sind in den Teilfiguren angegeben. Die oberen Teilbilder zeigen den Vergleich für Gold (links: Realteil, rechts: Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion), die unteren Teilbilder den entsprechenden Vergleich für Silber.

In Abhängigkeit von diesen Parametern ergibt sich die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl (oder *dielektrische Funktion*) eines Metalls im Rahmen des Drude-Sommerfeld-Modells zu

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_0^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \approx \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + i \frac{\gamma_0 \omega_0^2}{\omega^3}. \quad (2.6)$$

Die (reellwertige) additive Konstante ϵ_{∞} beschreibt summarisch den Beitrag der gebundenen Elektronen zur Polarisation im äußeren elektrischen Feld. Liefern hingegen nur die freien Elektronen im Metall einen Beitrag zur Polarisation, so gilt $\epsilon_{\infty} = 1$.

Die optimalen Werte der Parameter ω_0 , γ_0 und ϵ_{∞} zur Beschreibung der realen Dielektrizitätsfunktionen von Gold und Silber im optischen Frequenzbereich lassen sich durch Vergleich mit der jeweiligen experimentell bestimmten Dielektrizitätsfunktion [10] bestimmen, wie von Sönnichsen durchgeführt [5]. Eine Anpassung des Drude-Sommerfeld-Modells an von Johnson und Christy [10] experimentell bestimmte Dielektrizitätsfunktionen von Gold und Silber ist in Abb. 2.1 gezeigt (oben: Gold, unten: Silber). Die Realteile der dielektrischen Funktionen von Gold und Silber sind gut durch das Drude-

Sommerfeld-Modell beschrieben. Bei der Anpassung der Imaginärteile sind sowohl für Gold als auch für Silber Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und dem Modell zu sehen. Für Gold ist der Imaginärteil der experimentell bestimmten dielektrischen Funktion wesentlich höher als im Rahmen des Drude-Sommerfeld-Modells beschrieben. Diese Diskrepanz kommt durch den Einfluss der d -Bänder im realen Metall zustande. Ab einer Photonenenergie von etwa 1.8 eV [11] können Elektronen optisch aus diesen Bändern ins Leitungsband angeregt werden. Diese Interbandanregungen sind im Modell freier Elektronen nicht berücksichtigt, dadurch wird die Beschreibung der optischen Eigenschaften von Edelmetallen durch das Modell freier Elektronen für Photonenenergien oberhalb der Energieschwelle für Interbandanregungen ungenau. Im Falle von Gold liegt diese Schwelle bei etwa 1.8 eV , für Silber setzen Interbandanregungen erst für Photonenenergien von etwa 3.9 eV ein [11]. Die Abweichungen im Imaginärteil von Silber (siehe Abb. 2.1) entstehen also nicht, wie bei Gold, durch das Einsetzen der Interbandübergänge. Ein Vergleich der Achsenskalierungen in Abb. 2.1 zeigt, dass im Fall des Silbers die Abweichungen zwischen experimentellen Daten und Modell deutlich kleiner als bei Gold sind. Zudem sind die experimentell bestimmten Daten für Silber in diesen Bereich mit einem recht großen Fehler versehen [5, 10]. Berücksichtigt man dies, so ist die reale Dielektrizitätsfunktion von Silber im gezeigten Energiebereich gut durch das Drude-Sommerfeld-Modell beschrieben.

Im nächsten Abschnitt werden plasmonische Anregungen an Metallfilmen und in Metallnanopartikeln beschrieben. Die spektrale Signatur dieser Kollektivanregungen der Leitungselektronen wird stark davon beeinflusst, inwieweit die plasmonische Kollektivanregung durch Anregung von Interbandübergängen Energie verlieren kann und nicht immer ist der Einfluss der Interbandanregung auf die Plasmonenresonanz einfach abschätzbar. Das Drude-Sommerfeld-Modell liefert, wie oben gezeigt, eine gute Beschreibung der optischen Eigenschaften von Gold und Silber, lässt dabei allerdings Interbandanregungen komplett außer Acht. Durch den Vergleich von Modellrechnungen, von denen einer eine Drude-artige und der anderen eine experimentell bestimmte Dielektrizitätsfunktion zugrunde liegt, lässt sich der Einfluss der Interbandanregungen also im

Detail studieren. In Kap. 6 wird dies ausgenutzt, um plasmonische Anregungen in Nanopartikelgittern zu untersuchen (siehe Abb. 6.4).

2.3 Optische Anregungen an Metallfilmen

Im vorherigen Abschnitt wurde bei der Herleitung der Dielektrizitätsfunktion im Drude-Sommerfeld-Modell bereits darauf hingewiesen, dass die Leitungselektronen im Metall Ladungsdichteoszillationen vollführen können. Durch das elektrische Wechselfeld einer elektromagnetischen Welle der passenden Frequenz lassen sich diese Ladungsdichteoszillationen optisch anregen. Wegen der Randbedingungen an die elektromagnetischen Felder (siehe Abschnitt 2.1) sind die Bedingungen für die Anregbarkeit stark von der Geometrie der Metall-Dielektrikums-Grenzfläche abhängig. In der Literatur wird deshalb zwischen Volumenplasmonen, Partikelplasmonen und Oberflächenplasmon-polaritonen (englisch: *surface plasmon polaritons*, SPPs) unterschieden [12]. Auf Volumenplasmonen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen. Partikelplasmonen hingegen spielen für diese Arbeit eine zentrale Rolle, sie werden in Abschnitt 2.4.1 ausführlich diskutiert. Die in diesem Abschnitt vorgestellten SPPs sind für die Untersuchung strahlender Kopplungseffekte in Nanopartikelgittern relevant. In Kapitel 6 wird untersucht, ob es in Partikelgittern durch die elektromagnetische Kopplung zwischen Partikelplasmonen in benachbarten Partikeln zur Ausbildung ausgedehnter SPP-Moden kommen kann. Aus diesem Grund sind in diesem Abschnitt die relevanten Grundlagen zu SPPs an kontinuierlichen Metall-Dielektrikums-Grenzflächen zusammengestellt.

Der Mechanismus der Kollektivanregung der Leitungselektronen an der Oberfläche eines Metallfilms durch eine einfallende elektromagnetische Welle ist in vereinfachter Weise in Abb. 2.2 gezeigt: Aus dem oberen Halbraum fällt eine elektromagnetische Welle unter dem Einfallswinkel φ auf den Metallfilm ein. Die einfallende Welle ist p -polarisiert, d. h. der elektrische Feldvektor dieser Welle liegt in der Einfallsebene. Die Tangentialkomponente des elektrischen Feldvektors bewirkt eine Verschiebung der Leitungselektronen an der Metalloberfläche. Diese führt zu der Ausbildung einer longitudinalen, propagierenden Ladungsdichteoszillation entlang der Oberfläche. Diese Oszillation der Leitungs-

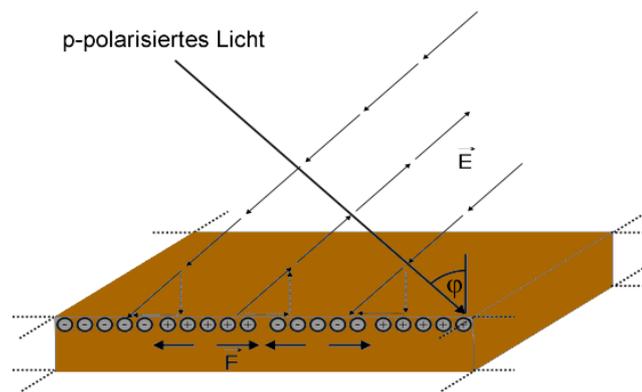


Abb. 2.2: Prinzipskizze zur Ankopplung von Licht, das aus dem oberen Halbraum p -polarisiert unter dem Einfallswinkel φ einfällt, an ein an der Metalloberfläche propagierendes SPP. Die durch das elektrische Feld der einfallenden Welle verursachte Ladungsauslenkung an der Oberfläche initiiert eine longitudinale Ladungsdichtewelle. (Skizze in Anlehnung an Ref. 13)

elektronen wird von elektrischen Feldern innerhalb der Einfallsebene begleitet, die sich exponentiell abfallend sowohl in die Metallschicht als auch das angrenzende Dielektrikum erstrecken. In quantenmechanischer Sichtweise wird diese Leitungselektronenoszillation durch ein bosonisches Quasiteilchen beschrieben, das als Oberflächenplasmon bezeichnet wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die optische Anregung von Oberflächenplasmonen an kontinuierlichen Metallfilmen nur mit p -polarisiertem Licht möglich ist. Zwar erfolgt auch bei Anregung mit Licht, welches senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist (s -polarisiert), eine Auslenkung der Leitungselektronen an der Metalloberfläche, jedoch fehlt in diesem Fall die zur Entstehung einer resonanten Anregung notwendige Rückstellkraft auf die ausgelenkten Leitungselektronen.

Doch auch mit p -polarisiertem Licht ist eine direkte Anregung an der der einfallenden Welle zugewandten Filmoberfläche wie in der vereinfachten Darstellung in Abb. 2.2 skizziert nicht möglich. Das liegt daran, dass in dieser Anordnung die Wellenlänge des Plasmons stets kleiner als die des eingestrahnten Photons ist. So lässt sich zeigen [13,14], dass die Wellenzahl des Oberflächenplasmons $k_{\text{SPP}} = 2\pi/\lambda_{\text{SPP}}$ durch die Beziehung

$$k_{\text{SPP}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon(\omega) \cdot \epsilon_M}{\epsilon(\omega) + \epsilon_M}} \quad (2.7)$$

mit seiner Kreisfrequenz ω verknüpft ist. Dabei bezeichnen c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, $\epsilon(\omega)$ die Dielektrizitätsfunktion des Metalls und ϵ_M die (als frequenzunabhängig angenommene) Dielektrizitätszahl des betrachteten Dielektrikums. Da $\epsilon(\omega)$ komplexwertig ist, ist auch der Wellenvektor des SPPs k_{SPP} komplexwertig. Eine Zerlegung in Real- und Imaginärteil ergibt, dass Propagation des SPP dann möglich ist, wenn der Realteil der Dielektrizitätsfunktion des Metalls negativ ist. Der Imaginärteil von k_{SPP} bewirkt eine Dämpfung der Ladungsszillation, er ist direkt mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Metalls verknüpft. Dies impliziert, dass im Bereich der Interbandübergänge, wo der Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion der Edelmetalle stark ansteigt, eine starke Dämpfung des Oberflächenplasmons eintritt.

Zur optischen Anregung von SPPs muss der oben erwähnte Wellenlängenunterschied zwischen SPP und freiem Photon überwunden werden, was in den meisten Fällen auf eine der beiden in Abb. 2.3 und 2.4 skizzierten Arten geschieht. Abbildung 2.3 zeigt die Prismenkopplung¹, bei der das anregende Licht durch ein hochbrechendes Prisma auf den Metallfilm geschickt wird. Dadurch erfolgt eine Verkippung der Dispersionsrelation des Photons, der sog. Lichtgeraden, gegenüber der des SPP an der Metall-Luft-Grenzfläche. Während die Dispersionsrelation des Photons im Vakuum $k_{\text{ph}} = \omega/c$ keinen Schnittpunkt mit der des Oberflächenplasmons hat, ergibt sich durch Prismenkopplung ein Schnittpunkt der beiden Dispersionen und es lässt sich eine optische Ankopplung an das SPP erzielen.

Alternativ zu der Verwendung eines Prismenkopplers lässt sich eine periodische Überstruktur auf dem Metallfilm benutzen (Abb. 2.4, rechts), so dass durch die Beugung des einfallenden Lichtes an dieser Struktur der zusätzliche Wellenvektorübertrag g (vgl. Abb. 2.4, links) zur optischen Anregung von SPPs bereitgestellt wird.

¹Das Bild zeigt die sog. *Kretschmann*-Konfiguration der Prismenkopplung [15]. Alternativ wird auch die *Otto*-Konfiguration verwendet, für deren Beschreibung auf Ref. 14 verwiesen sei.

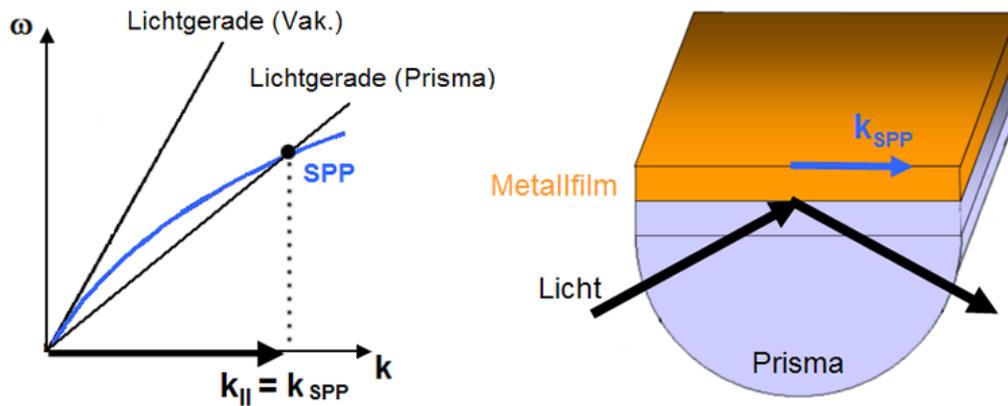


Abb. 2.3: Bei der Prismenkopplung in der gezeigten Form erfolgt die Anregung von SPPs mit Licht, das zunächst durch ein hochbrechendes Prisma geschickt wird (Skizze rechts). Evaneszente Kopplung bei Reflexion des Lichtstrahls an der Filmunterseite kann zur Anregung von SPPs an der Oberseite des Metall führen. Im Bild der Dispersionsrelationen erklärt sich dies dadurch, dass die Lichtgerade im Prisma eine flachere Steigung als die Lichtgeraden im Vakuum hat (vgl. Diagramm links). Dadurch ergibt sich ein Schnittpunkt zwischen SPP-Dispersion und Lichtgerade und es lassen sich SPPs an der Metall-Luft-Grenzfläche anregen.

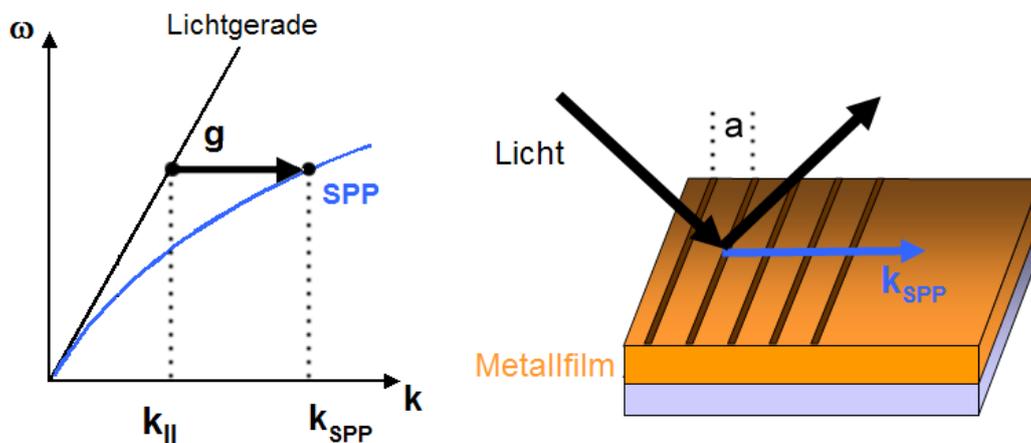


Abb. 2.4: Bei der Gitterkopplung wird der zusätzliche Impuls, der zur optischen Anregung von SPPs auf der Metall-Luft-Grenzfläche benötigt wird (vgl. Diagramm links), durch Beugung an der Gitterstruktur an der Metalloberfläche (angedeutet in der Skizze rechts) bereitgestellt. Der durch die Gitterbeugung entstehende Impulsbeitrag g ist ein Vielfaches von $2\pi/a$, wobei a die Gitterperiode bezeichnet.

2.4 Edelmetallnanopartikel und ihre optischen Eigenschaften

Anders als Volumenmaterial zeigen Nanopartikel aus Edelmetallen, abhängig von ihrer Größe und dem Einbettmedium, eine intensive Färbung. Bereits seit der Antike werden Edelmetalle in Gläser eingebracht, um die intensive Färbung einiger Kirchenfenster und Trinkgefäße zu erzeugen.

So entsteht die leuchtend-dunkelrote Färbung des in Abb. 2.5 gezeigten Glasgefäßes durch eingearbeitete Goldnanopartikel (mit Durchmessern von ca. 15 nm). Moderne optische Anwendungen von Edelmetallnanopartikeln sind etwa Lichtpolarisatoren und Biosensoren. Einen Überblick über die jüngere Literatur zu den optischen Eigenschaften und den Anwendungen von Edelmetallnanopartikeln geben die Referenzen 17 und 8. Die optischen Eigenschaften von Gold- und Silbernanopartikeln werden hauptsächlich von der Kollektivanregung der Leitungselektronen, dem Partikelplasmon, bestimmt. Auf diese wird in Abschnitt 2.4.1 im Detail eingegangen. Dabei werden besonders die Aspekte, die sich auf die spektrale Lage der Plasmonenresonanz und ihre Linienbreite in den optischen Spektren auswirken, diskutiert. Danach wird ein Kurzüberblick über Verfahren zur Herstellung von Edelmetallnanopartikeln gegeben (Abschnitt 2.4.2), in dem auch die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Technik zur Herstellung photochromer Silbernanopartikel erläutert wird.



Abb. 2.5: Glasgefäß aus dem 18. Jahrhundert mit eingearbeiteten Goldpartikeln. [16]

2.4.1 Optische Anregungen von Edelmetallnanopartikeln

In Abb. 2.6 ist ein berechnetes optisches Extinktionsspektrum eines 30 nm dicken Goldfilms gezeigt. Die optische Extinktion E ist mit der Transmission T über die Beziehung $E = -\ln T$ verknüpft. Für Photonenenergien bis zu etwa 2.4 eV fällt die Extinktion mit steigender Photonenenergie ab, da die freien Elektronen mit steigender Frequenz der einfallenden Welle das äußere Feld schlechter abschirmen und deshalb die Transmission

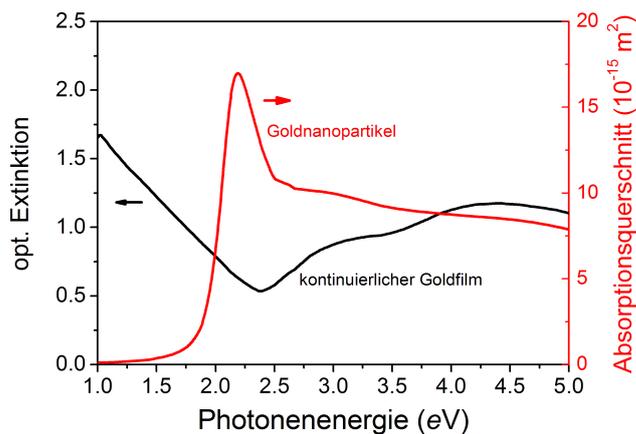


Abb. 2.6: Vergleich eines berechneten Extinktionsspektrums eines 30 nm dicken Goldfilms mit dem Absorptionsquerschnitt eines 80 nm-Partikels (eingebettet in ein homogenes Medium mit Brechungsindex $n = 1.51$). Praktisch die gesamte optische Extinktion des kontinuierlichen Goldfilms unterhalb einer Photonenenergie von 2.0 eV ist im Fall des Nanopartikels in der Resonanz bei 2.2 eV konzentriert.

zunimmt. Oberhalb von 2.4 eV wächst die Extinktion des Films aufgrund der steigenden Interbandabsorption wieder an. Die rote Kurve in Abb. 2.6 zeigt zum Vergleich den mittels Mie-Theorie, der exakten elektrodynamischen Theorie für das Streuproblem eines isolierten sphärischen Nanopartikels [12, 18], berechneten Absorptionsquerschnitt eines Goldnanopartikels mit 80 nm Durchmesser (eingebettet in ein Medium mit Brechungsindex $n = 1.51$). Der Absorptionsquerschnitt zeigt eine ausgeprägte Resonanz bei einer Photonenenergie von etwa 2.2 eV, in der praktisch die gesamte Absorption unterhalb einer Photonenenergie von 2.5 eV konzentriert ist. Unterhalb der Resonanz verschwindet der Absorptionsquerschnitt nahezu.

Diese optische Resonanz entsteht durch die Kollektivoszillation der Leitungselektronen im Goldpartikel, die durch das elektrische Wechselfeld einer einfallenden elektromagnetischen Welle angeregt wird. Diese Anregung kann jedoch nur stattfinden, wenn die Ausdehnung des Partikels gegenüber der Eindringtiefe des Lichtes nicht zu groß ist. Dann erfolgt eine periodische Auslenkung der Leitungselektronen, die zu der Ausbildung entgegengesetz-

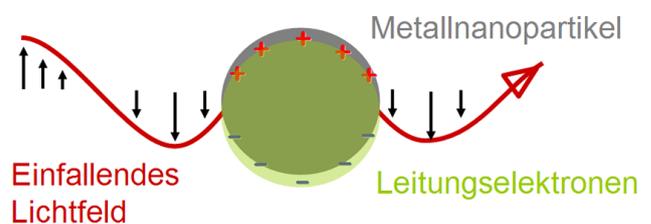


Abb. 2.7: Prinzipskizze der Verschiebung der Leitungselektronen in einem Metallnanopartikel durch ein einfallendes Lichtfeld.

ter Ladungen an der Partikeloberfläche führt, wie in der Prinzipskizze in Abb. 2.7 gezeigt. Die Coulomb-Anziehung zwischen diesen Ladungen stellt die (in guter Näherung harmonische [19]) Rückstellkraft der Oszillation dar. Dieser Plasmaschwingung der Leitungselektronen wird ein (bosonisches) Quasiteilchen zugeordnet, das Oberflächenplasmon oder auch Partikelplasmon. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung Partikelplasmon oder, wo Verwechslungen mit Anregungen an ebenen Metallfilmen (Abschnitt 2.3) ausgeschlossen sind, kurz Plasmon verwendet. In optischer Spektroskopie tritt das Partikelplasmon, wie in Abb. 2.6 beobachtet, als ausgeprägte Resonanz im Extinktions- und im Streulichtspektrum in Erscheinung, für Edelmetallnanopartikel liegt diese Resonanz gerade im sichtbaren Spektralbereich.

Wodurch sind spektrale Lage und Linienbreite der Plasmonenresonanz bestimmt? Beginnen wir mit der Resonanzenergie des Partikelplasmons, im folgenden kurz *Plasmonenenergie* E_p genannt, die von den folgenden vier Faktoren beeinflusst wird [20].

1. Da es sich bei dem Partikelplasmon um eine Kollektivanregung der Leitungselektronen handelt, spielt die Leitungselektronendichte eine Rolle. So liegt etwa für Aluminium, dessen Leitungselektronenkonzentration etwa um einen Faktor 3 höher als die von Gold und Silber ist, die Plasmonenenergie im nah-ultravioletten Spektralbereich [12]. Auch die polarisierbaren *d*-Elektronen haben einen Einfluss auf die Plasmonenresonanzlage, da sie eine Abschirmung der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionenrümpfen und den Leitungselektronen bewirken und somit die Rückstellkraft der Oszillation vermindern. Die Polarisierbarkeit der *d*-Elektronen ist in Gold wesentlich größer als in Silber, was sich an dem größeren Wert von ϵ_∞ in der Beschreibung durch das Drude-Sommerfeld-Modell zeigt (vgl. Abb. 2.1). Diese größere Polarisierbarkeit ist dafür verantwortlich, dass (bei vergleichbarer Partikelgeometrie) Plasmonenresonanzen in Goldnanopartikeln bei kleineren Photonenenergien als in Silbernanopartikeln auftreten.
2. Eine ähnliche Form der Abschirmung findet im Falle eingebetteter Nanopartikel durch das polarisierbare Umgebungsmedium (z. B. Glas, Immersionsöl oder Titanoxid) statt. Die Polarisationsladungen im Medium in der direkten Umgebung des

Nanopartikels erzeugen ein Feld, das jenes innerhalb Partikels und damit die Rückstellkraft der Oszillation schwächt. Dies bewirkt eine Rotverschiebung der Plasmonenresonanz bei Erhöhung des Brechungsindex des Umgebungsmediums [12,21].

3. Einen wichtigen Einfluss auf die Plasmonenenergie hat auch die Partikelgröße. Ab einer gewissen Partikelgröße (etwa einige zehn Nanometer im Durchmesser) macht sich die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes bemerkbar, so dass die Phase des auslenkenden elektrischen Feldes der einfallenden Welle nicht mehr konstant über das gesamte Partikelvolumen ist. Dieser elektrodynamische Retardierungseffekt hat im wesentlichen zwei Folgen: Erstens treten mit zunehmender Größe der Partikel höhere Multipolresonanzen in den optischen Spektren auf, die mit komplizierteren Ladungsverteilungen an der Partikeloberfläche und im Inneren verbunden sind [12, 22, 23]. Diese Plasmonenresonanzen höherer Ordnung als der Dipolordnung werden in dieser Arbeit nicht betrachtet. Eine für diese Arbeit zentrale Rolle nimmt hingegen die zweite Konsequenz elektrodynamischer Retardierung ein: Die Beiträge der in jedem Volumenelement des Partikels befindlichen elektrischen Punktdipole zum internen elektrischen Feld addieren sich nicht mehr phasengleich, was zu einer Schwächung des internen Feldes als Folge der Retardierung führt. Dieser Effekt, der manchmal als *dynamische Depolarisation* [24] bezeichnet wird, führt zu einer Rotverschiebung der Plasmonenenergie bei steigender Partikelgröße. Die korrekte Einbeziehung dieses Effektes in Berechnungen der optischen Eigenschaften von Nanopartikeln ist keine leichte Aufgabe: Für ein einzelnes sphärisches Partikel leistet dies die Mie-Theorie [12]. Auch die später vorzustellenden Verfahren zur Berechnung der optischen Eigenschaften einzelner sphäroidaler Partikel (Abschnitt 3.1) und Paaren sphärischer Partikel (Abschnitt 3.2) berücksichtigen elektrodynamische Retardierungseffekte in vollem Umfang.
4. Bei nichtsphärischen Partikeln tritt eine Aufspaltung der entarteten Dipolplasmonenmode des sphärischen Partikels in mehrere Plasmonenmoden ein. So lässt sich etwa ein sphärisches Nanopartikel durch Strecken entlang einer Achse zu einem

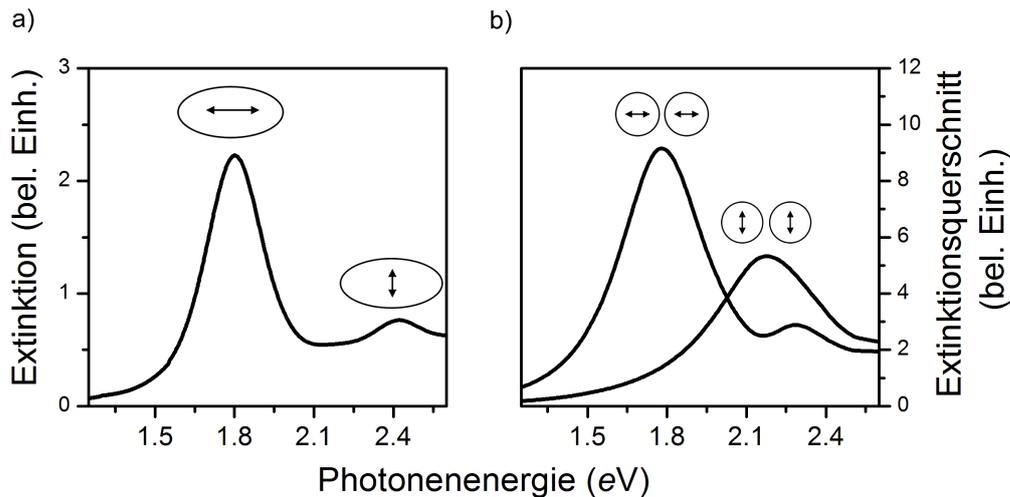


Abb. 2.8: a) Gemessenes Extinktionsspektrum einer Lösung von Goldnanostäbchen. Die Formanisotropie führt zu einer Aufspaltung der Dipolplasmonenmode des sphärischen Partikels in eine niederenergetische Langachsenmode und eine hochenergetische Kurzachsenmode.

b) Berechneter Extinktionsquerschnitt eines Paares sphärischer Goldnanopartikel (Durchmesser $d = 80$ nm, gegenseitiger Abstand der Partikelmittelpunkte $D = 86$ nm). Durch die elektromagnetische Kopplung der Partikel entstehen gekoppelte Plasmonenmoden. Die *longitudinale* Mode, bei der die Ladungsozillation parallel zur Paarachse verläuft, ist gegenüber der Plasmonenmode des Einzelpartikels ($E_p = 2.122$ eV) niederenergetisch verschoben. Die *transversale* Mode, bei der die Leitungselektronen senkrecht zur Paarachse oszillieren, liegt bei leicht höheren Photonenenergien als die Plasmonenresonanz des Einzelpartikels.

sphäroidalen Partikel verformen.² Als Folge dieser Aufhebung der Formisotropie spaltet die Plasmonenresonanz in zwei Resonanzen auf, die sich getrennt voneinander, abhängig von der Polarisation des Lichtfeldes, anregen lassen. Ein optisches Extinktionsspektrum von Goldnanostäbchen, die in guter Näherung eine sphäroidale Form haben, in Lösung ist in Abb. 2.8a gezeigt. Da innerhalb der Lösung die Nanostäbchen statistisch orientiert sind, sind in dem gezeigten Extinktionsspektrum beide Plasmonenmoden der Nanostäbchen sichtbar. Die ausgeprägte Resonanz bei 1.8 eV gehört zu der Langachsenmode, bei der die Ladungsozillation entlang der langen Achse des Sphäroids stattfindet. Die hochenergetische Resonanz ist der Kurzachsenmode zugeordnet.

²Genauer handelt es sich dabei um ein *prolates*, d.h. ein stäbchenartiges, sphäroidales Nanopartikel. Nimmt man stattdessen eine Stauchung entlang einer ausgewählten Achse vor, so gelangt man zu *Oblaten*, also scheibchenartigen Partikeln, wie sie etwa mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt werden können [25,26].

Eine ähnliche Aufspaltung der Plasmonenmoden des isolierten sphärischen Nanopartikels findet in Paaren sphärischer Partikel statt. Über die elektromagnetischen Felder, die die Ladungssoszillation begleiten, findet eine Kopplung zwischen den beiden Partikeln statt, und es kommt, wie im Falle der sphäroidalen Partikel, zu einer Aufspaltung der Plasmonenresonanz des einzelnen sphärischen Partikels in zwei Plasmonenmoden. In Abb. 2.8b sind berechnete Extinktionsspektren eines Paares sphärischer 80 nm-Goldnanopartikel für zwei unterschiedliche Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtfeldes gezeigt. Die transversale Mode, bei der das äußere Feld senkrecht zur Paarachse steht, besitzt eine Resonanzenergie von 2.15 eV , sie ist also gegenüber der Plasmonenresonanz des einzelnen 80 nm-Partikels ($E_p = 2.122 \text{ eV}$) leicht zu höheren Photonenenergien verschoben. Die longitudinale Mode, bei der die Ladungssoszillation entlang der Paarachse stattfindet, weist hingegen eine stark rotverschobene und gegenüber der transversalen Mode deutlich ausgeprägtere Resonanz bei 1.7 eV auf.

Ebenso wie die Plasmonenenergie wird auch die spektrale Linienbreite der Plasmonenresonanz von mehreren Faktoren beeinflusst. Diese Linienbreite ergibt sich durch die endliche Lebensdauer des Partikelplasmons. Die Gesamtlinienbreite Γ , die sich aus einem berechneten oder experimentell bestimmten Streulichtspektrum eines Einzelpartikels ablesen lässt, ergibt sich als die Summe aus Linienbreitenbeiträgen strahlender Dämpfung Γ_R und nichtstrahlender Dämpfung Γ_{NR} , die unabhängig voneinander einen Zerfall der Plasmonenpopulation bewirken. Bei nichtstrahlenden Dämpfungsprozessen zerfällt die plasmonische Kollektivanregung der Leitungselektronen in individuelle Elektron-Loch-Anregungen innerhalb des Nanopartikels. Abhängig davon, ob die in den Zerfallsprozess involvierten Elektronen aus dem Leitungsband oder aus den tieferliegenden *d*-Bändern in Gold oder Silber stammen, spricht man entweder von Intraband- oder einer Interbanddämpfung der plasmonischen Anregung. Abhängig von der Partikelgröße und dem Einbettmedium der Partikel treten noch weitere nichtstrahlende Dämpfungsprozesse auf, etwa elektronische Oberflächenstreuung [12] und chemische Grenzflächendämpfung [27]. Im Rahmen dieser Arbeit wird chemische Grenzflächendämpfung bei der

Abschätzung der homogenen Linienbreite von in Titanoxid eingebetteten Silbernanopartikeln in Abschnitt 7.2 berücksichtigt.

Strahlende Dämpfung der plasmonischen Anregung, d. h. die Transformation von Partikelplasmonen in Photonen, liefert mit steigender Partikelgröße aufgrund der immer effizienteren Abstrahlung den gegenüber der nichtstrahlenden Dämpfung größeren Beitrag zur Gesamtliniensbreite plasmonischer Anregungen [28, 29]. In den folgenden Kapiteln werden die strahlenden Eigenschaften von Partikeln und Partikelaggregaten detailliert untersucht. Dazu ist es nötig, die Beiträge der unterschiedlichen Dämpfungsmechanismen isolieren zu können. Aus einer exakten elektrodynamischen Rechnung, d. h. einer solchen, bei der elektrodynamische Retardierungseffekte in vollem Umfang berücksichtigt sind, lässt sich die Gesamtliniensbreite aus dem berechneten Streulichtspektrum extrahieren. Die Anteile Γ_R und Γ_{NR} ergeben sich dann, wie erstmals von Sönnichsen *et al.* durchgeführt [29], durch Vergleich dieser Linienbreite mit der Linienbreite aus einer quasistatischen Rechnung für ein sphäroidales Partikel. Für die quasistatische Rechnung wird dabei das Achsenverhältnis des Sphäroids derart gewählt, dass (bei gleichem Partikel- und Umgebungsmaterial) die Plasmonenenergien des quasistatischen Sphäroids und der elektrodynamischen Rechnung zusammenfallen. Für diesen Fall ergibt die Differenz der Linienbreiten aus diesen beiden Rechnungen gerade die strahlende Linienbreite Γ_R .

Neben diesen Effekten, die sich auf die homogene Linienbreite des einzelnen Partikels auswirken, spielt bei Messungen, die an einem Partikelensemble durchgeführt werden (vgl. Kapitel 7), die *inhomogene* Linienverbreiterung eine große Rolle. Diese entsteht dadurch, dass die Plasmonenenergien und Linienbreiten der Partikel im Ensemble aufgrund unterschiedlicher Größe, Form, und/oder dielektrischer Umgebung der einzelnen Partikel verschieden sein können. Die Plasmonenlinie des Ensembles weist deshalb eine größere Linienbreite als die der einzelnen Partikel im Ensemble auf.

Quasistatische Näherung

Bei der quasistatischen Näherung handelt es sich um einen einfachen Ansatz zur Berechnung der optischen Eigenschaften von Partikeln fast beliebiger Partikelform. Für sphäri-

sche und sphäroide Partikel lassen sich mit diesem Ansatz einige wesentliche Merkmale ihrer optischen Eigenschaften studieren. Die Kernidee der quasistatischen Näherung ist, dass das betrachtete Partikel durch einen punktförmigen Dipol mit derselben Polarisierbarkeit α , den das Partikel in einem statischen elektrischen Feld hat, ersetzt wird. Für ein sphärisches Partikel mit Volumen V lautet die statische Polarisierbarkeit

$$\alpha = 3\epsilon_0 V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (2.8)$$

wobei ϵ_m und ϵ die statischen Dielektrizitätszahlen von Umgebungsmedium bzw. Partikelmaterial bezeichnen. *Quasistatisch* wird diese Näherung dadurch, dass in diesem Ausdruck nun die statische Dielektrizitätszahl ϵ durch die *frequenzabhängige* Dielektrizitätsfunktion des Partikels $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ersetzt wird. Die für die optischen Eigenschaften relevanten Größen sind die (frequenzabhängigen) optischen Wirkungsquerschnitte Streu-, Absorptions- und Extinktionsquerschnitt ($C_{\text{sca}}, C_{\text{abs}}, C_{\text{ext}}$). Diese Größen ergeben sich für ein sphärisches Partikel zu

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} \left| \frac{\alpha}{\epsilon_0} \right|^2 = \frac{k^4}{6\pi} (3V)^2 \frac{(\epsilon_1(\omega) - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.9)$$

$$C_{\text{abs}} = k \Im \left(\frac{\alpha}{\epsilon_0} \right) = 3kV \frac{3\epsilon_2(\omega)\epsilon_m}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.10)$$

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}} \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnet k die Wellenzahl der einfallenden Welle und \Im steht für die Bildung des Imaginärteils. Aus diesen Beziehungen lässt sich ablesen, dass die Resonanzfrequenz $\omega_p = E_p/\hbar$ dadurch festgelegt ist, dass der gemeinsame Nenner in Gl. 2.9-2.10 minimal wird. Verläuft ϵ_2 in der Umgebung der Resonanz flach oder ist klein gegenüber $|\epsilon_1|$, dann vereinfacht sich diese Bedingung zu der Resonanzbedingung

$$\epsilon_1(\omega_p) = -2\epsilon_m. \quad (2.12)$$

Insbesondere ergibt sich also im Rahmen der quasistatischen Rechnung keine Abhängigkeit der Plasmonenenergie $E_p = \hbar\omega_p$ von der Partikelgröße³.

Analog lassen sich durch Einsetzen der (statischen) Polarisierbarkeit α eines Sphäroids [18] in Gl. 2.9-2.10 die quasistatischen optischen Querschnitte sphäroidaler Partikel berechnen. Aufgrund der Aufhebung der Formisotropie ist die Polarisierbarkeit in sphäroidalen Partikeln entlang der beiden nicht-entarteten Partikelachsen mit Halbachsenlängen a und b unterschiedlich und lautet

$$\alpha_{a,b} = \frac{V\epsilon_0}{L_{a,b}} \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + \epsilon_m(1/L_{a,b} - 1)} \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnen V das Volumen des sphäroidalen Partikels und $L_{a,b}$ einen geometrischen Formfaktor [18]. Für die hier relevante Langachsenmode eines prolates Sphäroids lautet dieser

$$L_a = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} \right) \quad (2.14)$$

Dabei ist die Exzentrizität e des Sphäroids mit der Länge seiner Halbachsen über $e^2 = 1 - b^2/a^2$ verknüpft. Im Rahmen dieser Arbeit werden, wie oben beschrieben, quasistatische Rechnungen mit den Ergebnissen exakter elektrodynamischer Rechnungen für Sphäroide und Paare sphärischer Partikel verglichen, um die Beiträge strahlender und nichtstrahlender Dämpfung zur Gesamtdämpfung der plasmonischen Anregung zu ermitteln (vgl. Abschnitt 2.4.1).

Stäbchen, Sphäroide und Aggregate

Im vorherigen Abschnitt wurde auf die unterschiedlichen Faktoren, die die spektrale Lage und die Linienbreite der Plasmonenresonanz in Edelmetallnanopartikeln bestimmen, eingegangen. Die Möglichkeit, die Plasmonenresonanz innerhalb des sichtbaren Spektralbereiches durchzustimmen, ist ein wichtiger Grund dafür, dass Edelmetallnanopartikel in den letzten Jahren intensiv erforscht wurden. Ein zweiter Grund ist die auftre-

³Gelegentlich wird für sehr kleine Nanopartikel (wenige Nanometer Durchmesser) eine partikelgrößenabhängige Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega, r)$ verwendet. Solche Korrekturen gegenüber der dielektrischen Funktion des Volumenmaterials spielen jedoch für die hier betrachteten Partikel mit Durchmessern oberhalb von 20 nm eine untergeordnete Rolle [12, 29, 30].

tende lokale elektrische Feldverstärkung in der Umgebung optisch angeregter Edelmetallnanopartikel. Diese Feldverstärkung führt unter anderem zu einer starken Erhöhung des Querschnittes für Mehr-Photonen-Prozesse etwa in Molekülen in der unmittelbaren Partikelumgebung, dadurch lässt sich etwa unter bestimmten Bedingungen das Raman-Signal *einzelner* Moleküle in der Umgebung optisch angeregter Nanopartikel detektieren [31,32]. In sphärischen Nanopartikeln sind sowohl Durchstimmbarkeit der Plasmonenresonanz als auch lokaler Feldverstärkung dadurch Grenzen gesetzt, dass sich die mit steigendem Volumen wachsende Strahlungsdämpfung der Plasmonen bemerkbar macht. Diese begrenzt die Durchstimmbarkeit insofern, als dass die starke Strahlungsdämpfung für Edelmetallnanopartikel mit Durchmessern oberhalb von etwa 120 nm zu einer starken spektralen Verbreiterung der Plasmonresonanz führt [30], die die Detektion kleinerer spektraler Verschiebungen behindert. Die Abnahme der Lebensdauer der plasmonischen Anregung durch die steigende Strahlungsdämpfung sorgt zusätzlich für ein starkes Absinken der mit der Resonanz assoziierten lokalen Feldverstärkung [28, 33]. In nichtsphärischen Partikeln [28,34] und in Aggregaten aus Metallnanopartikeln [33,35,36] sind die erreichbare lokale Feldverstärkung und die spektrale Durchstimmbarkeit wesentlich größer als bei isolierten sphärischen Partikeln. Als Modellsystem zur Untersuchung der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Partikelgeometrie werden häufig sphäroideale Partikel studiert, deren Form etwa der der inzwischen einfach synthetisierbaren Nanostäbchen entspricht (vgl. Abschnitt 2.4.2) [34, 37–41]. Der Großteil dieser Studien beschäftigte sich mit der spektralen Verschiebung der Langachsenplasmonenmode und der elektrischen Feldverstärkung in *kleinen* sphäroidalen Partikeln, wo strahlende Verluste vernachlässigbar sind. In dieser Arbeit geht es um das Verständnis dieser strahlenden Effekte in sphäroidalen Partikeln und ihre Abhängigkeit von der Achsenlänge und dem Partikelvolumen. Um diese Aspekte korrekt zu beschreiben, ist es nötig, einen theoretischen Ansatz zu wählen, der elektrodynamische Effekte in vollem Umfang berücksichtigt. Ein solcher Ansatz, die Asano-Yamamoto-Methode, wird in Abschnitt 3.1 vorgestellt. Auch zu Paaren sphärischer Partikel, dem einfachsten Modellsystem zur elektromagnetischen Kopplung von Plasmonenmoden, wurde eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen durchgeführt [33,36,42–45]. Hauptgegenstand dieser Ar-

beiten war die Untersuchung der Nahfeldkopplung zwischen den Plasmonenresonanzen und der dabei entstehende Feldverstärkung in der Umgebung der optisch angeregten Nanopartikel. Ebenso wie bei sphäroidalen Partikeln lagen die Größen der dabei betrachteten Partikel meist im Bereich weniger zehn Nanometer, so dass strahlende Effekte nicht diskutiert wurden. In Kapitel 5 dieser Arbeit werden diese strahlenden Effekte in Paaren großer Goldnanopartikel gezielt untersucht.

2.4.2 Herstellung von Edelmetallnanopartikeln

Überblick

Nach diesem Kurzüberblick über die optischen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln wird skizziert, welche chemischen und physikalischen Verfahren zur Herstellung dieser Partikel eingesetzt werden. Für eine vollständigere Beschreibung sei auf die Literatur [46,47] verwiesen.

Die nasschemische Herstellung sphärischer Edelmetallnanopartikel wird seit den Pionierarbeiten Michael Faradays [1] im Jahre 1857 betrieben. Innerhalb der letzten Jahre kamen Verfahren zur Synthese von Partikeln exotischerer Form wie etwa Stäbchen, Kugelschalen, Prismen und sternförmiger Partikel hinzu [48]. Einen Überblick über die neueren Synthesemethoden und die optischen Eigenschaften dieser Partikel bietet Ref. 47. Die chemische Herstellung sphärischer Gold- und Silberpartikel mit Durchmessern im Bereich 5-110 nm erfolgt hauptsächlich durch chemische Reduktion der entsprechenden Edelmetallsalze in Lösung [49,50]. Wesentlich aufwendiger als die Synthese sphärischer Nanopartikel ist die Herstellung von Nanostäbchen. Diese haben typischerweise eine Kurzachsenlänge von etwa 15-20 nm, während die Langachse, abhängig von den Präparationsbedingungen, eine Ausdehnung zwischen 30 nm und 1 μm haben kann. Zur Synthese solcher Nanostäbchen werden durch chemische Reduktion erhaltene sphärische Nanopartikel als Keime eingesetzt. Ausgehend von diesen erfolgt das Wachstum von Stäbchen durch kontrollierte Zugabe von Tensiden [51].

Wichtig für die Untersuchung der optischen und strukturellen Eigenschaften der synthetisierten Partikel ist, dass sich eine hohe Uniformität der Partikel in der Partikellösung

erzielen lässt. Für *Ensemble*-Experimente, bei denen über die Eigenschaften vieler Partikel, etwa in einer Küvette oder deponiert auf einem Substrat, gemittelt wird, können anderenfalls die im Experiment zu studierenden Eigenschaften von der inhomogenen Verbreiterung des Ensembles überlagert werden. Deshalb ist etwa bei optischen Anrege-Abfrage-Experimenten, die in der Regel an Partikelensembles durchgeführt werden, eine möglichst enge Größenverteilung der Partikel wichtig.

Alternativ zur Ensembleuntersuchung lassen sich auf die oben beschriebene Art synthetisierte Partikel in hoher Verdünnung auf Substraten eintrocknen und mittels Mikrospektroskopie einzeln spektroskopieren. Beim Aufbringen der Partikel ordnen sich, von der Konzentration abhängig und statistisch verteilt, auch einzelne Partikel in großer Nähe zueinander an, so dass sich auf diese Weise im Prinzip auch Messungen an einzelnen Partikelaggregaten, wie etwa Partikelpaaren, durchführen lassen. Eine kontrolliertere Möglichkeit zur Herstellung von Nanopartikeln in wohldefinierten Anordnungen wie Paaren oder auch Partikelgittern bietet die Elektronenstrahlolithographie (EBL). Ein großer Teil der jüngeren Studien zu den optischen Eigenschaften von Partikelpaaren wurde an EBL-erzeugten Nanopartikeln durchgeführt [52–55], ebenso wird EBL standardmäßig zur Herstellung eindimensionaler [56,57] und zweidimensionaler Partikelanordnungen [25,26,58] eingesetzt. Auch die in Kapitel 6 betrachteten Nanopartikelgitter wurden mittels EBL hergestellt. Während sich mittels EBL zwar nahezu beliebige Partikelanordnungen herstellen lassen, ist die geometrische Form der einzelnen Nanopartikel nur bedingt kontrollierbar. So lassen sich keine perfekt sphärischen Nanopartikel erzeugen, stattdessen entstehen oblate Nanoscheibchen. Dies erschwert den quantitativen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit elektrodynamischen Rechnungen.

Neben der Herstellung von möglichst monodispersen Partikellösungen und geordneten Arrangements ist ein drittes relevantes Feld die Erzeugung von Nanokompositssystemen, die aus Edelmetallnanopartikeln in einem (meist transparenten) Festkörper wie Siliziumoxid, Titanoxid oder Zinkoxid bestehen. Dazu stehen eine Vielzahl physikalischer Methoden, wie etwa die Erzeugung aus der Schmelze, Ionenimplantation, Ionenaustausch und Sputterdeposition zur Verfügung. Details zu diesen Verfahren finden sich in Ref. 59

und den darin enthaltenen Referenzen. Hier wird auf eine an diesem Institut entwickelte Herstellungsmethode für Silbernanopartikel in Titanoxid im Detail eingegangen.

Sputterdeposition kombiniert mit thermischer Behandlung

In diesem Abschnitt wird kurz die von John Okumu an diesem Institut etablierte und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Methode zur Herstellung in Titanoxid eingebetteter Silbernanopartikel vorgestellt [60,61]. Wie in Kapitel 7 gezeigt wird, weisen diese durch DC-Magnetronsputterdeposition hergestellten Partikel Photochromismus auf, sie verändern also bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ihre Farbe. Soll ein solches System für technologische Anwendungen infrage kommen, so ist ein einfacher und skalierbarer Präparationsprozess Grundvoraussetzung [62]. Diese Bedingungen an einen Präparationsprozess sind für die Magnetronsputterdeposition sehr gut erfüllt [63]. Der Nutzen der hier vorgestellten Präparationsmethode geht über einen rein technologischen Mehrwert hinaus: Durch systematische Variation der Präparationsparameter konnten im Rahmen dieser Arbeit Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme mit deutlich reduzierter Plasmonlinienbreite hergestellt werden, an denen wichtige Erkenntnisse zum Mechanismus der photochromen Umwandlung gewonnen werden konnten (siehe Abschnitt 7.2). Aus diesem Grund wird auf den folgenden Seiten kurz diese Herstellungsmethode beschrieben. Über diese Darstellung hinausgehende Details können in den Referenzen 60 und 64 gefunden werden.

Die Präparation der in Titanoxid eingebetteten Silbernanopartikel erfolgt in vier Schritten, drei Depositionsschritten und der thermischen Behandlung als vierten Schritt. Alle Depositionsschritte werden hintereinander in der gleichen Sputteranlage durchgeführt, ohne dabei das Vakuum zu brechen. Im ersten Schritt wird mittels Sputterdeposition von einem Titantarget in einer Sauerstoff-Argon-Atmosphäre eine etwa 30 nm dicke Schicht Titanoxid auf einem gereinigten Glassubstrat deponiert. Das Röntgendiffraktogramm eines auf diese Weise hergestellten Titanoxidfilms ist in Abb. 2.9a gezeigt. Im Beugungswinkelbereich $2\theta = 25^\circ\text{-}55^\circ$ treten keinerlei Röntgenreflexe auf, der Titanoxidfilm ist also amorph [65]. Die im Röntgendiffraktogramm sichtbare breite Schulter im Bereich $2\theta = 25^\circ\text{-}28^\circ$ entsteht durch die Überlagerung des Streusignals des amorphen Titanoxid-

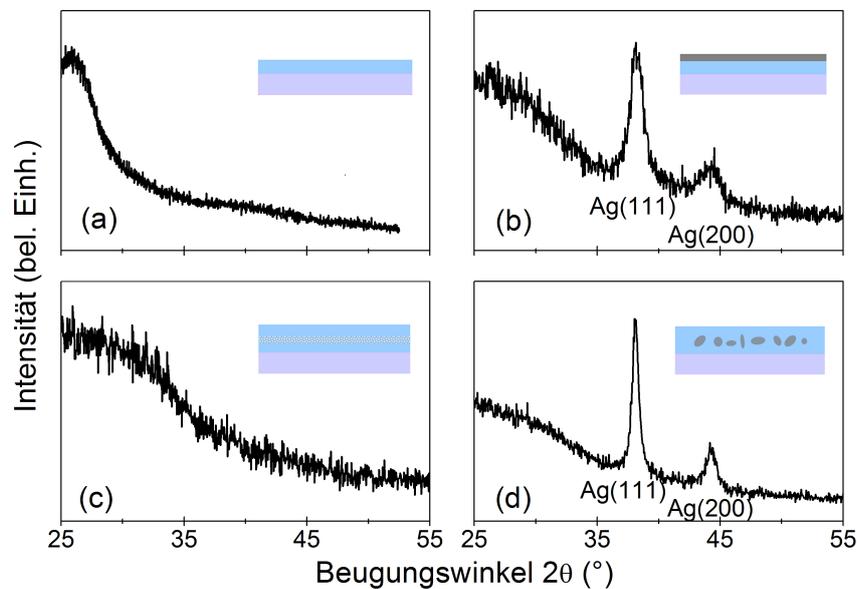


Abb. 2.9: Röntgendiffraktogramme von Ag-TiO₂-Nanokompositsystemen in unterschiedlichen Präparationsstadien. Die Diffraktogramme in den vier Teilbildern wurden jeweils nach dem skizzierten Präparationsschritt aufgenommen.

films mit dem des amorphen Substrats. Im zweiten Präparationsschritt erfolgt das Aufbringen einer Silberschicht auf die Titanoxidschicht. Die Dicke dieser Schicht wurde im Bereich 6-15 nm variiert und hat starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften der entstehenden Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme [60]. Das Röntgendiffraktogramm einer Ag-TiO₂-Probe in diesem Präparationsstadium ist in Abb. 2.9b gezeigt. Neben der oben diskutierten Schulter zeigen sich zwei Reflexe, bei denen es sich um den (111)- sowie den (200)-Reflex des kristallinen Silbers handelt [65].

Als nächstes erfolgt, unter identischen Bedingungen wie im ersten Präparationsschritt, das Aufbringen einer zweiten Titanoxidschicht mit einer Schichtdicke von 30 nm. Das Röntgendiffraktogramm einer Ag-TiO₂-Probe in diesem Präparationsstadium (Abb. 2.9c) weist keine Silberreflexe mehr auf, was sich qualitativ folgendermaßen erklären lässt: Bei der reaktiven Sputterdeposition von Übergangsmetalloxiden kommt es an der oxidierten Targetoberfläche zur Bildung von Sauerstoffionen. Abhängig von der kinetischen Energie der während des Filmwachstums die Filmoberfläche bombardierenden Sauerstoffio-

nen kann sich ein amorpher oder ein kristalliner Metalloxidfilm ausbilden [66]. Wie hier beobachtet beschränkt sich der Einfluss der Sauerstoffionen nicht nur auf die aufwachsende Schicht; offenbar tritt ebenfalls eine Veränderung der Struktur des darunterliegenden Silberfilms ein. So könnte durch das Auftreffen hochenergetischer Sauerstoffionen eine Dispersion des Silberfilms stattfinden. Desweiteren ist denkbar, dass eine Oxidation des dispergierten Silbers in Silberoxid stattfindet. Für dieses Herstellungsverfahren entscheidend ist in jedem Fall, dass die Depositionsparameter derart gewählt sind, dass bei der Formation des amorphen Titanoxidfilms die strukturelle Integrität des darunter befindlichen Silberfilms zerstört wird.

Nach diesen drei Depositionsschritten erfolgt als letztes die thermische Behandlung der Ag-TiO₂-Proben. Diese wird in einem herkömmlichen Rohrofen durchgeführt, in dem die Proben einzeln in einem Quarzglasrohr unter Argon-Atmosphäre für 30-60 Minuten geheizt werden. Die Heiztemperatur wird zwischen 300°C und 500°C variiert. Ebenso wie die anfängliche Silbermenge hat auch die Heiztemperatur großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der entstehenden Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme [60]. Die thermische Behandlung führt zu einer deutlichen Farbveränderung der anfänglich transparenten Ag-TiO₂-Proben, wie die Probenphotos und die optischen Extinktionspektren (Abb. 2.10) zeigen. Vor der thermischen Behandlung (orange Kurve, unteres Photo) verläuft die optische Extinktion im sichtbaren Spektralbereich (1.6 eV-3.0 eV) weitgehend flach und nur im Bereich oberhalb von 3.0 eV zeigt sich ein allmählicher Anstieg aufgrund der Interbandabsorption im Titanoxid [67].

Nach der thermischen Behandlung erscheint die Probe in Transmission bläulich-violett (oberes Photo in Abb. 2.10). Das zugehörige Extinktionsspektrum zeigt eine breite, bei etwa 1.8 eV zentrierte Extinktionsbande, die sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erstreckt (violette Kurve). Das Röntgendiffraktogramm einer Ag-TiO₂-Probe nach der thermischen Behandlung ist in Abb. 2.9d gezeigt. Nach thermischer Behandlung treten dieselben Silberreflexe, die auch vor Aufbringen der zweiten Titanoxidschicht (Abb. 2.9b) sichtbar waren, auf. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (Abb. 2.11) der Proben nach thermischer Behandlung zeigen, dass die Röntgenreflexe von eingebetteten Silbernanopartikeln stammen. Im Querschnittsbild (Abb. 2.11a) sind deutlich inner-

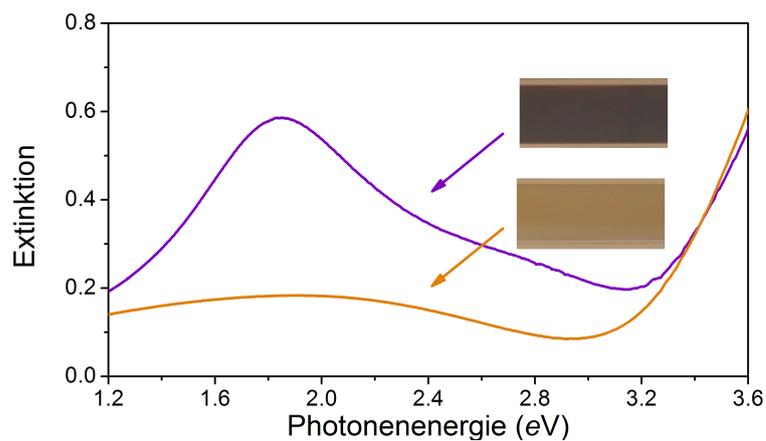


Abb. 2.10: Vergleich der optischen Extinktionsspektren einer Ag-TiO₂-Probe vor (orange Kurve, unteres Photo) und nach der thermischen Behandlung (violette Kurve, oberes Photo). Vor der thermischen Behandlung erscheint die Probe weitgehend farblos und die Extinktion verläuft flach. Danach hingegen ist eine sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erstreckende Extinktionsbande sichtbar. Die Probe erscheint in Transmission bläulich-violett.

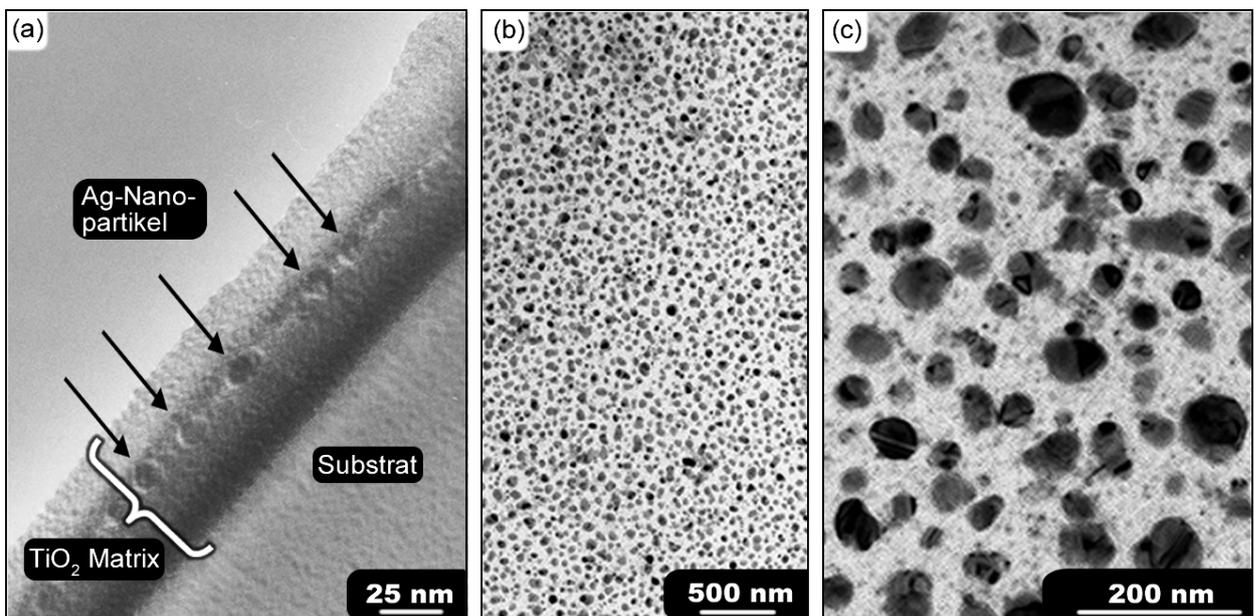


Abb. 2.11: Elektronenmikroskop-Aufnahmen in Titanoxid eingebetteter Silbernanopartikel: a) Im Querschnitt sind in Titanoxid eingebettete Silbernanopartikel (markiert durch Pfeile) deutlich erkennbar. Teilbilder b) und c) zeigen Aufsichtsaufnahmen der eingebetteten Silbernanopartikel. Die Größe der Partikel liegt im Bereich 15-50 nm und die Partikel weisen stark unterschiedliche und teils irreguläre Formen auf. (Aufnahmen von Dr. Martina Luysberg, Forschungszentrum Jülich)

halb der Titanoxidmatrix Nanopartikel erkennbar (markiert durch Pfeile). In Aufsichtsbildern der eingebetteten Silberpartikel (Teilbilder b und c) ist die dichte Anordnung von Partikeln deutlich zu erkennen. Die Partikelgrößen liegen etwa im Bereich 15-50 nm und die Partikel weisen eine sehr starke Form- und Größenvariation auf. An den größeren Partikeln in Teilbild c) lassen sich teilweise gerade Kontrastlinien erkennen. Dies zeigt, dass die betreffenden Partikel aus zwei, an der Kontrastlinie verbundenen Kristalliten bestehen. Kleinere Partikel weisen hingegen in der elektronenmikroskopischen Aufnahme einen weitgehend homogenen Grauwert auf. Daraus lässt sich schließen, dass die kleineren Silberpartikel im Bild weitgehend monokristallin sind und auch die größeren Partikel nur aus wenigen Silberkristalliten bestehen. In Kombination mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich die in Abb. 2.10 auftretende Extinktionsbande als die stark inhomogen verbreiterte Plasmonbande der eingebetteten Silbernanopartikel identifizieren. Die Verbreiterung ist eine Folge der breiten Größen- und Formverteilung der eingebetteten Partikel. Zusätzlich könnte die räumlich inhomogene dielektrische Umgebung der Partikel zur inhomogenen Verbreiterung der Plasmonbande beitragen.

Zusammenfassend wurde erläutert, wie sich durch Kombination von DC-Magnetron-sputtern und thermischer Behandlung in Titanoxid eingebettete Silbernanopartikel mit einer breiten Größen- und Formverteilung erzeugen lassen. Die optischen Eigenschaften dieses Ag-TiO₂-Nanokompositsystems sind von der Plasmonbande des Partikelensembles bestimmt; die Proben weisen eine breite Extinktionsbande im sichtbaren Spektralbereich auf. In Kap. 7 wird gezeigt, dass die auf diese Weise hergestellten eingebetteten Silbernanopartikel neuartige photochrome Eigenschaften aufweisen. Durch eine Optimierung des beschriebenen Herstellungsverfahrens werden die optischen und strukturellen Veränderungen der Partikel unter Bestrahlung experimentell zugänglich gemacht.

2.5 Optisch induzierte Aufheizung von Edelmetallnanopartikeln und ihre Auskühlung durch Wärmetransport

Die Wechselwirkung intensiver ultraschneller Laserpulse mit Edelmetallnanopartikeln wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Die Erforschung der Dynamik dieser

Wechselwirkung hilft, die Unterschiede zwischen nanoskaligen Materialien und Volumenmaterial in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Kopplung zwischen elektronischen Eigenschaften und Gittereigenschaften zu verstehen. Neben diesen Wechselwirkungsprozessen, die *innerhalb* der Nanomaterialien selbst stattfinden, ist es wichtig, die Mechanismen des Wärmetransfers in die Umgebung zu verstehen. Dieser Prozess ist entscheidend, wenn es um die laserinduzierte Transformation dieser Materialien oder etwa um eine selektive Veränderung der Umgebung der Nanomaterialien durch die freigesetzte Wärme geht. Einen Überblick über die jüngere Literatur geben Ref. 20 und die Übersichtsartikel von Hartland [9] sowie von Link und El-Sayed [68].

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen zum Verständnis des Mechanismus des Wärmetransportes von laserangeregten Edelmetallnanopartikeln in ihre Umgebung skizziert. Zunächst wird kurz auf die Dynamik der Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln und Laserpulsen eingegangen, danach wird in größerem Detail der Prozess des Wärmetransfers in die Umgebung diskutiert. Dabei wird anhand einfacher Abschätzungen gezeigt, dass bei Wärmetransport auf der Nanometerskala das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit der nanoskaligen Grenzfläche zu der des Umgebungsmediums eine große Rolle spielen kann. Diese Abschätzungen lassen erwarten, dass die gute thermische Leitfähigkeit der Goldnanopartikel-Wasser-Grenzfläche zum Auftreten des in Kap. 2.5.3 vorgestellten Phänomens der *Überhitzung* der umgebenden Wasserschicht führt.

2.5.1 Überblick über die dynamischen Prozesse

Die Wechselwirkung ultraschneller Laserpulse mit Edelmetallnanopartikeln wurde größtenteils mittels zeitaufgelöster optischer Spektroskopie untersucht [9,68]. Zur Anregung der Partikel werden typischerweise Laserpulse des nah-infraroten, sichtbaren oder nah-ultravioletten Spektralbereichs eingesetzt. Ist die Photonenenergie des Laserpulses auf die Plasmonenresonanz in den bestrahlten Partikeln abgestimmt, so erfolgt auf einer Zeitskala von wenigen zehn Femtosekunden der Zerfall des Plasmons in niederenergetische elektronische Intrabandanregungen oder in eine individuelle elektronische Interbandanregung [12,29]. Alternativ können auch ohne Umweg über die plasmonische

Anregung elektronische Interbandübergänge optisch induziert werden. In beiden Fällen führt die Pulsabsorption zur Ausbildung einer nichtgleichgewichtsartigen Elektronenverteilung [68, 69]. Die Thermalisierung, d. h. die Relaxation zu einer Elektronenverteilung, die wieder einer Fermi-Verteilung entspricht, geschieht über Elektron-Elektron-Streuung auf einer Zeitskala von wenigen hundert Femtosekunden [69]. Aufgrund der geringen Wärmekapazität der Leitungsbandelektronen im Metall kann die daraus resultierende Elektronentemperatur mehrere tausend Kelvin erreichen [70].

Durch Streuung der Elektronen oberhalb der Fermi-Kante mit Phononen kommt es im Anschluss daran zu einem Temperatúrausgleich zwischen der Elektronenverteilung und dem Edelmetallkristallgitter [9]. Die Zeitskala für diesen Prozess liegt im Bereich einer bis weniger Pikosekunden, und es können dabei Gittertemperaturen bis zu etwa 1000 K erreicht werden [71]. Dieser Anstieg der Gittertemperatur führt zur thermischen Expansion der Nanopartikel. Diese zeitabhängige Wärmeausdehnung und auch, wie vor kurzem gezeigt, der thermische Elektronendruck [72] können dabei kohärente Vibrationen der Nanopartikel induzieren. Diese Vibrationsbewegungen wurden intensiv mittels optischer Anrege-Abfrage-Spektroskopie für sphärische Nanopartikel [9] sowie nichtsphärische Partikel untersucht [72–74]. Aus dem Studium der Periodendauer dieser Formoszillationen lassen sich Informationen über die mechanischen Eigenschaften, wie etwa die elastischen Konstanten des nanoskaligen Materials, erhalten [75]. Der letzte Energierelaxationsprozess nach Laseranregung ist der Wärmetransfer über die Partikel-Umgebungs-Grenzfläche durch Phonon-Phonon-Kopplung. In frühen Studien hierzu [76] wurde gezeigt, dass die Zeitskala für den Wärmetransfer für Partikel mit Radien > 10 nm oberhalb von 100 ps liegt. Dieser Prozess ist also um mindestens zwei Größenordnungen langsamer als die Elektron-Phonon-Kopplung, die zum Temperatúrausgleich zwischen Elektronen und Kristallgitter führt. Dieser Vergleich der Zeitskalen wird in Kap. 3.3 nochmals aufgegriffen und eine wichtige Vereinfachung bei der Lösung der Wärmeleitungsgleichung ermöglichen.

2.5.2 Wärmetransfer in die Umgebung

In diesem Abschnitt wird näher auf den letzten gerade genannten Energielaxationsprozess, den Wärmetransfer in die Umgebung des Partikels, eingegangen. Mit abnehmender Partikelgröße steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark an. Es lässt sich daher annehmen, dass der nicht-verschwindende thermische Grenzflächenwiderstand der Partikel-Umgebungs-Grenzfläche für kleine Partikel einen großen Einfluss auf die Dynamik des Wärmetransfers zwischen einem laserangeregten Partikel und seiner Umgebung ausübt. Im folgenden wird der Einfluss des thermischen Grenzflächenwiderstandes auf die Auskühldynamik eines sphärischen Nanopartikels als Funktion der Partikelgröße abgeschätzt. Diese Darstellung ist angelehnt an die Betrachtung von Wilson *et al.* [77]. Dabei werden nacheinander die beiden Grenzfälle verschwindenden Grenzflächenwiderstandes und sehr hohen Grenzflächenwiderstandes betrachtet und charakteristische Auskühlzeiten für diese beiden Grenzfälle abgeschätzt. Im Grenzfall verschwindenden Grenzflächenwiderstandes und damit rein diffusionsgesteuerten Wärmetransfers ist die charakteristische Auskühlzeit τ_D nach pulsartigem Erhitzen des Partikels folgendermaßen abschätzbar: τ_D ist dadurch gekennzeichnet, dass die optisch im Partikel deponierte Energie gerade in eine Flüssigkeitsschale der Dicke der Diffusionslänge $l_D = \sqrt{\kappa\tau_D}$ geflossen ist. Dabei bezeichnet κ die Diffusivität der Flüssigkeit (mit der Einheit m^2/s). In Formelschreibweise lautet diese Bedingung

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_p c_p = 4\pi a^2 l_D c_f \rho_f, \quad (2.15)$$

wobei ρ_p und c_p die Dichte bzw. die spezifische Wärmekapazität des sphärischen Partikels (mit Radius a) bezeichnen. ρ_f und c_f stehen für die entsprechenden Materialkonstanten des Umgebungsmediums. Einsetzen von $l_D = \sqrt{\kappa\tau_D}$ und Auflösen nach der charakteristischen Auskühlzeit ergibt

$$\tau_D = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{c_p \rho_p}{3c_f \rho_f} \right)^2 a^2 \quad (2.16)$$

Betrachten wir den umgekehrten Grenzfall, in dem die Wärmediffusion innerhalb des Umgebungsmediums wesentlich schneller als der Wärmetransport über die Grenzfläche abläuft. Für diesen Fall lässt sich eine Abschätzung der charakteristischen Auskühlzeit τ_I dadurch vornehmen, dass nach der Zeit τ_I gerade die gesamte optisch im Partikel deponierte Wärmeenergie über die Grenzfläche geflossen ist, d. h. $4/3 \cdot \pi a^3 \rho_p c_p = 4\pi a^2 G \cdot \tau_I$. Dabei bezeichnet G die thermische Leitfähigkeit der Partikel-Flüssigkeits-Grenzfläche, mit der Einheit $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$. Auflösen nach der charakteristischen Auskühlzeit in diesem durch die Grenzflächenleitung dominierten Grenzfall τ_I ergibt

$$\tau_I = \frac{c_p \rho_p}{3G} \cdot a \quad (2.17)$$

Durch die Bedingung $\tau_I = \tau_D$ lässt sich ein kritischer Wert der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit, welche die beiden Grenzszenarien voneinander trennt, erhalten:

$$G_C = 3\kappa \frac{(c_f \rho_f)^2}{3c_p \rho_p} \cdot \frac{1}{a} \quad (2.18)$$

Dieser kritische Wert G_C ist eine Funktion der Materialkonstanten im Volumen sowie der Partikelgröße. Gilt für eine gegebene Kombination aus Partikelmaterial und Umgebungsmaterial $G \gg G_C$, so ist der Einfluss der endlichen Grenzflächenleitfähigkeit auf die Auskühldynamik vernachlässigbar (vgl. Gl. 2.16). Im Grenzfall $G \ll G_C$ hingegen bestimmt die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche die Auskühldynamik. Gleichung 2.18 zeigt, dass G_C proportional zum Kehrwert des Partikelradius a ist. Bei schrumpfendem Partikelradius a steigt G_C deshalb stark an und die endliche Grenzflächenleitfähigkeit wirkt sich stärker auf die Dynamik des Wärmetransfers aus. Dies bestätigt die intuitiv getätigte Aussage vom Anfang dieses Kapitels, dass der nicht-verschwindende thermische Grenzflächenwiderstand bei abnehmender Partikelgröße an Einfluss für den Wärmetransfer gewinnt. Die Frage ist, ob für den hier betrachteten Fall von Goldnanopartikeln mit Radien a im Bereich 5-50 nm die nicht-ideale Wärmeleitfähigkeit bereits eine Rolle spielt.

Unter Verwendung der Materialkonstanten von Gold und Wasser aus der Literatur [78, 79] ergibt sich für die kritische Grenzflächenleitfähigkeit

$$G_C = \frac{3087}{a/\text{nm}} \frac{\text{MW}}{\text{m}^2\text{K}}. \quad (2.19)$$

Für Goldnanopartikel mit typischen Radien $a = 5\text{-}50\text{ nm}$ resultiert daraus eine kritische Grenzflächenleitfähigkeit im Bereich $G_C = 60\text{-}600\text{ MW m}^{-2}\text{ K}^{-1}$. Die in der Literatur [77, 80] angegebenen Werte für die Grenzflächenleitfähigkeit von Metallnanopartikeln in Lösung liegen im Intervall $5\text{-}230\text{ MW m}^{-2}\text{ K}^{-1}$. Vergleicht man dies mit dem oben berechneten Intervall für G_C , so ist zu erwarten, dass die Grenzflächenleitfähigkeit einen wichtigen Einfluss auf die Auskühldynamik von Goldnanopartikeln in Wasser hat. In Kap. 8 wird gezeigt, dass eine Quantifizierung dieses Einflusses sehr leicht anhand der funktionalen Abhängigkeit der Auskühlzeit τ vom Partikelradius a vorgenommen werden kann. Es sei deshalb bereits hier auf die Größenabhängigkeit der Auskühlzeiten in den beiden betrachteten Grenzszenarien hingewiesen: Für den Fall verschwindenden thermischen Grenzflächenwiderstandes ergibt die Abschätzung in Gl. 2.17 einen linearen Anstieg der Auskühlzeit mit zunehmendem Partikelradius. Der Grenzfall einer thermischen Grenzflächenleitung, die gegenüber der Wärmediffusion langsam ist, ergibt hingegen einen quadratischen Anstieg der Auskühlzeit mit dem Partikelradius (Gl. 2.16).

2.5.3 Phasenübergang in der Umgebung, Überhitzung

In den vorherigen Abschnitten wurde der Wärmetransfer hauptsächlich mit Augenmerk auf das laserangeregte Nanopartikel und die Eigenschaften der Grenzfläche diskutiert. In diesem kurzen Abschnitt geht es um die Reaktion der umgebenden Flüssigkeit auf den Wärmetransfer. Wird eine Flüssigkeit unter Normalbedingungen bis zu ihrer Verdampfungstemperatur erhitzt, so kommt es zur Nukleation von Dampfblasen innerhalb der Flüssigkeit. Für Wasser erfolgt auf diese Weise unter Atmosphärendruck bei Erreichen der Verdampfungstemperatur von 100°C der Phasenübergang in die gasförmige Phase. Im hier betrachteten Fall des Wärmetransfers laserangeregter Partikel liegen hingegen extreme thermodynamische Bedingungen vor: Die gesamte thermische Energie, die

während der Absorption des Femtosekundenpulses vom Partikel aufgenommen wird, wird auf einer Zeitskala von 100 ps bis 20 ns an die Flüssigkeit abgegeben. Die Heizrate, mit der die Flüssigkeit in direkter Umgebung des Nanopartikels erhitzt wird, kann dabei die Größenordnung 10^{12} K/s erreichen. Dabei kann die Flüssigkeit auf Temperaturen weit oberhalb der Verdampfungstemperatur erhitzt werden, ohne dass Verdampfen der Flüssigkeit einsetzt [81]. Die so überhitzte Flüssigkeit bildet also eine metastabile Phase. Jedoch bleibt die überhitzte Phase nicht bei Überhitzung bis zur kritischen Temperatur hinauf metastabil. Stattdessen wird in Experimenten [82–84], in Übereinstimmung mit den Vorhersagen klassischer Nukleationstheorie [81], ein abrupt einsetzendes, sog. explosives, Verdampfen beobachtet, wenn die Flüssigkeit eine gewisse Schwellentemperatur im Bereich von 80-90% der kritischen Temperatur erreicht. Diese Ergebnisse stammen aus Experimenten auf makroskopischen Längenskalen oder auf der Mikrometerskala. Weitaus weniger ist hingegen über den Prozess der Überhitzung und des explosiven Verdampfens auf der Nanometerskala bekannt. In diesem Fall sind die extremen thermodynamischen Bedingungen auf sehr lokalisierte Bereiche beschränkt, was die Dampfblasenbildung in der Umgebung von Nanopartikeln interessant etwa für selektive Photothermolyse und andere medizinische Anwendungen macht. Einen Überblick über die jüngere Literatur zu diesen Anwendungen gibt Ref. 85, weitere Verweise zu Flüssig-Gasförmig-Phasenübergängen und speziell explosivem Verdampfen bieten die Referenzen 86 und 87.

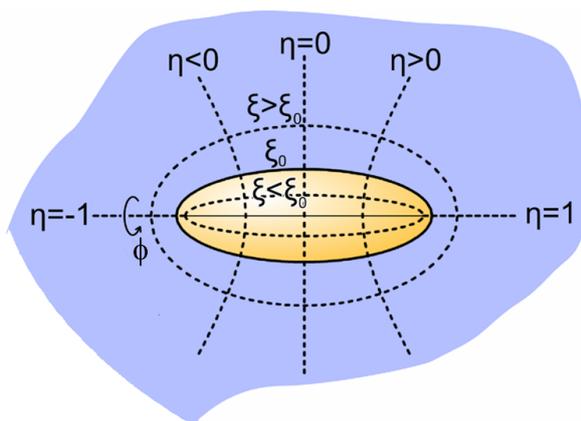
3 Theoretische Methoden

3.1 Optische Eigenschaften von sphäroidalen Edelmetallnanopartikeln

In diesem Abschnitt werden die Grundzüge der exakten elektrodynamischen Lösung des Streuproblems für sphäroidale Partikel skizziert. Diese wurde 1975 von S. Asano und G. Yamamoto veröffentlicht [88] und stellt eine mit der Mie-Theorie vergleichbare Lösung für Rotationssphäroide, sog. sphäroidale Partikel, dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese im folgenden *Asano-Yamamoto-Methode* genannte Lösung implementiert und anhand von Rechnungen die Form- und Größenabhängigkeit der Strahlungsdämpfung von Plasmonen in sphäroidalen Nanopartikeln untersucht (Kap. 4). Im Vergleich zur Mie-Theorie, der exakten Lösung des Streuproblems für sphärische Partikel, deren Implementierung nur wenige Codezeilen benötigt, ist die Asano-Yamamoto-Methode deutlich komplexer und umfangreicher. Aufgrund der Länglichkeit der Implementierung der auftretenden Ausdrücke (der Programmcode umfasst etwa 800 Zeilen) werden in diesem Rahmen nur die Grundzüge der Asano-Yamamoto-Methode skizziert. Für weitere Details sei auf die Referenzen 89 und 90 verwiesen.

In Abb. 3.1 ist die Geometrie eines sphäroidalen Nanopartikels gezeigt. Genauer gesagt handelt es sich um ein *prolates*, d. h. stäbchenförmiges sphäroidales, Partikel. Das natürliche Koordinatensystem zur Beschreibung dieser geometrischen Form ist das sphäroidale

Abb. 3.1: Sphäroidales Nanopartikel in seinem natürlichen Koordinatensystem, dem sphäroidalen Koordinatensystem mit den Koordinaten ξ , η und ϕ . Die Koordinatenfläche $\xi = \xi_0$ fällt mit der Partikeloberfläche zusammen. (Abbildung angelehnt an die Darstellung in Ref. 90)



Koordinatensystem, dessen Koordinaten (ξ, η, ϕ) mit den kartesischen Koordinaten (x, y, z) über die Transformationen

$$x = l(1 - \eta^2)^{1/2}(\xi^2 - 1)^{1/2} \cos \phi \tag{3.1}$$

$$y = l(1 - \eta^2)^{1/2}(\xi^2 - 1)^{1/2} \sin \phi \tag{3.2}$$

$$z = l\eta\xi \tag{3.3}$$

verknüpft sind. Die Größe l bezeichnet dabei den halben Abstand der Brennpunkte des Rotations-Sphäroids. Die sphäroidalen Koordinaten (ξ, η, ϕ) liegen in den Grenzen

$$-1 \leq \eta \leq 1, \quad 1 \leq \xi < \infty, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi. \tag{3.4}$$

Die Partikeloberfläche ist in sphäroidalen Koordinaten, wie in Abb. 3.1 gezeigt, durch $\xi = \xi_0$ beschrieben. Dabei entspricht ξ_0 gerade dem Kehrwert der Exzentrizität e , die wiederum mit der Länge der kurzen Halbachse a und der der langen Halbachse b über $e^2 = 1 - b^2/a^2$ verknüpft ist. Zu den anderen beiden Koordinaten des sphäroidalen Koordinatensystems, η und ϕ , sind in Abb. 3.1 ebenfalls Koordinatenflächen eingezeichnet. Im

sphäroidalen Koordinatensystem separiert die skalare Wellengleichung $\nabla^2\psi + k^2\psi = 0$ vollständig und nach der Notation von Flammer [91] lautet ihre Lösung

$$\psi_{e_{mn}}^{(j)}(c; \eta, \xi, \phi) = S_{mn}(c; \eta) \cdot R_{mn}^{(j)}(c; \xi) \cdot \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} m\phi. \quad (3.5)$$

Der dabei auftretende Parameter c ist über $c = k \cdot l$ mit der Partikelgröße und der Wellenzahl $k = \omega\sqrt{\epsilon\mu}$ der einfallenden elektromagnetischen Welle verknüpft. $m = 0, 1, 2, \dots$ und $n = m, m + 1, m + 2, \dots$ sind Entwicklungskoeffizienten. e und o stehen für „even“ und „odd“ und damit entweder für die Wahl der Kosinus- oder der Sinusfunktion in Gl. 3.5. $S_{mn}(c; \eta)$ ist die sphäroidale Winkelfunktion der Ordnung m und des Grades n . Entsprechend bezeichnet $R_{mn}^{(j)}(c; \xi)$ die sphäroidale Radialfunktion. Der zusätzliche Index $j = 1, 2, 3, 4$ kennzeichnet, ob es sich um die Radialfunktion erster, zweiter, dritter oder vierter Art handelt (siehe Gl. 3.11). Damit diese Lösung der skalaren Wellengleichung der Vektorwellengleichung (Gl. 2.4) genügt, müssen Winkelfunktion $S_{mn}(c; \eta)$ und Radialfunktion $R_{mn}^{(j)}(c; \xi)$ die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dS_{mn}(c; \eta)}{d\eta} \right] + \left(\lambda_{mn}(c) - c^2\eta^2 - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right) S_{mn}(c; \eta) = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{dR_{mn}^{(j)}(c; \xi)}{d\xi} \right] - \left(\lambda_{mn}(c) - c^2\xi^2 + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right) R_{mn}^{(j)}(c; \xi) = 0 \quad (3.7)$$

erfüllen. Dabei bezeichnet $\lambda_{mn}(c)$ Separationskonstanten, deren Werte so zu wählen sind, dass eine stetige Lösung der Wellengleichung im gesamten Winkelbereich entsteht. Die Bestimmung von gültigen Werten für die $\lambda_{mn}(c)$ bildet einen wichtigen Schritt in der Implementierung der Asano-Yamamoto-Methode. Details dazu finden sich in den Referenzen 92 und 93 beschrieben sind.

Die Lösungen von Gl. 3.6 lassen sich als Reihenentwicklung nach den assoziierten Legendrefunktionen erster Art $P_n^m(\eta)$ schreiben:

$$S_{mn}(c; \eta) = \sum_{r=s}^{\infty} d_r^{mn}(c) P_{m+r}^m(\eta), \quad (3.8)$$

wobei $d_r^{mn}(c)$ die Entwicklungskoeffizienten bezeichnet.¹ Der Index s nimmt entweder 0 oder 1 an, abhängig davon, ob $n - m$ gerade oder ungerade ist. Der Strich ' bei der Summation bedeutet hier und im Folgenden, dass nur über jeden zweiten Wert summiert wird, also $r = s, s + 2, s + 4, \dots$. In der Form von Gl. 3.8 stellen die sphäroidalen Winkel­funktionen auf dem Intervall $-1 \leq \eta \leq 1$ einen orthogonalen Satz von Funktionen dar:

$$\int_{-1}^{+1} S_{mn}(\eta) S_{mn'}(\eta) d\eta = \begin{cases} 0, & \text{für } n \neq n' \\ \Lambda_{mn}, & \text{für } n = n' \end{cases} \quad (3.9)$$

mit

$$\Lambda_{mn} = \sum_{r=s}^{\infty} \frac{2 \cdot (r + 2m)!}{(2r + 2m + 1) \cdot r} (d_r^{mn})^2 \quad (3.10)$$

als Normierungsfaktor.

Die Lösungen der Differentialgleichungen für die Radialwellenfunktion (Gl. 3.7) sind etwas länglicher, da es sie in vier unterschiedlichen Arten ($j = 1, 2, 3, 4$) gibt. Je nach Art werden sie als Reihe mit der sphärischen Bessel-Funktion, der sphärischen Neumann-Funktion oder den sphärischen Hankelfunktionen erster oder zweiter Art $z_n^{(j)}(x)$ mit $j = 1, 2, 3, 4$ dargestellt:

$$R_{mn}^{(j)}(c; \xi) = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2} \right)^{m/2} \sum_{r=s}^{\infty} i^{r+m-n} d_r^{mn}(c) \frac{(2m+r)!}{r!} \cdot z_{m+r}^{(j)}(c \cdot \xi) \quad (3.11)$$

mit

$$\alpha = \sum_{r=s}^{\infty} d_r^{mn}(c) \frac{(2m+r)!}{r!}. \quad (3.12)$$

Für die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $d_r^{mn}(c)$ und der oben schon aufgetretenen Eigenwerte $\lambda_{mn}(c)$ sei auf die Referenzen 90 und 93 verwiesen. Als nächstes wird eine Entwicklung der einfallenden ebenen Welle nach Vektorkugelfunktionen vorgenommen, um die Stetigkeitsbedingungen für die elektromagnetischen Felder an der Partikeloberfläche in sphäroidalen Koordinaten ausdrücken zu können. Die recht längli-

¹Strenggenommen gehören zu der Reihenentwicklung auch die Beiträge der assoziierten Legendrefunktionen zweiter Art $Q_n^m(\eta)$. Für das hier betrachtete Problem werden diese jedoch auf der Partikeloberfläche singular und stellen deshalb keine physikalisch sinnvollen Lösungen dar [90].

che Entwicklung lässt sich in Ref. 94 finden. Damit lassen sich die Stetigkeitsbedingungen

$$\left. \begin{aligned} E_{\eta,\text{außen}} &= E_{\eta,\text{innen}}, & E_{\phi,\text{außen}} &= E_{\phi,\text{innen}} \\ H_{\eta,\text{außen}} &= H_{\eta,\text{innen}}, & H_{\phi,\text{außen}} &= H_{\phi,\text{innen}} \end{aligned} \right\} \text{ für } \xi = \xi_0 \quad (3.13)$$

in sphäroidalen Koordinaten separiert ausdrücken. Die Felder außerhalb des Partikels ergeben sich als Superposition der Felder der einfallenden ebenen Welle und der gestreuten Felder. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, dass in der Superposition der Felder die einzelnen Summenglieder der Summe über n nicht separieren, die vier Stetigkeitsbedingungen also nicht gliedweise ausgewertet werden können. Die von Asano und Yamamoto vorgeschlagene Lösung zu diesem Problem besteht in einer weiteren Reihenentwicklung, die es ermöglicht, künstlich weitere Stetigkeitsbedingungen zu erzeugen [88, 90]. Führt man dies durch, so lassen sich die Entwicklungskoeffizienten der gestreuten Welle α_{mn} und β_{mn} bestimmen. Mit diesen Koeffizienten lässt sich dann der Streuquerschnitt für die hier zu betrachtende Langachsenplasmonenmode als

$$C_{\text{sca}} = \frac{\lambda_{(1)}^2}{4\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} \sum_{n'=m}^{\infty} \Pi_{nn'}^m \cdot \Re(\alpha_{mn} \cdot \alpha_{mn'}^* + \beta_{mn} \cdot \beta_{mn'}^*) \quad (3.14)$$

mit

$$\Pi_{nn'}^m = \begin{cases} 0, & \text{für } |n - n'| = \text{ungerade} \\ \sum_{r=s}^{\infty} \frac{2(r+m)(r+m+1)(r+2m)!}{(2r+2m+1)r!} d_r^{mn} d_r^{mn'}, & \text{für } |n - n'| = \text{gerade} \end{cases} \quad (3.15)$$

errechnen. $\lambda_{(1)}$ ist die Wellenlänge des einfallenden Lichtes im umgebenden Medium. Die Operatoren $*$ und \Re bezeichnen komplexe Konjugation bzw. Realteilbildung.

Mittels einer Implementierung der Asano-Yamamoto-Methode werden im vierten Kapitel dieser Arbeit Streulichtspektren sphäroidaler Goldnanopartikel berechnet. Erstmals wird dabei anhand exakter elektrodynamischer Rechnungen die Form- und Größenabhängigkeit der strahlenden Dämpfung von Plasmonen in Goldsphäroidalen untersucht.

3.2 Optische Eigenschaften von Paaren sphärischer Nanopartikel

Im vorherigen Abschnitt wurde die Asano-Yamamoto-Methode, die exakte Lösung des elektrodynamischen Streuproblems für ein sphäroidales Partikel, skizziert. Als nächstes wird eine Theorie vorgestellt, die mit derselben Vollständigkeit das Streuproblem für ein Paar sphärischer Partikel löst. Zunächst sei kurz veranschaulicht, weshalb eine solche Verallgemeinerung der Mie-Theorie auf die Situation mehrerer Partikel nicht trivial ist. Der bei der Herleitung der Mie-Theorie mathematisch anspruchsvollste Teil besteht darin, die ebene Welle in der Basis der Vektorkugelfunktionen mit Ursprung im Partikel auszudrücken [18]. Im Falle der Partikelaggregate müssen zusätzlich, für jedes einzelne Partikel, die elektromagnetischen Streuwellen aller anderen Partikel in Vektorkugelfunktionen mit Ursprung im Mittelpunkt des betrachteten Partikels dargestellt werden. Es müssen also die Matricelemente zwischen Vektorkugelfunktionen mit unterschiedlichen Koordinatenursprüngen berechnet werden. Für den Fall eines Systems aus zwei Partikeln und der Beschränkung auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist diese Transformation erfolgreich von Trinks [95] im Jahre 1935 durchgeführt worden. Wie später gezeigt wurde [42,96], ist für die korrekte Beschreibung der optischen Eigenschaften von Partikelpaaren mit kleinen Partikelabständen die Einbeziehung weit höherer Multipolordnungen nötig. Eine vollständige Lösung der Vektorwellengleichung für beliebig angeordnete Aggregate und beliebige Multipolordnung wurde 1982 von Gérardy und Ausloos veröffentlicht [97]. Der dort vorgestellte Formalismus stellt die Grundlage aller Berechnungen zu Partikelpaaren in dieser Arbeit dar, deshalb wird im folgenden kurz das Vorgehen bei der Herleitung dieser „generalisierten Mie-Theorie“ beschrieben. Die dabei verwendete Notation entspricht der in Ref. 98. Zunächst wird die *lokale* Formulierung beschrieben, die für nicht zu kleine Partikelabstände verwendet werden kann [99]. Die Situation von Metallnanopartikelpaaren, bei denen der Abstand der Metalloberflächen etwa 2 nm unterschreitet, ist durch eine ausschließlich frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion nicht mehr beschreibbar [99, 100]. Stattdessen muss zur Beschreibung der optischen Eigenschaften solcher Paare eine *nicht-lokale* Erweiterung der generalisierten Mie-Theorie vorgenommen werden, die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wird.

3.2.1 Lokale generalisierte Mie-Theorie

Für ein System aus N sphärischen Partikeln eingebettet in ein homogenes Umgebungsmedium lassen sich die Felder außerhalb der Partikel als Summe der gestreuten Felder der N Partikel und der Felder der einfallenden Welle darstellen:

$$\vec{E}_M(\vec{r}) = E_0 \sum_{i=1}^N \sum_{q,p} [c_{qp}(i) \vec{m}_{qp3}(i)(\vec{r}) + d_{qp}(i) \vec{n}_{qp3}(i)(\vec{r})] + \vec{E}_0(\vec{r}) \quad (3.16)$$

$$\vec{H}_M(\vec{r}) = H_0 \sum_{i=1}^N \sum_{q,p} [d_{qp}(i) \vec{m}_{qp3}(i)(\vec{r}) + c_{qp}(i) \vec{n}_{qp3}(i)(\vec{r})] + \vec{H}_0(\vec{r}) \quad (3.17)$$

$\vec{m}_{qp3}(i)(\vec{r})$ und $\vec{n}_{qp3}(i)(\vec{r})$ bezeichnet hierbei die Vektorkugelfunktionen mit Koordinatenursprung im Mittelpunkt des i -ten Partikels. Die Indizes q und p bezeichnen Ordnung und Grad der Funktionen und der Index 3 zeigt an, dass die Funktionen mit der ersten Hankelfunktion gebildet werden (für eine Definition der Vektorkugelfunktionen sei auf Ref. 94 oder 97 verwiesen). Aus den Maxwellgleichungen folgt für die Amplituden der Felder der ebenen Welle im Umgebungsmedium $H_0 = -i\sqrt{\epsilon_m}E_0$. Der Übersichtlichkeit halber wird im folgenden die Ortsabhängigkeit der Felder \vec{r} weggelassen. Die Felder der ebenen Welle lassen sich, ebenso wie in der Mie-Theorie, in der Basis der Vektorkugelfunktionen des j -ten Partikels als

$$\vec{E}_0 = E_0 e^{i(kz+\phi_j)} \vec{e}_x = E_0 \sum_{q,p} [a_{qp}^I(j) \vec{m}_{qp1}(j) + b_{qp}^I(j) \vec{n}_{qp1}(j)] \quad (3.18)$$

$$\vec{H}_0 = iH_0 e^{i(kz+\phi_j)} \vec{e}_y = H_0 \sum_{q,p} [b_{qp}^I(j) \vec{m}_{qp1}(j) + a_{qp}^I(j) \vec{n}_{qp1}(j)] \quad (3.19)$$

darstellen. Die Entwicklungskoeffizienten $a_{qp}^I(j)$ und $b_{qp}^I(j)$ zur Darstellung der ebenen Welle in Vektorkugelfunktionen des j -ten Partikels sind dabei durch

$$a_{qp}^I(j) = e^{i\phi_j} i^{q+1} [\pi(2q+1)]^{1/2} \delta_{p,\pm 1} \quad (3.20)$$

$$b_{qp}^I(j) = p e^{i\phi_j} i^{q+1} [\pi(2q+1)]^{1/2} \delta_{p,\pm 1} \quad (3.21)$$

gegeben. In Gl. 3.18-3.21 beschreibt ϕ_j die Phase, mit der die Welle auf das j -te Partikel trifft, und der Index 1 zeigt an, dass die Vektorkugelfunktionen $\vec{m}_{qp1}(i)$ und $\vec{n}_{qp1}(i)$ mit der ersten Besselfunktion gebildet werden.

Analog lassen sich die Felder im Inneren von Partikel j in der Basis der Vektorkugelfunktionen des j -ten Partikels ausdrücken²:

$$\vec{E}_I = E_0 \sum_{q,p} [a_{qp}(j)\vec{m}_{qp1}(j) + b_{qp}(j)\vec{n}_{qp1}(j)] \quad (3.22)$$

$$\vec{H}_I = H_0 \sum_{q,p} [b_{qp}(j)\vec{m}_{qp1}(j) + a_{qp}(j)\vec{n}_{qp1}(j)], \quad (3.23)$$

wobei innerhalb der Partikel für die Amplituden der Felder $H_0 = -i\sqrt{\epsilon(\omega)}E_0$ gilt. Da die Vektorkugelfunktionen \vec{m}_{qp} und \vec{n}_{qp} ein vollständiges, orthogonales System bilden, lässt sich jede Funktion, die im i -ten Koordinatensystem definiert ist, mit Hilfe einer Projektion durch die Funktionen im j -ten System ausdrücken. Insbesondere gilt dies auch für die Vektorkugelfunktionen des i -ten Partikels:

$$\vec{m}_{qp3}(i) = \sum_{l,m} [\mathcal{T}_{qplm}(i,j)\vec{m}_{lm1}(j) + \mathcal{C}_{qplm}(i,j)\vec{n}_{lm1}(j)] \quad (3.24)$$

$$\vec{n}_{qp3}(i) = \sum_{l,m} [\mathcal{C}_{qplm}(i,j)\vec{m}_{lm1}(j) + \mathcal{T}_{qplm}(i,j)\vec{n}_{lm1}(j)], \quad (3.25)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten gerade die Matrixelemente der Form

$$\mathcal{T}_{qplm}(i,j) = \langle \vec{m}_{qp3}(i) | \vec{m}_{lm1}(j) \rangle = \langle \vec{n}_{qp3}(i) | \vec{n}_{lm1}(j) \rangle \quad (3.26)$$

$$\mathcal{C}_{qplm}(i,j) = \langle \vec{n}_{qp3}(i) | \vec{m}_{lm1}(j) \rangle = \langle \vec{m}_{qp3}(i) | \vec{n}_{lm1}(j) \rangle \quad (3.27)$$

²Der *untere* Index I bei den Feldern \vec{E}_I und \vec{H}_I zeigt an, dass es sich um die Felder im Inneren der Partikel handelt. Dieser sollte nicht mit dem *oberen* Index I, wie er bei den Entwicklungskoeffizienten der äußeren elektromagnetischen Welle $a_{qp}^I(j)$ und $b_{qp}^I(j)$ verwendet wurde, verwechselt werden.

bezeichnen. Aus den Stetigkeitsbedingungen für die Felder auf den Partikeloberflächen (Gl. 2.5) erhält man ein gekoppeltes, lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten $c_{qp}(j)$ und $d_{qp}(j)$ der gestreuten Wellen:

$$c_{lm}(j) - \Gamma_l(j) \sum_{q,p} \sum_{i \neq j}^N [c_{qp}(i) \mathcal{T}_{qplm}(i, j) + d_{qp}(i) \mathcal{C}_{qplm}(i, j)] = \Gamma_l(j) a_{lm}^I(j) \quad (3.28)$$

$$d_{lm}(j) - \Delta_l(j) \sum_{q,p} \sum_{i \neq j}^N [c_{qp}(i) \mathcal{C}_{qplm}(i, j) + d_{qp}(i) \mathcal{T}_{qplm}(i, j)] = \Delta_l(j) b_{lm}^I(j) \quad (3.29)$$

Dabei bezeichnen $\Gamma_l(j)$ und $\Delta_l(j)$ die bekannten Mie-Koeffizienten [18]. Der kritische Schritt besteht in der Herleitung analytischer Ausdrücke für die Transformationsmatrixelemente $\mathcal{T}_{qplm}(i, j)$ und $\mathcal{C}_{qplm}(i, j)$. Wegen ihrer länglichen Form werden die expliziten Ausdrücke hier nicht aufgeführt, stattdessen sein auf die Originalarbeit [97] verwiesen. Der wesentliche Punkt an dieser Stelle ist, dass das durch die Gleichungen 3.28-3.29 gegebene System gekoppelter linearer Gleichungen die exakte Lösung der Vektorwellengleichung für beliebige Aggregate sphärischer Partikel darstellt. Um es numerisch lösbar zu machen, wird dieses Gleichungssystem bei einer bestimmten maximalen Multipolordnung q_{\max} trunziert. Die numerische Lösung dieses Gleichungssystems ergibt dann die Koeffizienten $c_{qp}(j)$ und $d_{qp}(j)$ der von den Partikeln gestreuten Wellen. Setzt man diese in Gl. 3.16-3.17 ein, so erhält man die $2^{q_{\max}}$ -polentwicklung der elektromagnetischen Felder an jedem Ort außerhalb der Partikel. Aus diesen Feldern lassen sich die optischen Querschnitte durch eine Betrachtung des Poynting-Vektors

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{1}{2} \vec{E}_M \times \vec{H}_M^* \\ &= \frac{1}{2} \vec{E}_0 \times \vec{H}_0^* + \frac{1}{2} \left[\sum_{j=1}^N \vec{E}_0 \times \vec{H}_S^*(j) + \vec{E}_S(j) \times \vec{H}_0^* \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\vec{E}_S(l) \times \vec{H}_S^*(j) \right] \end{aligned} \quad (3.30)$$

erhalten, wobei $\vec{E}_S(j)$ und $\vec{H}_S(j)$ die von Partikel j gestreuten Felder bezeichnen und $*$ eine komplex konjugierte Größe kennzeichnet. Die absorbierte Leistung W_{abs} , die Leis-

lung W_0 der einfallenden Welle und die abgestrahlte Leistung W_{sca} ergeben sich durch Integration der entsprechenden Anteile des Poynting-Vektors über eine Oberfläche, die so gewählt ist, dass sich alle Partikel in ihrem Inneren befinden:

$$W_{\text{abs}} = -\Re \int \int \vec{S} \cdot \vec{e}_r da, \quad (3.31)$$

$$W_0 = \frac{1}{2} \Re \int \int [\vec{E}_0 \times \vec{H}_0^*] \cdot \vec{e}_r da, \quad (3.32)$$

$$W_{\text{sca}} = \frac{1}{2} \Re \int \int \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N [\vec{E}_S(l) \times \vec{H}_S^*(j)] \cdot \vec{e}_r da. \quad (3.33)$$

Der Operator \Re bezeichnet dabei die Bildung des Realteils. Aus der Energieerhaltung folgt $W_{\text{sca}} = W_0 - W_{\text{abs}}$. Da das Umgebungsmedium als nicht absorbierend angenommen wird, verschwindet W_0 . Damit entspricht die Summe aller drei Beiträge des Poynting-Vektors gerade der Extinktion $W_{\text{ext}} = W_{\text{abs}} + W_{\text{sca}}$ und diese lässt sich als

$$W_{\text{ext}} = -\frac{1}{2} \Re \int \int \left[\sum_{j=1}^N \vec{E}_0 \times \vec{H}_S^*(j) + \vec{E}_S(j) \times \vec{H}_0^* \right] \cdot \vec{e}_r da \quad (3.34)$$

darstellen. Die Querschnitte für Absorption, Streuung und Extinktion berechnen sich hieraus durch Normierung auf die eingestrahelte Intensität I_0 . Extinktions- und Streuquerschnitt lassen sich auf die in Ref. 97 und Ref. 98 beschriebene Weise darstellen

$$C_{\text{ext}} = -\frac{1}{k^2} \Re \sum_{j=1}^N \sum_{lm} [a_{lm}^{I*}(j) c_{lm}(j) + b_{lm}^{I*}(j) d_{lm}(j)] \quad (3.35)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{1}{k^2} \Re \sum_{j=1}^N \sum_{lm} \left[c_{lm}^*(j) \left(c_{lm}(j) + \frac{c_{lm}(j)}{\Gamma_l(j)} - a_{lm}^I(j) \right) + d_{lm}^*(j) \left(d_{lm}(j) + \frac{d_{lm}(j)}{\Delta_l(j)} - b_{lm}^I(j) \right) \right] \quad (3.36)$$

3.2.2 Nicht-lokale Erweiterung der generalisierten Mie-Theorie

Wie eingangs schon erwähnt, bilden sich in Paaren mit kleinen Partikelabständen bei Anregung der longitudinalen Plasmonenmode stark lokalisierte Ladungsverteilungen in der Nähe der einander zugewandten Apexen aus. Im Grenzfall infinitesimal kleiner Oberflächenabstände würden an den Apexen unendlich hohe Oberflächenladungsdichten entstehen [99]. In der Realität kann eine solche Situation nicht eintreten, was eine Modifikation der generalisierten Mie-Theorie zur korrekten Beschreibung der Situation kleiner Partikelabstände nötig macht [99]. In einfachster Näherung ist diese Unmöglichkeit unendlicher Oberflächenladungsdichten dadurch berücksichtigt, dass durch eine *hydrodynamische* Erweiterung [97, 99] der dielektrischen Funktion eine endliche Kompressibilität des Elektronengases eingeführt wird. In der Schreibweise des Drude-Modells lautet diese nicht-lokale dielektrische Funktion

$$\epsilon_T(\omega, k) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (3.37)$$

$$\epsilon_L(\omega, k) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega(\omega + i\gamma_0) - \beta^2 k^2}. \quad (3.38)$$

ϵ_T bezeichnet die bekannte Dielektrizitätsfunktion für transversale Wellen. Die Dielektrizitätsfunktion für longitudinale Anregungen ϵ_L enthält hingegen einen zusätzlichen Term. Die darin enthaltene Konstante β lässt sich aus einer quantenmechanischen Betrachtung zu $\beta = \sqrt{3/5} \cdot v_F$ ermitteln, wobei v_F die Fermigeschwindigkeit im Metall ist [99]. Aus dieser Erweiterung ergeben sich einige interessante Konsequenzen, wie die Anregbarkeit von Volumenplasmonen im Metall und damit etwas veränderte Grenzbedingungen an der Metalloberfläche. Für weitere Details sei auf die Referenzen 99 und 101 verwiesen.

Relevant für die praktische Berechnung der optischen Querschnitte ist lediglich, dass der Mie-Koeffizient $\Delta_l(j)$ in der nicht-lokalen Formulierung durch

$$\Delta_l^{\text{NL}}(j) = - \left(\frac{j_l(ka)}{h_l(ka)} \right) \frac{\epsilon_m \left[j_l^\dagger(k_T(j)a) - f_l(k_L(j)a) \right] - \epsilon_T^j(\omega) \left[j_l^\dagger(ka) - f_l(k_L(j)a) \right]}{\epsilon_m \left[j_l^\dagger(k_T(j)a) - f_l(k_L(j)a) \right] - \epsilon_T^j(\omega) \left[h_l^\dagger(ka) - f_l(k_L(j)a) \right]} \quad (3.39)$$

ersetzt werden muss. Dabei wird nun innerhalb der Partikel zwischen dem transversalen und dem longitudinalen Wellenvektor $k_T(j)$ bzw. $k_L(j)$ unterschieden. k bezeichnet den Wellenvektor im umgebenden Medium und a den Partikelradius. In Gl. 3.39 ist außerdem

$$\begin{aligned} j_l^\dagger(z) &= \frac{1}{j_l(z)} \frac{d}{dz} [z j_l(z)] \text{ und} \\ f_l(z) &= l(l+1) \frac{j_l(z)}{z \frac{d}{dz} j_l(z)}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Alle anderen Formeln und insbesondere die optischen Querschnitte bleiben in ihrer alten Form bestehen. Bei Einzelpartikeln werden Volumenplasmonen erst ab der Plasmafrequenz ω_0 angeregt. Für Gold gilt $\omega_0 = 9 \text{ eV}$ (vgl. Abb. 2.1), somit spielen nicht-lokale Effekte bei plasmonischen Anregungen in einzelnen Goldnanopartikeln mit den hier relevanten Dimensionen keine Rolle. Lediglich bei Partikeln mit Radien von wenigen Nanometern führt die Erweiterung um nicht-lokale Effekte zu einer geringen Blauverschiebung der Plasmonenresonanz [12]. Bei den in Kap. 5 vorgestellten Rechnungen wird für Partikelpaare mit Oberflächenabständen kleiner als 2 nm die vorgestellte nicht-lokale Form der generalisierten Mie-Theorie verwendet. Für Partikelpaare mit größeren Abständen ergeben sich bei Verwendung der nicht-lokalen Form zur Berechnung der Streulichtspektren keine Unterschiede zur lokalen Form.

3.3 Wärmetransfer in laserangeregten sphärischen Nanopartikeln

In diesem Abschnitt wird die Wärmeleitungsgleichung für die Situation eines laserangeregten sphärischen Nanopartikels gelöst. In Kap. 2.5.2 wurde anhand einfacher Abschätzungen gezeigt, dass für die Dynamik des Wärmetransfers die Wärmeleitung über die nanoskalige Partikel-Umgebungs-Grenzfläche eine wichtige Rolle spielt. Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung sollte deshalb den nicht-verschwindenden thermischen Widerstand der Grenzfläche vollständig berücksichtigen. Mit dieser Lösung lassen sich die Partikeltemperatur sowie die Temperatur an einem beliebigem Ort in der umgebenden Flüssigkeit für unterschiedliche Anregungsbedingungen berechnen.

Diese Methode wird im Rahmen dieser Arbeit zu den folgenden drei Zwecken eingesetzt:

- i) Beschreibung der Auskühldynamik von Goldnanopartikeln in Wasser nach Anregung durch Femtosekundenpulse (Abschnitt 8.1)
- ii) Berechnung der in die unmittelbare Umgebung freigesetzten Wärme bei Dauerstrichanregung von Goldnanopartikeln in Wasserumgebung (Abschnitt 8.2)
- iii) Abschätzung der Erwärmung von in Titanoxid eingebetteten Silbernanopartikeln unter Dauerstrichbestrahlung (Abschnitt 7.2)

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Lösungen der Wärmeleitungsgleichung für den Fall der Pulsanregung und den der Dauerstrichanregung nacheinander in getrennten Abschnitten diskutiert.

3.3.1 Lösung der Wärmeleitungsgleichung – Pulsanregung

In diesem Abschnitt wird zunächst der Fall der Wärmedeposition im Partikel mittels eines kurzen Laserpulses erörtert. Die Prozesse, die zu der Erwärmung des Kristallgitters des Partikels nach Absorption des Laserpulses führen, wurden bereits in Kap. 2.5.1 betrachtet. Ein Vergleich der Zeitskalen der unterschiedlichen dynamischen Prozesse erlaubt zwei wichtige Vereinfachungen bei der Beschreibung der Wärmeleitung: Zum einen ist die Dauer der im Experiment verwendeten Femtosekundenpulse deutlich kürzer als die Zeitskala, auf der die Pulsenergie an das Kristallgitter des Partikels übertragen wird (etwa 1 ps). Diese wiederum ist etwa zwei Größenordnungen kürzer als die Zeitskala des Wärmetransfers in die Umgebung des Partikels (etwa 100 ps). Somit kann für die Beschreibung der Auskühldynamik die thermische Aufheizung des Partikels als instantan angenommen werden. Zum anderen ist innerhalb des Partikels der Wärmetransport aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit der freien Elektronen deutlich schneller der Wärmetransfer in die Umgebung über Phonon-Phonon-Kopplung. Die zweite Vereinfachung bei der Beschreibung der Wärmeleitung ist deshalb, dass die Temperatur des Partikels während der Auskühlung als räumlich homogen angenommen werden kann.

Mit diesen beiden Vereinfachungen ist der Wärmetransfer von einem sphärischen Partikel mit Radius a in die umgebende Flüssigkeit durch die folgenden Differentialgleichungen bestimmt:

$$M c_p \frac{d}{dt} T_p(t) + 4\pi a^2 G \cdot (T_p(t) - T_f(r = a, t)) = 0 \quad (3.41)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} T_f(r, t) \right]_{r=a} + G/K \cdot (T_p(t) - T_f(r = a, t)) = 0, \quad (3.42)$$

wobei c_p für die spezifische Wärmekapazität und M für die Masse des Partikels stehen. $T_p(t)$ und $T_f(r \geq a, t)$ bezeichnen die Temperatur von Partikel bzw. umgebender Flüssigkeit (im radialen Abstand r vom Partikelmittelpunkt). Die thermische Leitfähigkeit K der Flüssigkeit sei, ebenso wie alle anderen Materialkonstanten, temperaturunabhängig. Die erste der beiden obigen Gleichungen ist eine Kontinuitätsgleichung; zu allen Zeiten nach der Laseranregung zum Zeitnullpunkt ist die zeitliche Änderung der im Partikel gespeicherten Wärmeenergie gleich dem Fluss über die Partikel-Flüssigkeit-Grenzfläche. Dieser Fluss ist proportional zu der Partikeloberfläche $4\pi a^2$, der Temperaturdifferenz an der Grenzfläche und der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit G . Die zweite Gleichung verknüpft die Ortsableitung der radialen Temperaturverteilung in der Flüssigkeit an der Partikeloberfläche mit dem Fluss über die Partikel-Flüssigkeits-Grenzfläche. In klassischen Arbeiten zu Wärmetransfer wird diese Gleichung auch als *Newton'sches Gesetz* bezeichnet [102]. Beide Gleichungen sind nicht explizit temperaturabhängig. Zur Vereinfachung der Notation wird deshalb eine gemeinsame Ausgangstemperatur von Partikel und Flüssigkeit $T_0 = 0$ K angenommen. Für die spätere Übertragung auf endliche Ausgangstemperaturen T_0 muss man sich lediglich klarmachen, dass alle hier berechneten Temperaturen T_p und T_f strenggenommen Temperaturanstiege gegenüber der gemeinsamen Ausgangstemperatur von Partikel und Flüssigkeit bezeichnen.

Für den in diesem Abschnitt zu behandelnden Fall der deltapulsförmigen Energiedeposition, die im Partikel zur Zeit $t = 0$ einen Temperaturanstieg $T_p^* \equiv T_p(t = 0)$ erzeugt,

lässt sich durch Transformation in die Laplace-Domäne die erste der beiden Differentialgleichungen in eine algebraische Gleichung umwandeln.

$$M c_p \left(s \cdot \tilde{T}_p(s) - T_p^* \right) + 4 \pi a^2 G \cdot \left(\tilde{T}_p(s) - \tilde{T}_f(r = a, s) \right) = 0 \quad (3.43)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \tilde{T}_f(r, s) \right]_{r=a} + G/K \cdot \left(\tilde{T}_p(s) - \tilde{T}_f(r = a, s) \right) = 0 \quad (3.44)$$

Auflösen von Gl. 3.43 nach $\tilde{T}_p(s)$ ergibt

$$\tilde{T}_p(s) = \frac{M c_p T_p^* + 4 \pi a^2 G \cdot \tilde{T}_f(r = a, s)}{M c_p s + 4 \pi a^2 G}, \quad (3.45)$$

womit sich nach Einsetzen in Gl. 3.44 die Partikeltemperatur eliminieren lässt:

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \tilde{T}_f(r, s) \right]_{r=a} = G/K \cdot \left(\tilde{T}_f(r = a, s) - \frac{M c_p T_p^* + 4 \pi a^2 G \cdot \tilde{T}_f(r = a, s)}{M c_p s + 4 \pi a^2 G} \right) \quad (3.46)$$

An dieser Stelle erweist sich die Transformation in die Laplace-Domäne ein zweites Mal als hilfreich: Für die Situation der Wärmediffusion von einer Kugelschale mit Radius a aus in ihre äußere Umgebung nimmt die räumliche Temperaturverteilung in der Laplace-Domäne die einfache Form [102]

$$\tilde{T}_f(r > a, s) = \frac{A \cdot \exp(-q(r - a))}{r} \quad (3.47)$$

an. Dabei ist q mit der konjugierten Zeitvariable s und der thermischen Diffusivität der Flüssigkeit über $q = \sqrt{s/\kappa}$ verknüpft. Die Diffusivität wiederum stellt eine Materialkonstante dar, die durch $K/(\rho_f c_f)$ gegeben ist. Der Wert der Konstanten A lässt sich durch Einsetzen des Ansatzes aus Gl. 3.47 und seiner Ortsableitung in Gl. 3.46 zu

$$A = \frac{a^2 g M c_p T_p^*}{q a M c_p s + 4 \pi q a^3 G + M c_p s + 4 \pi a^2 G + a g M c_p s} \quad (3.48)$$

bestimmen. Dabei wurde $g = G/K$ gesetzt. Setzt man diesen Wert für A in Gl. 3.47 ein, so erhält man die vollständige Lösung der räumlichen Temperaturverteilung in der Flüssig-

keit $T_f(r, p)$. Diese wiederum wird in Gl. 3.45 eingesetzt, um die Partikeltemperatur in der Laplace-Domäne

$$\tilde{T}_p(s) = \frac{(qa + 1 + ag) M c_p T_p^*}{qa M c_p s + 4\pi qa^3 G + M c_p s + 4\pi a^2 G + ag M c_p s} \quad (3.49)$$

zu bestimmen. Nach Anwendung der inversen Laplace-Transformation, entweder mittels einer Partialbruchzerlegung oder durch Konsultation der Literatur [103], ergibt sich die Partikeltemperatur als Funktion der Zeit zu

$$T_p(t) = \frac{2ka^2 g^2 T_p^*}{\pi} \int_0^\infty \frac{\exp(-\kappa u^2 t/a^2) u^2}{(u^2(1 + ag) - kag)^2 + (u^3 - kagu)^2} du. \quad (3.50)$$

Hier wurde die dimensionslosen Konstante $k = 4\pi a^3 \rho_f c_f / (M c_p)$ eingeführt. Die Notation entspricht der von Carslaw und Jaeger [102]. Darüber hinaus lässt sich nun die Temperaturverteilung innerhalb der Flüssigkeit als Funktion der radialen Koordinate angeben. Dies ist meines Wissens die erste Herleitung eines geschlossenen Ausdrucks für die Situation der Wärmeleitung aus einem Nanopartikel in seine Umgebung unter Einbeziehung endlicher Grenzflächenleitfähigkeit. Die Temperatur der innersten Flüssigkeitsschale ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 3.50 in die Kontinuitätsgleichung (Gl. 3.41):

$$\begin{aligned} T_f(r = a, t) &= T_p(t) + \frac{M c_p}{4\pi a^2 G} \cdot \frac{d}{dt} T_p(t) \\ &= \frac{2ka^2 g^2 T_p^*}{\pi} \int_0^\infty \frac{u^2 \exp(-\kappa u^2 t/a^2)}{(u^2(1 + ag) - kag)^2 + (u^3 - kagu)^2} du \\ &\quad - \frac{M c_p k g^2 T_p^*}{2\pi^2 a^2 G} \int_0^\infty \frac{\kappa u^4 \exp(-\kappa u^2 t/a^2)}{(u^2(1 + ag) - kag)^2 + (u^3 - kagu)^2} du \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$(3.52)$$

Der zeitliche Verlauf der Temperatur in einer Flüssigkeitsschale im radialen Abstand $r > a$ vom Partikelmittelpunkt ist dann durch

$$T_f(r, t) = \frac{2a}{r\sqrt{\pi}} \int_{(r-a)/(2\sqrt{\kappa t})}^\infty T_f\left(r = a, t - \frac{(r-a)^2}{4\kappa\mu^2}\right) e^{-\mu^2} d\mu \quad (3.53)$$

gegeben. Die in Gl. 3.50-3.53 auftretenden Integrale lassen sich numerisch auswerten, so dass sich der zeitliche Verlauf der Partikeltemperatur und die sich einstellende räumliche Temperaturverteilung einfach berechnen lassen. In Kap. 8 werden die berechneten Temperaturverläufe mit experimentell bestimmten zeitlichen Verläufen der thermischen Gitterausdehnung der Partikel nach Laseranregung verglichen. Daher sei im folgenden erläutert, wie sich Temperaturanstiege $T_p(t)$ in relative Gitterausdehnungen umrechnen lassen.

Bei bekanntem Laserfluss F und Absorptionsquerschnitt des Partikels σ_{abs} wird der als Folge der Pulsabsorption maximal erreichte Temperaturanstieg T_p^* gegenüber der Ausgangstemperatur T_0 aus der impliziten Beziehung

$$M \int_{T_0}^{T_0+T_p^*} c_p(T) dT = \sigma_{\text{abs}} \cdot F \quad (3.54)$$

berechnet. Dabei bezeichnen M die Masse des Partikels und $c_p(T)$ die temperaturabhängige spezifische Wärme. Die Temperaturabhängigkeit von c_p ist Ref. 104 entnommen. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Temperaturabhängigkeit der Materialkonstanten bei diesem Ansatz nicht rigoros berücksichtigt ist, da bei der Lösung der Wärmeleitungsgleichung alle Materialkonstanten zunächst als temperaturunabhängig angenommen werden. Ohne diese Vereinfachung hingegen wäre eine geschlossene Lösung der Wärmeleitung unter Einbeziehung der endlichen Grenzflächenleitfähigkeit bestenfalls mit erheblichem Mehraufwand möglich. Systematische Untersuchungen zeigen, dass die Beschreibung der Auskühldynamik durch temperaturunabhängige Materialkonstanten auch für hohen Partikeltemperaturen zu richtigen Ergebnissen führt [104]. Aus dem bei gegebenem Anregungsfluss mittels Gl. 3.54 numerisch bestimmten Temperaturanstieg T_p^* wird über Gl. 3.50 der zeitliche Verlauf der Partikeltemperatur $T_p(t)$ berechnet. Der dazugehörige Verlauf der relativen Gitterausdehnung $(a(t) - a_0)/a_0 \equiv \Delta a(t)/a_0$ lässt sich

dann mit Hilfe des (temperaturabhängigen) Ausdehnungskoeffizienten α (siehe Ref. 104) aus

$$\frac{\Delta a(t)}{a_0} = \int_{T_0}^{T_0+T_p(t)} \alpha(T) dT \quad (3.55)$$

bestimmen. Dabei bezeichnet a_0 die Gitterkonstante bei der Ausgangstemperatur T_0 . Die Anpassung des auf diese Art errechneten zeitlichen Verlaufes der Gitterausdehnung an experimentelle Daten aus zeitaufgelöster Röntgenstreuung erlaubt die erstmalige Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit der Goldnanopartikel-Wasser-Grenzfläche (Abschnitt 8.1.2). Die Berechnung der transienten Flüssigkeitserwärmung mittels Gl. 3.53 ermöglicht es darüber hinaus, die Schwellentemperatur für das experimentell beobachtete Auftreten nanoskaliger Wasserdampfblasen zu bestimmen (Abschnitt 8.1.4).

3.3.2 Lösung der Wärmeleitungsgleichung – Dauerstrichanregung

Für den Fall der Dauerstrichanregung ist, anders als bei der Pulsanregung des Partikels, zu erwarten, dass sich kurze Zeit nach Beginn der Bestrahlung ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Energieaufnahme des Partikels aus dem optischen Strahl und dem Wärmefluss in die Umgebung des Partikels einstellt. Dadurch lässt sich extrem lokalisiert eine stationäre Temperaturerhöhung in der Umgebung des Partikels erzielen. Die Abhängigkeit der sich einstellenden Temperaturverhältnisse von der Partikelgröße und den Anregungsparametern wird in Abschnitt 8.2 genauer untersucht. Die dazu benötigten Ausdrücke werden in diesem Abschnitt hergeleitet. Auch im Fall der Dauerstrichanregung der Partikel spielt die Grenzflächenleitfähigkeit eine große Rolle für die entstehenden Temperaturverteilungen. Wie schon im vorherigen Abschnitt wird die endliche Grenzflächenleitfähigkeit zwischen Metallnanopartikel und Umgebungsmedium in der Lösung der Wärmeleitungsgleichung vollständig berücksichtigt. Die Herleitung ist in großen Teilen analog zum Fall der Pulsanregung der Partikel, lediglich die Randbedingungen sind etwas anders: Zum Zeitnullpunkt werden Partikel- und Umgebungstemperatur als gleich angenommen. Für $t > 0$ wird dem Partikel eine zeitlich konstante

Heizleistung Q zugeführt. Der Temperaturverlauf ist in diesem Fall durch die folgenden Differentialgleichungen bestimmt:

$$Mc_p \frac{d}{dt} T_p(t) - Q + 4\pi a^2 G \cdot (T_p(t) - T_f(r = a, t)) = 0 \quad (3.56)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} T_f(r, t) \right]_{r=a} + G/K \cdot (T_p(t) - T_f(r = a, t)) = 0 \quad (3.57)$$

In der ersten der beiden Differentialgleichungen tritt nun zusätzlich, im Vergleich zu Gl. 3.41, die Heizleistung Q auf. Die zweite Gleichung, die den Wärmefluss aus Sicht des Umgebungsmediums beschreibt, ist gegenüber der Situation der Pulsanregung unverändert. Mit $Q = \text{const.}$ und $T_p^* \equiv T_p(t = 0) = 0$ ergibt die Laplace-Transformation

$$Mc_p s \cdot \tilde{T}_p(s) - \frac{Q}{s} + 4\pi a^2 G \cdot (\tilde{T}_p(s) - \tilde{T}_f(r = a, s)) = 0 \quad (3.58)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \tilde{T}_f(r, s) \right]_{r=a} + G/K \cdot (\tilde{T}_p(s) - \tilde{T}_f(r = a, s)) = 0. \quad (3.59)$$

Analog zum Vorgehen im Falle der Pulsanregung wird Gl. 3.58 nach $\tilde{T}_p(s)$ aufgelöst:

$$\tilde{T}_p(s) = \frac{4\pi a^2 G s \cdot \tilde{T}_f(r = a, s) + Q}{s \cdot (Mc_p s + 4\pi a^2 G)} \quad (3.60)$$

Einsetzen dieses Ausdruckes in Gl. 3.59 und anschließende Rücktransformation in die Zeitdomäne liefert die folgenden Ausdrücke für Partikeltemperatur und Temperatur in der Flüssigkeit

$$T_p(t) = \frac{Q(1 + ag)}{4\pi a^2 K g} - \frac{1}{2} \frac{Q a k^2 g^2}{\pi^2 K} \times \int_0^\infty \frac{\exp(-\kappa u^2 t / a^2)}{(u^2(1 + ag) - kag)^2 + (u^3 - kagu)^2} du \quad (3.61)$$

$$T_f(r = a, t) = \frac{Mc_p}{4\pi a^2 G} \frac{d}{dt} T_p(t) + T_p(t) - \frac{Q}{4\pi a^2 G} \quad (3.62)$$

$$T_f(r > a, t) = \frac{2a}{r\sqrt{\pi}} \int_{(r-a)/(2\sqrt{\kappa t})}^\infty T_f\left(r = a, t - \frac{(r-a)^2}{4\kappa\mu^2}\right) e^{-\mu^2} du \quad (3.63)$$

Damit ist auch für den Fall der Dauerstrichanregung von Nanopartikeln der Wärmetransfer in die Umgebung vollständig beschrieben. Wie eingangs erwähnt, werden diese Ausdrücke in den Modellrechnungen in Abschnitt 8.2 dazu benutzt werden, die Temperaturverhältnisse in der Umgebung von mittels Dauerstrichbestrahlung angeregten Partikeln zu untersuchen.

4 Strahlende Effekte in sphäroidalen Edelmetallnanopartikeln

In diesem Kapitel wird anhand theoretischer Rechnungen die strahlende Dämpfung von Plasmonen in sphäroidalen Goldnanopartikeln untersucht. Dabei wird die in Abschnitt 3.1 vorgestellte Asano-Yamamoto-Methode, eine elektrodynamische Theorie zur Berechnung der optischen Eigenschaften sphäroidaler Nanopartikel, die elektrodynamische Retardierungseffekte in vollem Umfang berücksichtigt, eingesetzt. Der enorme Mehraufwand gegenüber einer einfachen quasistatischen Betrachtung, wie sie von vielen Autoren durchgeführt wird, ist dadurch gerechtfertigt, dass für viele Anwendungen, wie z. B. oberflächenverstärkte Raman-Streuung [105] oder biophysikalische Markierung mittels Nanopartikeln [7], Edelmetallnanopartikel mit Durchmessern bis zu etwa 80 nm verwendet werden. Für Partikel dieser Größe stellt der quasistatische Ansatz nur noch eine sehr grobe Näherung dar, wie der Vergleich zwischen Streulichtspektren, die mit der Asano-Yamamoto-Methode berechnet wurden, mit einem berechneten Spektrum aus der quasistatischen Näherung zeigt. Die schwarze Kurve in Abb. 4.1 zeigt ein quasistatisch berechnetes Streulichtspektrum eines Goldsphäroids mit dem Achsenverhältnis 2:1. Die Modellrechnung wurde, wie alle Rechnungen in diesem Kapitel, für ein Partikel in einem homogenen Einbettmedium mit Brechungsindex 1.51 durchgeführt. Dabei wurde die experimentell von Johnson und Christy bestimmte Dielektrizitätsfunktion von Gold [10] verwendet. Da die quasistatische Näherung keine elektrodynamischen Retardierungseffekte berücksichtigt, liegt die Plasmonenenergie nach quasistatischer Näherung unabhängig vom Partikelvolumen bei etwa 2.0 eV. Der Vergleich mit den elektrodynamisch berechneten Streulichtspektren (rote Kurven) zeigt, dass bereits für einen Äquivalentradius von $R_V = 20$ nm, d. h. für ein Sphäroidvolumen, das dem eines sphärischen Partikels mit Radius 20 nm entspricht, starke Abweichungen gegenüber der quasistati-

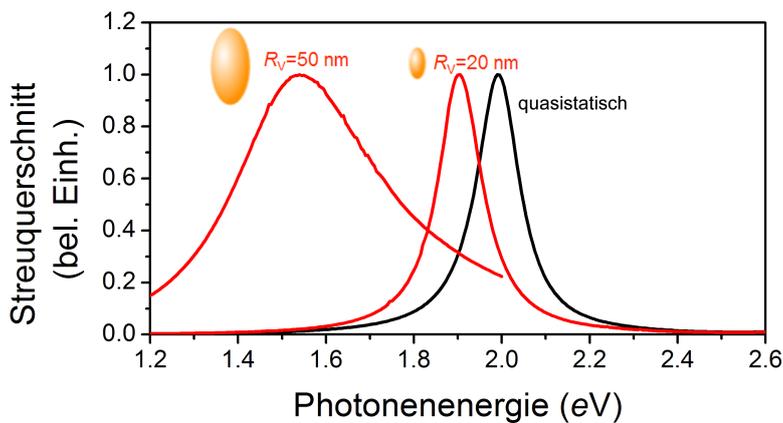


Abb. 4.1: Vergleich zwischen Streulichtspektren von Goldsphäroidalen aus quasistatischer Näherung mit Spektren, die mittels elektrodynamischer Theorie berechnet wurden. Die Modellrechnung wurde für ein Goldsphäroid mit Achsenverhältnis 2:1 durchgeführt. Das Streulichtspektrum auf der Basis der quasistatischen Näherung (schwarze Kurve) ergibt eine Plasmonenenergie von etwa 2.0 eV. Da die quasistatische Näherung keine elektrodynamischen Retardierungseffekte berücksichtigt, ist die berechnete Resonanzlage unabhängig von der Partikelgröße. Das elektrodynamisch berechnete Streulichtspektren für einen Äquivalentradius von $R_V = 20$ nm, d. h. für ein Sphäroidvolumen, das dem einer Kugel mit 20 nm-Radius entspricht, zeigt bereits starke Abweichungen gegenüber dem quasistatisch berechneten. Noch drastischer sind die Abweichungen zwischen quasistatischer und elektrodynamischer Rechnung für $R_V = 50$ nm.

schen Näherung auftreten. So liegt nach elektrodynamischer Rechnung für $R_V = 20$ nm die Plasmonenenergie des Goldsphäroids bei etwa 1.9 eV. Diese spektrale Verschiebung der Resonanz gegenüber der quasistatischen Rechnung ist eine Folge der dynamischen Depolarisation (vgl. Abschnitt 2.4). Für einen Äquivalentradius $R_V = 50$ nm tritt diese Größenabhängigkeit der Resonanzlage noch stärker in Erscheinung, die Plasmonenenergie liegt bei etwa 1.55 eV. Zusätzlich lässt sich eine starke Verbreiterung der Resonanz beobachten, was eine Folge der starken Zunahme der Strahlungsdämpfung mit steigender Partikelgröße ist. Der wachsende Einfluss von strahlendem Plasmonenzerfall bei steigender Partikelgröße und ihre Auswirkungen auf Plasmonresonanzlage und -breite werden bereits seit mehreren Jahrzehnten in der Literatur diskutiert [28, 105, 106]. Eine systematische Untersuchung der Formabhängigkeit der Strahlungsdämpfungsrate anhand von elektrodynamischen Rechnungen wurde bisher jedoch meines Wissens nicht unternommen. Für die Untersuchung in diesem Kapitel werden Streulichtspektren von Goldsphäroidalen unterschiedlicher Größe und Achsenverhältnisse berechnet. Bei konstantem Partikelvolumen ($R_V = 50$ nm) wird das Achsenverhältnis im Bereich 1:1 (Grenzfall eines sphärischen Partikels) bis 4:1 variiert. Aus den berechneten Streulichtspektren werden die plasmonische Linienbreite Γ und Plasmonenergie E_p bestimmt und gegeneinander aufgetragen (schwarze Datenpunkte in Abb. 4.2, zur besseren Übersicht wurden die Datenpunkte miteinander verbunden). Ausgehend vom Achsenverhältnis 1:1 nimmt die Gesamtliniensbreite bei Erhöhung des Achsenverhältnisses bei konstantem Partikelvolumen monoton ab. Für Partikel deutlich kleineren Volumens ($R_V \ll 20$ nm), bei denen die quasistatische Näherung noch sehr gut erfüllt ist, wurde eine ähnliche Beobachtung gemacht [29]. Dort wurde die Abnahme der Linienbreite bei Erhöhung des Achsenverhältnisses mit einer Reduktion des Beitrages der *nichtstrahlenden* Dämpfung erklärt. Für die hier betrachteten Partikelgrößen hingegen spielt die strahlende Dämpfung, wie in Abb. 4.1 gezeigt, eine große Rolle. Zur Bestimmung des Anteils der strahlenden Dämpfung an der Gesamtliniensbreite Γ wurden Linienbreite und Plasmonenenergie aus einer *quasistatischen* Rechnung ermittelt (weisse Kurve in Abb. 4.1).

Wie in Abschnitt 2.4 erläutert, wird in einer quasistatischen Rechnung ausschließlich nichtstrahlende Dämpfung der plasmonischen Anregung berücksichtigt. Da die nicht-

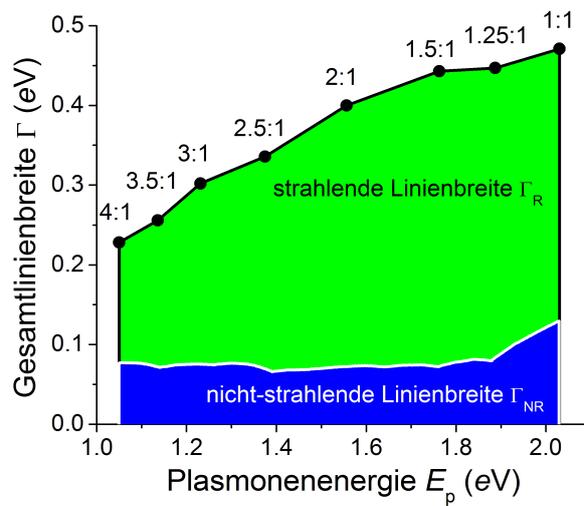


Abb. 4.2: Formabhängigkeit von strahlender und nichtstrahlender Linienbreite berechnet für ein Goldsphäroid mit $R_V = 50$ nm. Die schwarze Kurve zeigt die Gesamtlinienbreite aufgetragen gegen die Plasmonenenergie für Sphäroide mit Achsenverhältnis 1:1 bis 4:1, die weiße Kurve zeigt eine quasistatische Rechnung. Für jedes Achsenverhältnis ergibt sich der Linienbreitenbeitrag strahlender Dämpfung Γ_R als Differenz der schwarzen und der weißen Kurve (grün unterlegt). Die nichtstrahlende Linienbreite ergibt sich direkt aus der quasistatischen Rechnung (blau unterlegt).

strahlende Dämpfung nicht explizit größen- oder geometrieabhängig ist, lässt sich also durch Vergleich der Gesamtlinienbreite aus einer elektrodynamischen Rechnung mit der einer quasistatischen Rechnung, bei der das Achsenverhältnis so gewählt ist, dass sich dieselbe Plasmonenenergie ergibt, der Linienbreitenbeitrag der strahlenden Dämpfung Γ_R zur Gesamtlinienbreite Γ bestimmen. So ergibt sich der strahlende Linienbreitenbeitrag als Differenz zwischen der schwarzen und der weißen Kurve in Abb. 4.2. Ausgehend von kleinen Aspektverhältnissen fällt der Linienbreitenbeitrag der nichtstrahlenden Dämpfung Γ_{NR} zunächst ab und nimmt dann, für Plasmonenenergien unterhalb der Schwelle für Interbandanregungen in Gold (etwa 1.8 eV , vgl. Abschnitt 2.2) den konstanten Wert 0.07 eV an. In diesem Bereich, d. h. für Achsenverhältnisse größer als 1.5:1, fällt die strahlende Linienbreite Γ_R steil ab.

In Abb. 4.3 ist für mehrere Partikelvolumina und Achsenverhältnisse die strahlenden Linienbreite Γ_R gegen die Plasmonenenergie E_p aufgetragen. Wie schon in der vorherigen Abbildung wurden die Datenpunkte, die zu Sphäroidalen konstanten Volumens gehören, miteinander verbunden. Zusätzlich zu den Datenpunkten für $R_V = 50 \text{ nm}$ (schwarz) sind Daten für weitere Partikelvolumina gezeigt ($R_V = 30 \text{ nm}$ in rot und $R_V = 20 \text{ nm}$ in grün). Mit abnehmendem Partikelvolumen nimmt für alle betrachteten Achsenverhältnisse der Linienbreitenbeitrag der Strahlungsdämpfung ab. Auf die quantitative Volumenabhängigkeit der Strahlungsdämpfung wird später eingegangen, zunächst sei an dieser Stelle der Zusammenhang zwischen strahlender Linienbreite und Achsenverhältnis bei konstantem Partikelvolumen diskutiert. Für die größten hier betrachteten Partikel ($R_V = 50 \text{ nm}$, schwarze Datenpunkte) fällt auf, dass der strahlende Linienbeitrag als Funktion des Achsenverhältnisses ein Maximum bei einem Achsenverhältnis von 1.5:1 durchläuft. Für die mittlere Partikelgröße zeigt sich dasselbe Verhalten, auch wenn die Abhängigkeit der Strahlungsdämpfung vom Achsenverhältnis aufgrund des geringeren Partikelvolumens etwas schwächer ist. Für $R_V = 20 \text{ nm}$ verläuft der strahlende Linienbeitrag nahezu flach.

Eine Diskussion der Formabhängigkeit der strahlenden Dämpfung von Plasmonen in sphäroidalen Partikeln auf Grundlage einer vollständig elektrodynamischen Rechnung wurde in der Literatur bisher nicht durchgeführt. Strahlungsdämpfung von Plasmonen

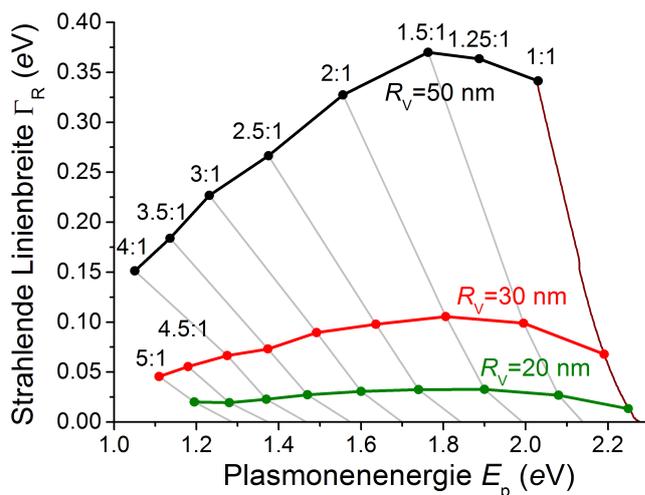


Abb. 4.3: Strahlende Linienbreite Γ_R als Funktion von Partikelvolumen und Achsenverhältnis. Datenpunkte zu Sphäroidalen gleichen Volumens sind in gleicher Farbe dargestellt und miteinander verbunden. Die Zahlen an den Kurven geben ausgewählte Achsenverhältnisse an.

in sphäroidalen Partikeln wurde bisher nur basierend auf dem vereinfachenden Modell des Strahlungsreaktionsfeldes [24,28] oder auf Grundlage der Dipolnäherung für sphäroide Partikel [106, 107] diskutiert. Die Aussagen dieser beiden Modelle bzgl. der Form- und Größenabhängigkeit der Strahlungsdämpfung werden in diesem Abschnitt kurz zusammengefasst. Danach werden die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung vor dem Hintergrund der beiden genannten Arbeiten diskutiert.

Zur näherungsweise Berücksichtigung strahlender Dämpfung betrachteten Meier und Wokaun ein aus dem elektrischen Feld der Dipolabstrahlung resultierendes, um 90° verzögertes *Strahlungsreaktionsfeld*. Der Einfluss dieses Feldes auf die plasmonische Anregung führt zu einer erhöhten Dämpfung der Ladungssoszillation. Somit wird also der zusätzliche Dämpfungsbeitrag, der durch die Strahlungsdämpfung entsteht, näherungsweise durch den Dämpfungsterm des Strahlungsreaktionsfeldes berücksichtigt. Das Strahlungsreaktionsfeld wird in diesem Modell explizit als formunabhängig angenommen. In dieser Näherung ergibt sich eine Strahlungsdämpfungsrate, die proportional mit dem Sphäroidvolumen ansteigt. In der aktuellen Literatur wird diese Näherung

zur Berücksichtigung strahlender Dämpfung in großen Nanopartikeln statt einer exakten elektrodynamischen Rechnung noch gelegentlich eingesetzt [108].

Gersten und Nitzan berechnen für ein sphäroidales Partikel die abgestrahlte Energie einer dipolaren Ladungsszillation [106]. Aus der Abklingzeit der Dipoloszillationen berechnen sie für die Strahlungsdämpfungsrate eines sphäroidalen Partikels in der Dipol-Näherung den analytischen Ausdruck

$$\gamma_{\text{R}} = \frac{4}{9} \left(\frac{a \omega_p}{\xi_0 c} \right)^3 \frac{\xi_0}{(\xi_0^2 - 1) [Q_1(\xi_0)]^2} \Re \left[\frac{\partial \epsilon(\omega_p)}{\partial \omega_p} \right]^{-1} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnen ξ_0 den Kehrwert der Exzentrizität des Partikels, a die Länge der langen Halbachse und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. $Q_1(z)$ bezeichnet die Legendrefunktion zweiter Art und $\epsilon(\omega)$ die komplexe dielektrische Funktion des Partikelmaterials. $\omega_p = E_p/\hbar$ schließlich bezeichnet die Resonanzfrequenz der (Langachsen-)Plasmonresonanz. Aus diesem Ausdruck folgern Gersten und Nitzan, dass bei konstantem Volumen mit zunehmendem Achsenverhältnis des Partikels die Strahlungsdämpfungsrate, und damit auch der Linienbreitenbeitrag der strahlenden Dämpfung, monoton zunimmt [106]. Anschaulich wird dieser Anstieg der strahlenden Dämpfung mit dem Achsenverhältnis dadurch erklärt, dass das mit der Ladungsszillation verbundene Dipolmoment zunimmt. Diese Zunahme des elektrischen Dipolmoments führt dann, ebenso wie bei einem punktförmigen Lorentz-Oszillator in einer semiklassischen Betrachtung [109], zu einem Anstieg der elektromagnetischen Abstrahlung.

Die in Abb. 4.3 gezeigte Abhängigkeit der strahlenden Linienbreite Γ_{R} entspricht weder der von Meier und Wokaun [24, 28] noch der von Gersten und Nitzan [106] vorhergesagten Abhängigkeit. Zwar zeigt sich, in Übereinstimmung mit der Aussage von Meier und Wokaun eine Zunahme der strahlenden Linienbreite mit dem Volumen, jedoch tritt schon für Partikelvolumina mit $R_V \geq 30$ nm zusätzlich eine starke Abhängigkeit vom Achsenverhältnis auf. Ausgehend vom Achsenverhältnis 1:1 tritt zwar zunächst, in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Gersten und Nitzan, ein Anstieg der strahlenden Linienbreite bei steigendem Achsenverhältnis auf, ab einem Achsenverhältnis von

1.5:1 (für $R_V = 50$ nm) bzw. 2:1 (für $R_V = 30$ nm) setzt jedoch eine starke Abnahme von Γ_R mit zunehmendem Achsenverhältnis ein.

Offenbar hat also neben dem in Ref. 106 vorgeschlagenen Einfluss der Dipolmomentes des Partikels ein zweiter, konkurrierender Prozess Einfluss auf die strahlende Linienbreite in sphäroidalen Partikeln. Im Ausdruck für die strahlende Linienbreite (Gl. 4.1) tritt eine Abhängigkeit von der dritten Potenz der Resonanzfrequenz ω_p auf, ähnlich wie der *Rayleigh-Faktor* in der Betrachtung der Abstrahlung eines Lorentz-Oszillators [110]. Es erscheint also plausibel, dass der Zunahme der Strahlungsdämpfung bei Erhöhung des Achsenverhältnisses durch das wachsende Dipolmoment die verminderte Abstrahlung aufgrund der Abnahme der Resonanzfrequenz entgegenwirkt.

Diese vorgeschlagene Abhängigkeit der strahlenden Linienbreite von der Resonanzfrequenz lässt sich durch eine Auftragung der strahlenden Linienbreite gegen E_p^3 direkt überprüfen. Um im Anschluss die Volumenabhängigkeit untersuchen zu können, erfolgt die Auftragung wie in Abb. 4.4 nicht gegen E_p^3 , sondern direkt gegen $R_V^3 E_p^3$. Die schwarzen Datenpunkte zeigen diese Auftragung für Goldsphäroide mit Achsenverhältnissen im Bereich 1.5:1 bis 4:1 und mit Partikelvolumina im Bereich $R_V = 20$ -50 nm. Datenpunkte zu Sphäroidalen gleichen Aspektverhältnisses sind durch schwarze Linien miteinander verbunden, graue Linien verbinden Datenpunkte zu Partikeln gleichen Volumens. Rote Datenpunkte zeigen zum Vergleich den Verlauf für sphärische Partikel, auch diese Punkte wurden miteinander verbunden. Für alle betrachteten Achsenverhältnisse zeigt Abb. 4.4 eine lineare Zunahme der strahlenden Linienbreite mit $R_V^3 E_p^3$. Dieser lineare Verlauf zeigt, dass die strahlende Linienbreite Γ_R von Plasmonen in (prolaten) sphäroidalen Goldnanopartikeln in einer vollständig elektrodynamischen Behandlung i) näherungsweise proportional zum Volumen des sphäroidalen Partikels ist und ii) über ω_p^3 , wie von Gersten und Nitzan für den einfacheren Modellfall berechnet, von der Resonanzfrequenz abhängt. Die Steigung der Geraden in Abb. 4.4 ist abhängig vom Achsenverhältnis. Bei konstantem Volumen ergibt sich für zunehmendes Achsenverhältnis, wie oben bereits diskutiert, zunächst eine Zunahme, dann wegen der Rotverschiebung eine drastische Abnahme der strahlenden Linienbreite.

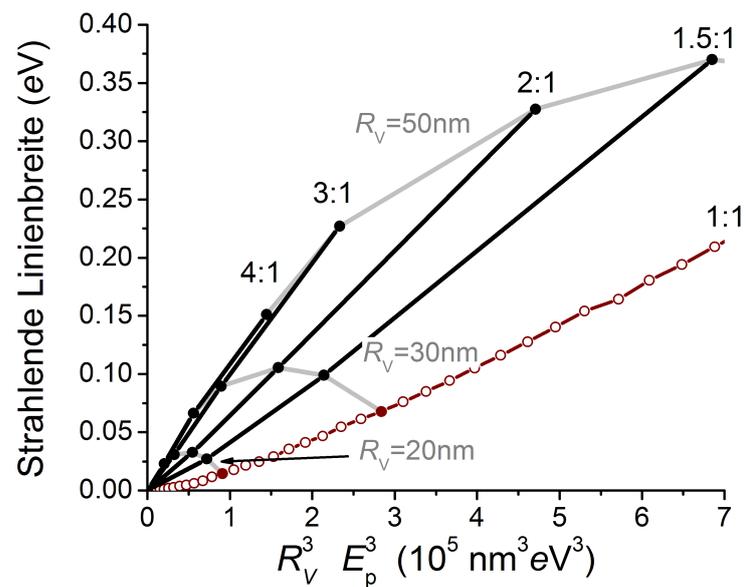


Abb. 4.4: Abhängigkeit der strahlenden Linienbreite Γ_R in sphäroidalen Goldnanopartikeln vom Produkt aus Volumen ($\propto R_V^3$) und der dritten Potenz der Resonanzenergie E_p^3 (schwarze Datenpunkte). Ausgewählte Achsenverhältnisse sind angegeben. Die roten Datenpunkte stammen aus einer Mie-Rechnung. Datenpunkte zu Sphäroidalen gleichen Volumens sind zur Übersicht mit hellgrauen Linien miteinander verbunden.

5 Strahlende Effekte in Paaren sphärischer Edelmetallnanopartikel

Paare sphärischer Metallnanopartikel stellen wichtige Modellsysteme zur Untersuchung der elektromagnetischen Kopplung zwischen Plasmonen in benachbarten Nanopartikeln dar. Diese Kopplung führt, wie in Abschnitt 2.4.1 bereits angesprochen, zu spektralen Verschiebungen der gekoppelten Plasmonenresonanz als Funktion des Partikelabstandes. Diese Verschiebungen wurden, ebenso wie die damit verbundenen lokalen elektrischen Feldverstärkungen, bereits von mehreren Autoren untersucht [33, 35, 36, 52, 111, 112]. Dabei stand die Nahfeldkopplung zwischen den Partikeln im Mittelpunkt. In diesem Kapitel werden theoretische Untersuchungen zu den strahlenden Effekten in Paaren sphärischer Goldnanopartikeln vorgestellt. In Abschnitt 5.1 wird erstmals gezeigt, dass es in diesen Systemen zu einer gegenseitigen elektromagnetischen Kopplung zwischen den Partikeln für Partikelabstände weit über den Nahfeldbereich hinaus kommt. Diese Kopplung führt unter gewissen Umständen zu beträchtlichen Modulationen der Linienbreite der gekoppelten Plasmonenmode. Im Bereich der Nahfeldkopplung wird gezeigt, dass eine starke Linienverschmälerung aufgrund unterdrückter strahlender Dämpfung des Systems einsetzt. Diese wirkt sich positiv auf die für Anwendungen wichtige lokale Feldverstärkung in der Umgebung der Partikel aus (Abschnitt 5.2).

Das in diesem Kapitel untersuchte Modellsystem besteht aus einem Paar identischer sphärischer Goldnanopartikel mit Durchmesser $d = 80$ nm und gegenseitigem (Mittelpunkts-)Abstand im Bereich $D = 80.5$ -2000 nm (siehe Abb. 5.1a). Es wird ein homogenes Umgebungsmedium mit Brechungsindex $n = \sqrt{\epsilon_m} = 1.51$ angenommen, was dem Brechungsindex von Glas und Immersionsöl entspricht. Durchgängig wird eine experimentell bestimmte Dielektrizitätsfunktion von Gold aus der Literatur [10] verwendet. Die optische Anregung der Partikel erfolgt durch das elektrische Feld einer äußeren elektro-

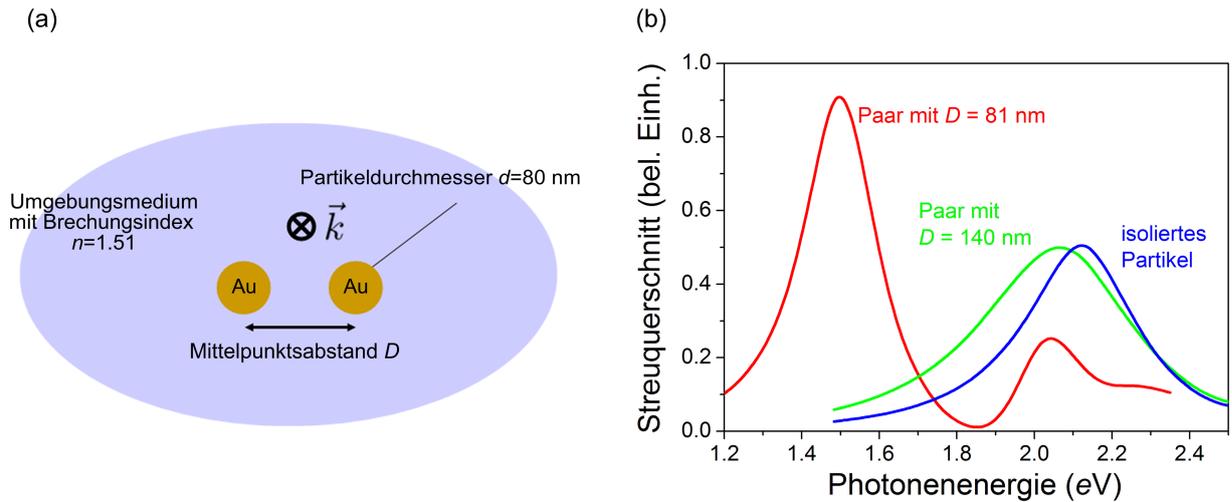


Abb. 5.1: a) Modellsystem zur Untersuchung strahlender Effekte in Paaren sphärischer Edelmetallnanopartikel. b) Berechnetes Streulichtspektrum eines einzelnen sphärischen 80 nm-Goldpartikels (blaue Kurve, berechnet mittels Mie-Theorie), eines Paares identischer Partikel mit Abstand $D = 140$ nm (grüne Kurve) sowie eines Paares mit $D = 81$ nm (rote Kurve). Die Paar-spektren (beide in longitudinaler Polarisation) wurden mittels generalisierter Mie-Theorie berechnet.

magnetischen Welle, die in Abb. 5.1a senkrecht zur Papierebene propagiert. Das elektrische Feld ist entweder parallel zur Paarachse (longitudinale Polarisation) oder senkrecht dazu (transversale Polarisation) polarisiert. Für dieses Modellsystem zeigt Abb. 5.1b exemplarisch Streulichtspektren für longitudinale Polarisation, die mittels generalisierter Mie-Theorie (vgl. Abschnitt 3.2) berechnet wurden. Für den Partikelabstand $D = 140$ nm (grüne Kurve) wurden in der Rechnung Multipole bis zur fünften Ordnung berücksichtigt. Gegenüber dem Spektrum des isolierten 80 nm-Partikels (blaue Kurve) zeigt sich eine leichte Verschiebung der Plasmonenenergie E_p zu kleineren Photonenergien und eine Verbreiterung der Plasmonenlinie. Für kleinere Partikelabstände muss zur korrekten Beschreibung der optischen Eigenschaften von Paaren eine steigende Zahl von Multipolordnungen miteinbezogen werden. Dies liegt daran, dass die bei der Annäherung stark zunehmende gegenseitige Kopplung über die Nahfelder zwischen den Partikeln zur Ausbildung konzentrierter Oberflächenladungsverteilungen führt. Die Darstellung dieser Ladungsverteilung erfordert eine mit sinkendem Partikelabstand stark ansteigende Anzahl von Multipolordnungen [36]. So wurden für die Berechnung des Streulicht-

spektrum eines Paares mit Partikelabstand $D = 81$ nm (rote Kurve) Multipole bis zur Ordnung 23 miteinbezogen und es wurden nicht-lokale Effekte berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Für diesen Partikelabstand tritt eine sehr starke Rotverschiebung der Plasmonenresonanz gegenüber der des isolierten Partikels auf. Außerdem weist die Plasmonenlinie eine starke Verschmälerung auf; verglichen mit der Plasmonenlinienbreite des Paares mit Partikelabstand $D = 140$ nm (0.47 eV, volle Halbwertsbreite) ist die Linienbreite nur halb so groß (0.23 eV). Der Mechanismus dieser starken Linienverschmälerung im Bereich der Nahfeldkopplung wird in Abschnitt 5.2 diskutiert; zunächst wird systematisch das Verhalten von Plasmonenlinienbreite Γ und Plasmonenenergie E_p für einen weiten Bereich von Partikelabständen untersucht.

5.1 Modulationen von Linienbreite und Plasmonenenergie

Für das in Abb. 5.1a gezeigte Modellsystem werden für Partikelabstände im Bereich $D = 80.5$ - 2000 nm Streulichtspektren berechnet. Aus diesen werden die Plasmonenenergie E_p und Linienbreite Γ (volle Halbwertsbreite im Streulichtspektrum) bestimmt. Das Ergebnis dieser Auswertung ist für transversale Polarisation in Abb. 5.2a und für longitudinale Polarisation der einfallenden Welle in Abb. 5.2b gezeigt. Für beide Polarisationen zeigen Linienbreite Γ und Plasmonenenergie E_p als Funktion des Partikelabstandes Oszillationen um ihre Werte beim einzelnen 80 nm-Partikel. Letztere wurden mittels Mie-Theorie [12, 18] bestimmt und sind in Abb. 5.2 als horizontale Linien gezeigt. Die anfängliche Modulationstiefe der Linienbreitenoszillationen beträgt für beide Polarisationsrichtungen etwa 30% der Linienbreite des isolierten 80 nm-Partikels (0.36 eV). Der Partikelabstand, ab dem die Oszillationen abklingen, ist abhängig von der Polarisationsrichtung: Für longitudinale Polarisation (Abb. 5.2b) oszillieren Γ und E_p ab einem Partikelabstand von $D \sim 1$ μ m nur noch wenig um die Werte des Einzelpartikels, während in transversaler Polarisation bei Partikelabständen oberhalb von 2 μ m noch ausgeprägte Modulationen auftreten (Abb. 5.2a). Die räumliche Periode dieser Modulationen lässt sich aus der Abbildung zu etwa 400 nm ablesen. Die Wellenlänge der von den Partikeln bei dem Zerfall der plasmonischen Anregung abgestrahlten Felder ($\lambda_p = hc/(nE_p)$) be-

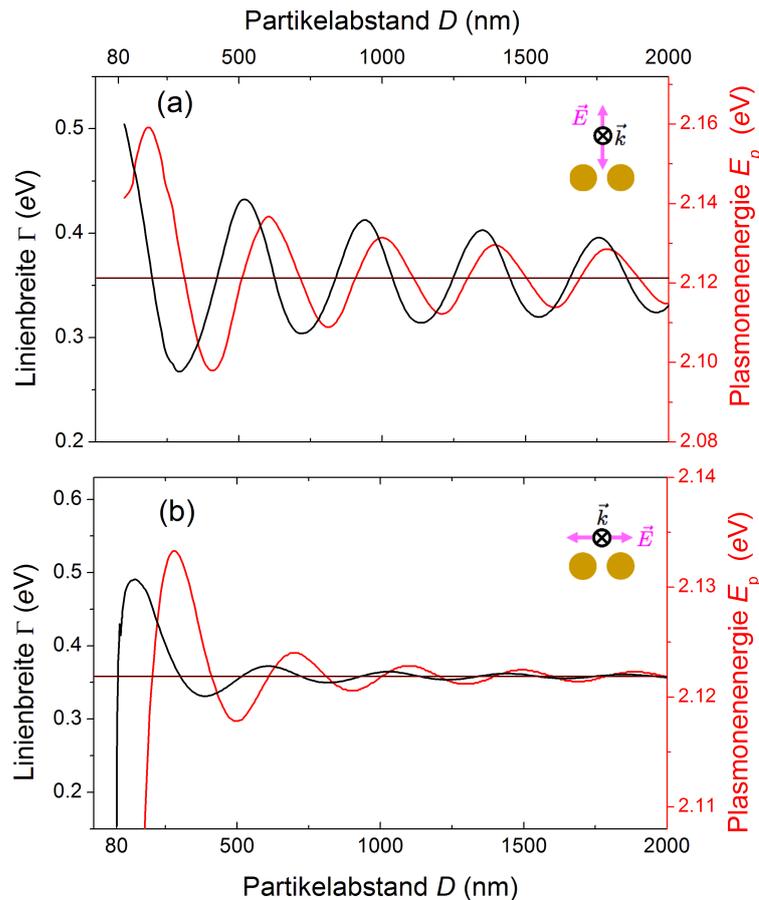


Abb. 5.2: Berechnete Plasmonenlinienbreite (volle Halbwertsbreite) und Plasmonenenergie von Paaren sphärischer Goldnanopartikel als Funktion des Mittelpunktsabstandes D der Partikel. Teilbild a) behandelt transversale Polarisation der einfallenden elektromagnetischen Welle, Teilbild b) longitudinale Polarisation. In beiden Teilbildern zeigen die horizontalen Linien die Plasmonenenergie und die Linienbreite eines isolierten 80 nm-Goldpartikels an.

trägt etwa 390 nm, sie entspricht also etwa der räumlichen Periode der Modulationen. Dies lässt vermuten, dass die langreichweitigen Oszillationen von Linienbreite und Plasmonenenergie durch eine elektromagnetischen Kopplung über die gestreuten Felder entstehen. Dieser Kopplungsmechanismus wird nun näher untersucht.

Ähnliche Linienbreitenoszillationen wie in Abb. 5.2 gezeigt wurden theoretisch und experimentell für eine andere Art von gekoppelten Emittoren untersucht: DeVoe *et al.* zeigten experimentell, dass in einem System zweier Zwei-Niveau-Ionen, die an ein gemeinsames elektromagnetisches Feld ankoppeln, die spontane Emissionsrate als Funktion des gegenseitigen Ionenabstandes oszilliert [113]. Alternierend werden dabei Werte ober-

halb und unterhalb der spontanen Emissionsrate des Einzelions angenommen. Diese Verstärkung und Unterdrückung werden in der Literatur als superradiante bzw. subradiante spontane Emission bezeichnet [114, 115]. Bei der theoretischen Behandlung der spontanen Emission elektromagnetisch gekoppelter Ionen oder von Ionen in der Nähe metallischer Oberflächen wird oft das Modell gekoppelter elektrischer Dipole verwendet [108, 116–120]. Der Prozess der spontanen Emission jedes Einzelions wird dann als die klassische Abstrahlung zweier entgegengesetzter Ladungen, die über eine Feder gekoppelt sind, betrachtet. Die Gesamtabstrahlung der beiden Ionen ergibt sich dann als Superposition der abgestrahlten Felder der beiden Oszillatoren.

In Abb. 5.3 ist illustriert, wie sich in diesem Modell die abstandsabhängigen Oszillationen der Linienbreite verstehen lassen. Gezeigt sind zwei lineare harmonische Dipoloszillatoren im gegenseitigen Abstand D , die von einem transversal polarisierten Lichtfeld angeregt werden, gezeigt. Zu jedem der beiden Oszillatoren ist ein Teil des abgestrahlten elektrischen Dipolfeldes skizziert; die violetten Feldlinien gehören zu dem linken der beiden Oszillatoren, die grünen Feldlinien zu dem rechten Oszillator. Der Abstand der beiden Oszillatoren ist in der Skizze gerade so gewählt, dass sich entlang der Verbindungslinie der beiden Oszillatoren konstruktive Interferenz der ins Fernfeld abgestrahlten elektrischen Felder ergibt. Da dies die Richtung ist, entlang derer die Abstrahlung aufgrund der Winkelverteilung der Dipolabstrahlung am höchsten ist, wird etwa für diese Wahl des Partikelabstandes die kooperativ abgestrahlte Leistung der beiden Oszillatoren $P \propto \int |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2 d\Omega$ maximal [118, 119]. Dies wiederum lässt sich so auffassen, dass die spontane Emissionsrate des Gesamtsystems für diesen Abstand D gerade ein Maximum annimmt. Für einen anderen Abstand der beiden Oszillatoren lässt sich das Auftreten destruktiver Interferenz zwischen den abgestrahlten Feldern der Oszillatoren erwarten; für diese Abstände wird die Emissionsrate und somit auch die Linienbreite minimal. Bei Variation des Abstandes sind deshalb ähnliche abstandsabhängige Modulationen der Linienbreite wie für Partikelpaare beobachtet (Abb. 5.2) zu erwarten. Da das Modell gekoppelter Dipoloszillatoren sowohl bei der Beschreibung schwach angeregter Atome [117] als auch bei der Beschreibung plasmonischer Anregungen in Nanopartikeln [18] zum Einsatz kommt, ist es naheliegend, das Modell der gekoppelten Di-

poloszillatoren [113, 119] als Anfangspunkt für die Beschreibung der Partikelpaare zu benutzen. Die oben skizzierte klassische Behandlung ergibt für die spontane Emissionsrate zweier in transversaler Polarisation angeregter Zwei-Niveau-Ionen als Funktion des Ionenabstandes

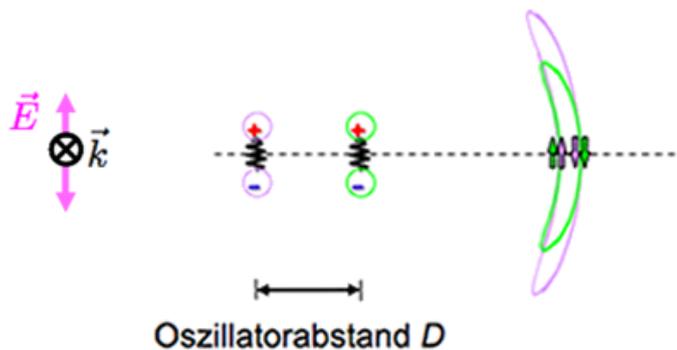
$$\gamma(D) = \gamma_0 \cdot \left(1 + \frac{3 \sin(2\pi D/\lambda_e)}{4\pi D/\lambda_e} \right) \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnen λ_e und γ_0 die Emissionswellenlänge bzw. die spontane Emissionsrate des optischen Übergangs des Einzelions. In dieser Beschreibung der kooperativen Abstrahlung von Ionen sind keine nichtstrahlenden Dämpfungsprozesse enthalten. Für plasmonische Anregungen ist hingegen bekannt, dass diese Dämpfungsprozesse, abhängig von der Plasmonenenergie, einen signifikanten Beitrag zum Zerfall der plasmonischen Anregung leisten (siehe Abschnitt 2.4.1). Die Gesamtlinienbreite Γ des Plasmons setzt sich also additiv aus den Beiträgen strahlender Dämpfung Γ_R und nichtstrahlender Dämpfung Γ_{NR} zusammen. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, entsteht die nichtstrahlende Dämpfung durch dissipative Prozesse innerhalb des Metalls. Bei der Diskussion strahlender Kopplung zwischen Edelmetallpartikeln in Partikelgittern wurde argumentiert, dass strahlende Kopplung zwischen Partikeln nur die strahlende Dämpfung, nicht aber die nichtstrahlende Dämpfung innerhalb des Metalls modifizieren kann [121–123]. Berücksichtigt man diese unterschiedliche Natur der beiden Dämpfungsprozesse [122, 123], so lässt sich Gl. 5.1 auf die Situation strahlend gekoppelter Nanopartikel übertragen. Für die Situation eines einzelnen Emitters vor einer Metalloberfläche wurde vor kurzem gezeigt, dass die Situation des plasmonischen Emitters und die des Ions eng miteinander verknüpft sind [108, 120]. Für die Gesamtlinienbreite $\Gamma(D)$ lässt sich also, in Erweiterung von Gl. 5.1, in transversaler Polarisation

$$\Gamma(D) = \Gamma_{NR} + \Gamma_R \cdot \left(1 + \frac{3 \sin(2\pi D/\lambda_p)}{4\pi D/\lambda_p} \right), \quad (5.2)$$

erwarten. Dabei bezeichnen Γ_R und Γ_{NR} die strahlende bzw. die nichtstrahlende Linienbreite des isolierten Partikels. Um einen Vergleich zwischen den Oszillationen der Plasmonlinienbreite aus Abb. 5.2 und Gl. 5.2 anzustellen, werden zunächst Γ_R und Γ_{NR} für eine isoliertes sphärisches 80 nm-Partikel bestimmt. Dies erfolgt, wie in Abschnitt 2.4.1

Abb. 5.3: Linienbreitenmodulationen im Modell gekoppelter Dipoloszillatoren. Zwei Dipoloszillatoren im gegenseitigen Abstand D werden von einem transversal polarisierten Lichtfeld angeregt. Die abgestrahlten elektrischen Felder der beiden Oszillatoren sind angedeutet. Für den gezeigten Partikelabstand tritt konstruktive Interferenz der Felder für eine Ausbreitung entlang der Verbindungsline auf, dadurch maximale Abstrahlung der Oszillatoren ins Fernfeld.



erläutert, durch einen Vergleich zwischen einer Mie-Rechnung und einer quasistatischen Rechnung für Sphäroide. Auf diese Weise ergibt sich für ein einzelnes 80 nm-Goldpartikel ein nichtstrahlender Beitrag zur Linienbreite von 0.16 eV sowie ein strahlender Beitrag von 0.2 eV .

Setzt man diese Werte in Gl. 5.2 ein, so ergibt sich der in Abb. 5.4a gezeigte Vergleich zwischen den Linienbreitenoszillationen gemäß Gl. 5.2 und denen aus der generalisierten Mie-Theorie (schwarze Kurven, gleiche Daten wie in Abb. 5.2). Abb. 5.4a zeigt wieder den Fall transversaler Polarisation der einfallenden Welle, Abb. 5.4b longitudinaler Polarisation. Betrachten wir zunächst nur den Fall transversaler Polarisation; später wird ein zu Gl. 5.2 analoger Ausdruck für die abstandsabhängigen Linienbreitenoszillationen für longitudinale Polarisation angegeben. In beiden Teilfiguren zeigen die gestrichelten Kurven die Abstandsabhängigkeit der nichtstrahlenden Dämpfung Γ_{NR} . Die schwachen abstandsabhängigen Modulationen entstehen als Folge der Oszillationen in der Plasmonenenergie (rote Kurven in Abb. 5.2), da der Plasmonenzerfall in Interbandanregungen in diesem Energiebereich stark von der Plasmonenenergie abhängt. Die Modulationstiefe dieser Oszillationen ist jedoch klein verglichen mit denen der Gesamtlinienbreite Γ (durchgezogene schwarze Kurven in Abb. 5.4). Für die Anpassung der Gesamtlinienbreitenoszillation in transversaler Geometrie ist, nach Einsetzen von Γ_{R} und Γ_{NR} in Gl. 5.2, der einzige Anpassparameter die räumliche Periode der Linienbreitenoszillationen λ_{p} . Beste Übereinstimmung ergibt sich für $\lambda_{\text{p}} = 405 \text{ nm}$. Die Übereinstimmung in Abb. 5.4a

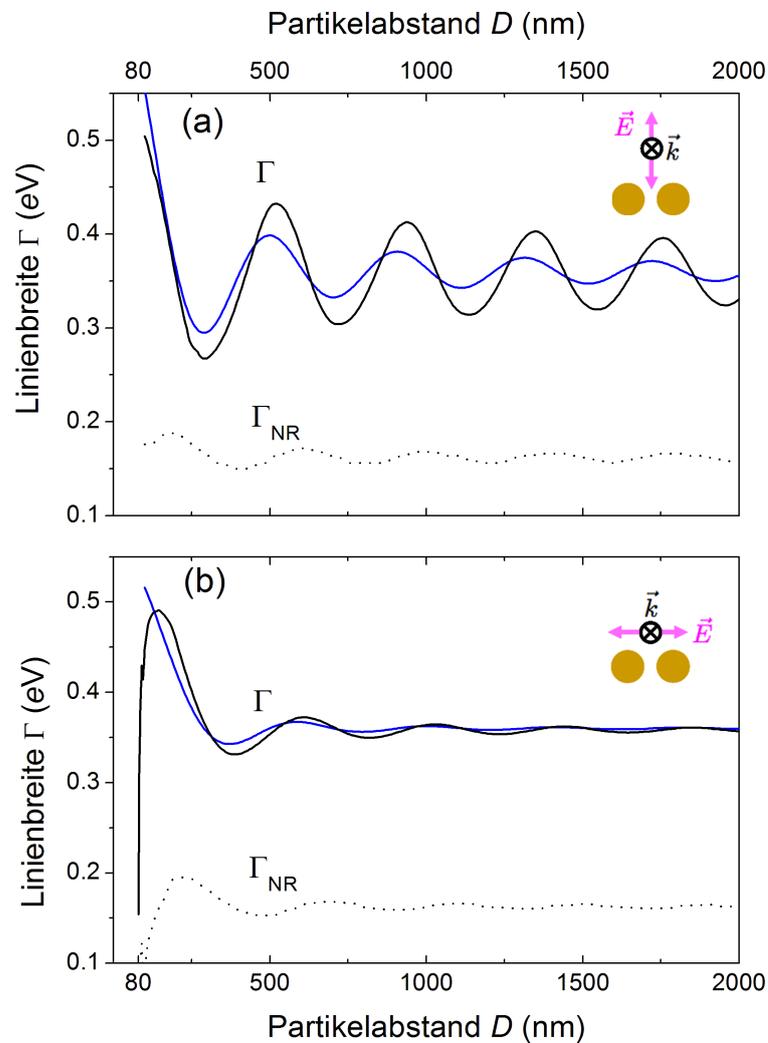


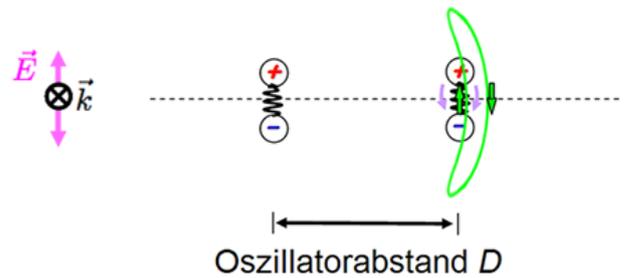
Abb. 5.4: Vergleich der partikelabstandsabhängigen Linienbreitenoszillationen aus Abb. 5.2 (schwarze durchgezogene Kurven) mit einem Modell [113,119], das auf gekoppelten Dipoloszillatoren basiert (blaue durchgezogene Linien, Details siehe Text). Die Teilbilder a) und b) behandeln transversale bzw. longitudinale Polarisation. In beiden Teilbildern zeigen die gepunkteten Linien die D -Abhängigkeit des nichtstrahlenden Linienbreitenbeitrages Γ_{NR} .

ist zufriedenstellend: Die Lage der Extrema in der Gesamtlinienbreite wird durch das Modell gekoppelter Oszillatoren gut beschrieben. Jedoch wird die Modulationstiefe der Linienbreitenoszillationen vom Modell systematisch unterschätzt; für die gekoppelten Nanopartikel fällt die Modulationstiefe größer aus als die mittels Gl. 5.2 berechnete. Dies ist für alle Partikelgrößen im Bereich $d = 40\text{-}100\text{ nm}$ der Fall. Diese systematische Abweichung der Modulationstiefe im Falle der Nanopartikel verglichen mit dem Oszillatormodell könnte auf die Nichtpunktförmigkeit der Nanopartikel zurückzuführen sein.

Bezogen auf die strahlende Linienbreite des Einzelpartikels lässt sich feststellen, dass die Amplitude der Linienbreitenmodulationen mit wachsender Partikelgröße abnimmt: Für Paare von 40 nm -Partikeln nimmt für einen Mittelpunktsabstand von 310 nm die strahlende Linienbreite den Wert 0.09 eV an. Für ein einzelnes 40 nm -Partikel beträgt sie hingegen 0.27 eV . Die strahlende Linienbreite wird also durch die gegenseitige Kopplung der Partikel für diesen Partikelabstand um zwei Drittel reduziert. Mit steigender Partikelgröße steigt die *absolute* Modulationstiefe der Linienbreitenoszillationen zwar an, bezogen auf die strahlende Linienbreite des Einzelpartikels hingegen sinkt die Modulationstiefe. So beträgt für Paare von 100 nm -Partikeln für den Abstand, bei dem minimale Linienbreite auftritt, die strahlende Linienbreite etwa 55% der strahlenden Linienbreite des isolierten Partikels. Insgesamt lässt sich festhalten, dass für Partikel mit Durchmessern im Bereich $40\text{-}100\text{ nm}$ durch die gegenseitige Kopplung erhebliche Modulationen der plasmonischen Linienbreite stattfinden.

Wie kommt es nun zum Auftreten der in Abb. 5.2 in rot gezeigten Oszillationen der Plasmonenenergie? Dazu kehren wir nochmals zum Bild gekoppelter Dipoloszillatoren zurück. In Abb. 5.5 ist ein Paar von Dipoloszillatoren schematisch dargestellt, ähnlich wie in Abb. 5.3. Für diese Skizze ist der Oszillatorabstand D gerade so gewählt, dass das abgestrahlte elektrische Feld des linken Oszillators (das abgestrahlte Feld des rechten Oszillators ist der Übersicht halber nicht eingezeichnet) am Orte des rechten Oszillators gerade antiparallel zu dem internen Feld, das die Rückstellkraft des Oszillators bewirkt, verläuft. Den gleichen Effekt hat das abgestrahlte Feld des rechten Oszillators auf das interne Feld des linken Oszillators. Es entsteht also für diesen Partikelabstand durch die Superposition zwischen den abgestrahlten Feldern und den internen Feldern eine

Abb. 5.5: Modulationen der Resonanzenergie im Modell gekoppelter Dipoloszillatoren. Zwei Dipoloszillatoren werden von einem transversal polarisierten Lichtfeld angeregt. Der gegenseitige Abstand D ist so gewählt, dass das abgestrahlte elektrische Feld des linken Oszillators (in grün angedeutet) am Orte des rechten Oszillators antiparallel zu dem internen Feld des rechten Oszillators ist. Denselben Effekt hat das abgestrahlte Feld des rechten Oszillators auf den linken Oszillator (nicht eingezeichnet). So entsteht für diesen Oszillatorabstand D gerade eine Verschiebung der Resonanzenergie gegenüber dem isolierten Oszillator.



Schwächung der Rückstellkraft der Ladungszillation. Für die Situation von Partikelpaaren mit Partikelabständen im Bereich einiger Nanometer ist bekannt, dass die starke kopplungsbedingte Rotverschiebung (vgl. Abb. 5.1) durch die Schwächung der Rückstellkraft aufgrund der gegenseitigen Coulomb-Anziehung der Ladungen auf den beiden Partikeln über den Zwischenraum entsteht [52]. Es ist also plausibel, dass durch die beschriebene Superposition eine ähnliche Verschiebung der Plasmonenenergie auftritt. Superposition der internen Felder und den dazu antiparallel orientierten abgestrahlten Feldern am Orte der Partikel führt so zu einer Rotverschiebung der Resonanz, Superposition paralleler Felder zu einer Blauverschiebung der Plasmonenresonanz. In diesem Modell lassen sich also die abstandsabhängigen Oszillationen der Plasmonenenergie (Abb. 5.2) erklären.

Als letztes wird auf den schnelleren Abfall der Oszillationen von Plasmonenenergie und Linienbreite im Falle der longitudinalen Polarisation eingegangen. Dieser schnellere Abfall lässt sich anhand der Winkelverteilung der von den Partikeln abgestrahlten Felder erklären: Die abgestrahlten Felder haben bei Erreichen des jeweils anderen Partikels bereits weitgehend die dipolare Winkelcharakteristik des Strahlungsfeldbeitrages des Dipols [124,125]. Im Falle der longitudinalen Polarisation liegt die Partikelpaarachse gerade parallel zum äußeren elektrischen Feld, deshalb trägt der Strahlungsfeldbeitrag der Ab-

strahlung nicht zur Kopplung der Partikel bei. Da für longitudinale Polarisation also nur die kurzreichweitigeren Beiträge des elektrischen Dipolfeldes die Kopplung vermitteln, fallen die Linienbreitenoszillationen mit zunehmendem D schneller als für transversale Polarisation ab. Auch für longitudinale Polarisation lässt sich ein quantitativer Vergleich der Linienbreitenoszillationen in Partikelpaaren mit dem Modell gekoppelter Oszillatoren vornehmen. Mit Erweiterungen der entsprechenden Ausdrücke [119] analog zum Fall transversaler Polarisation ergibt sich für die abstandsabhängige Plasmonlinienbreite in longitudinaler Polarisation (in führender Ordnung)

$$\Gamma(D) = \Gamma_{\text{NR}} + \Gamma_{\text{R}} \cdot \left(1 - \frac{3 \cos(2\pi D/(\lambda_p))}{(2\pi D/\lambda_p)^2} \right). \quad (5.3)$$

Anders als in transversaler Geometrie (vgl. Gl. 5.2) fallen die Linienbreitenoszillationen in longitudinaler Geometrie quadratisch mit $1/D$ ab. Eine Anpassung von Gl. 5.3 mit demselben Parametersatz wie in transversaler Geometrie an die Linienbreitenoszillationen aus Abb. 5.2b ist in Abb. 5.4b gezeigt. Wieder lässt sich eine akzeptable Übereinstimmung zwischen der Modellrechnung für gekoppelte Oszillatoren und den Plasmonlinienbreitenoszillationen aus der generalisierten Mie-Theorie feststellen.

5.2 Strahlungsdämpfung in nahfeldgekoppelten Partikeln

Als nächstes wird das Verhalten der Strahlungsdämpfung bei Partikelpaaren mit kleinen Partikelabständen untersucht. Die starke Verschiebung der Resonanzenergie des gekoppelten Partikelplasmons wurde bereits von mehreren Autoren theoretisch untersucht [36, 42, 45, 107]. Dabei wurde gefunden, dass in longitudinaler Polarisation aufgrund der Konzentration entgegengesetzter Oberflächenladungen an den Apexen der beiden Partikel eine drastische lokale Feldverstärkung im Zwischenraum der Partikel stattfindet [105]. Für die Ausbildung dieser hohen lokalen Feldstärken ist die Verschmälerung der Plasmonenlinie, die in stark gekoppelten Partikelaggregaten auftritt, aufgrund der damit verbundenen Reduktion der Plasmonendephasierung ein wichtiger Faktor. Zwar wurde auf diesen Umstand mehrfach hingewiesen [29, 35, 126], jedoch ist meines Wis-

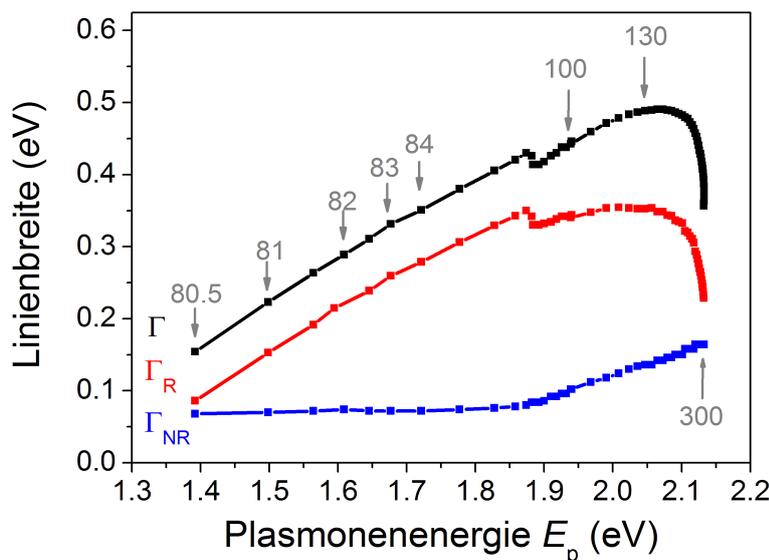


Abb. 5.6: Gesamtlinienbreite der gekoppelten Plasmonenresonanz (schwarz aufgetragen gegen die Plasmonenenergie für Partikelpaare mit Partikelabständen D im Bereich 80.5-300 nm. Ausgewählte Werte von D sind (in nm) angegeben. Die Linienbreitenbeiträge von strahlender Dämpfung Γ_R und nichtstrahlender Dämpfung Γ_{NR} sind in rot bzw. blau gezeigt. Die auftretende Stufe bei einer Plasmonenenergie von ≈ 1.85 eV ist ein Artefakt, das durch den abrupten Anstieg des Absorptionskoeffizienten in der tabellierten Dielektrizitätsfunktion bei Einsetzen der Interbandabsorption entsteht.

sens bisher unklar, welcher Mechanismus für diese Linienverschmälerung bei starker elektromagnetischer Kopplung der Partikel verantwortlich ist. Um dies zu klären, wird in diesem Abschnitt das Verhalten der unterschiedlichen Linienbreitenbeiträge bei der Annäherung der Partikel untersucht.

Abb. 5.6 zeigt eine Auftragung der Gesamtlinienbreite (schwarze Kurve) gegen die Plasmonenenergie für Partikelpaare mit (Mittelpunkts-)Abständen im Bereich $D = 80.5$ -300 nm. Die farbigen Datenpunkte stellen die aus einem Vergleich mit einer quasistatischen Rechnung für Sphäroide erhaltenen Linienbreitenbeiträge von strahlender Dämpfung (rot) und nichtstrahlender Dämpfung (blau) dar. Verkleinert man, ausgehend von $D = 300$ nm, den Partikelabstand auf 130 nm, so erfolgt zunächst ein starker Anstieg der Gesamtlinienbreite, während die Plasmonenenergie nur schwach zu kleineren Ener-

gien verschiebt. Dieser Anstieg entsteht durch die Zunahme der strahlenden Dämpfung aufgrund der im vorherigen Abschnitt diskutierten strahlenden Kopplung zwischen den Partikeln. Die nichtstrahlende Dämpfung wird von der im vorherigen Abschnitt diskutierten Kopplung nicht unmittelbar beeinflusst (vgl. Gl. 5.2-5.3), sie hängt, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, nur von der energetischen Lage der gekoppelten Plasmonresonanz ab. Für Plasmonenenergien unterhalb von 1.8 eV kann der nichtstrahlende Plasmonenzerfall lediglich durch Intraband-, nicht aber durch Interbandanregungen erfolgen. Deshalb ist der Linienbreitenbeitrag nichtstrahlender Dämpfung für Plasmonenenergien unterhalb von 1.8 eV konstant. Liegt die Plasmonenenergie hingegen oberhalb von 1.8 eV , so tragen zusätzlich Interbandanregungen zum nichtstrahlenden Plasmonenzerfall bei und die nichtstrahlende Linienbreite wird stark abhängig von der Plasmonenenergie (blaue Kurve in Abb. 5.6).

Für Partikelabstände $D < 130 \text{ nm}$ tritt eine starke Abnahme sowohl der Linienbreite als auch der Plasmonenenergie auf. Für die Abnahme der Linienbreite in diesem Abstandsregime kann nicht die strahlende Kopplung verantwortlich sein, da die Retardierung zwischen den abgestrahlten Feldern und den internen Feldern der Partikel für diese Abstände praktisch vernachlässigbar ist. Stattdessen ist, wie als nächstes erläutert wird, die starke Linienverschmälerung eine direkte Folge der Rotverschiebung der gekoppelten Partikel-Plasmonenresonanz.

Die Abhängigkeit der Strahlungsdämpfungsrate von Partikelabstand oder -größe ist für Partikelaggregate bisher in der Literatur nicht diskutiert worden. Modellrechnungen für einzelne sphärische [109, 127] oder sphäroidale [106, 128] (vgl. auch Kapitel 4) Partikel zeigen zwar eine starke Abhängigkeit der Strahlungsdämpfung von der Resonanzfrequenz, jedoch wurden diese Ergebnisse bisher nicht auf den Fall von Partikelaggregaten, in denen die elektrodynamische Kopplung starke Verschiebungen der Resonanzfrequenz bewirkt, übertragen. Abbildung 5.6 zeigt, dass auch im Falle der Partikelpaare die strahlende Linienbreite (rote Kurve) und damit auch die Strahlungsdämpfungsrate stark mit der Plasmonenenergie der gekoppelten Plasmonenresonanz abnimmt. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Rechnungen für das Einzel-

partikel [106, 109, 127, 128], in denen die Strahlungsdämpfungsrate über einen Faktor ω_p^3 mit der Plasmonresonanzfrequenz verknüpft ist.

Für den kleinsten hier betrachteten Partikelabstand ($D = 80.5 \text{ nm}$) ist die strahlende Linienbreite Γ_R auf weniger als die Hälfte ihres Wertes für das isolierte 80 nm-Goldpartikel ($\Gamma_R = 0.20 \text{ eV}$) reduziert. Abbildung 5.6 zeigt, dass zur gleichen Zeit eine Reduktion der nichtstrahlenden Linienbreite um ebenfalls etwa 50% stattfindet. Diese hingegen entsteht durch die Verschiebung der gekoppelten Plasmonenresonanz bis unterhalb die Schwellenenergie für Interbandübergänge, ähnlich wie dies bei kleinen Nanostäbchen der Fall ist [29]. Diese Reduktion der nichtstrahlenden Dämpfung ist ausgereizt, sobald die Plasmonenenergie bis unter 1.8 eV (im Falle von Gold) verschoben wird. Der Mechanismus der Reduktion der strahlenden Dämpfung als Folge der Rotverschiebung greift hingegen, wie in Abb. 5.6 gezeigt, über einen weiten Energiebereich.

6 Strahlende Effekte in periodischen Anordnungen von Edelmetallnanopartikeln

Nach der Untersuchung strahlender Effekte in einzelnen sphäroidalen Nanopartikeln und in Paaren sphärischer Nanopartikel wird in diesem Kapitel die Frage diskutiert, wie sich strahlende Effekte in einer periodischen Anordnung von Edelmetallnanopartikeln auswirken. In Kap. 5 wurde gezeigt, dass in Paaren großer Nanopartikel eine elektromagnetische Kopplung für gegenseitige Partikelabstände weit oberhalb der typischen Abklinglänge der Nahfelder besteht. In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, ob diese strahlende Kopplung benachbarter Partikel stark genug ist, um in Gittern aus Partikeln mit Gitterkonstanten von mehreren hundert Nanometern die Ausbildung propagierender Plasmonenmoden zu ermöglichen. Dazu werden die optischen Eigenschaften regelmäßiger, gitterförmiger Anordnungen von Edelmetallnanopartikeln untersucht. Die optische Charakterisierung der Nanopartikelgitter, die nicht im Rahmen dieser Dissertation geschah, zeigt Signaturen, die auf eine elektromagnetische Kopplung in Nanopartikelgittern hindeuten. Mittels im Rahmen dieser Arbeit durchgeführter Modellrechnungen wird die Natur dieser Kopplung untersucht.

6.1 Präparation und optische Charakterisierung von Edelmetallnanopartikelgittern

In diesem Abschnitt werden die Herstellung und die optische Charakterisierung von Gittern aus Edelmetallnanopartikeln beschrieben. Beide Prozesse wurden nicht im Rahmen dieser Dissertation, sondern von Florian Schindler an der Ludwig-Maximilians-Universität in München durchgeführt. Die Beschreibung in diesem Abschnitt beschränkt sich deshalb auf die Aspekte, die für die von mir getätigte physikalische Interpretation

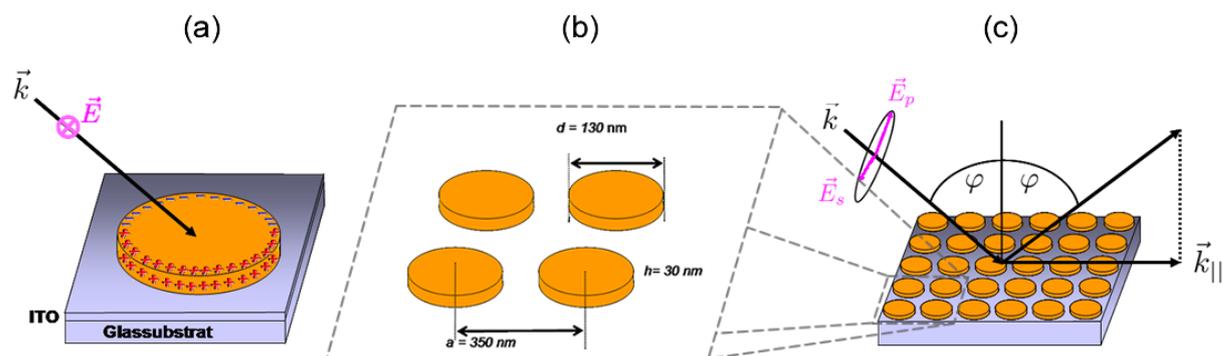


Abb. 6.1: a) Skizze der momentanen Ladungsverteilung bei Anregung der Partikelplasmonresonanz in einem einzelnen Nanoscheibchen. b) Geometrie der Nanopartikelgitter. c) Schemazeichnung der winkelaufgelösten Reflexionsspektroskopie an einem Nanopartikelgitter. (Abbildungen teilweise aus Ref. 129)

und Simulation der Reflexionsspektren relevant sind. Für weiterführende Details sei auf die Referenzen 26 und 129 verwiesen.

Die Herstellung der Edelmetallpartikelgitter erfolgt mittels Standard-Elektronenstrahl-lithographie (EBL) [25] auf herkömmlichen Objektträgern, die mit einer etwa 20 nm dicken Indiumzinnoxidschicht (ITO-Schicht) versehen sind (siehe Abb. 6.1a). Die einzelnen Gold- oder Silbernanopartikel haben eine scheibenartige Form, einen Durchmesser von 130 nm und eine Höhe von 30 nm (vgl. Abb. 6.1b). In diesen Partikeln lässt sich optisch die Partikelplasmonresonanz anregen. Die damit verbundene Ladungszillation ist für den Fall der Anregung mit *s*-polarisiertem Licht schematisch in Abb. 6.1a dargestellt. Für Anregung mit *p*-polarisiertem Licht verläuft die Ladungszillation entsprechend um 90° um das Einfallslot gedreht, ebenfalls entlang der Probenoberfläche. Hier ist nur die Plasmonenmode dieser beiden Fälle, die Langachsenmode, von Interesse. Die Kurzachsenmode, bei der die Leitungselektronen im Nanoscheibchen entlang des Normalenvektors der Probenoberfläche oszillieren, wird wegen ihrer geringeren Polarisierbarkeit im Experiment nicht beobachtet. Die resonante Lichtstreuung der Langachsenmode hingegen zeigt sich in den winkelaufgelösten Reflexionsspektren, wie hier gezeigt wird, als ausgeprägtes Reflexionsmaximum.

Die oben beschriebenen Nanoscheibchen werden auf den Gitterplätzen eines ebenen Gitters mit einer quadratischen Einheitszelle und dem Gitterabstand $a = 350 \text{ nm}$ plaziert.

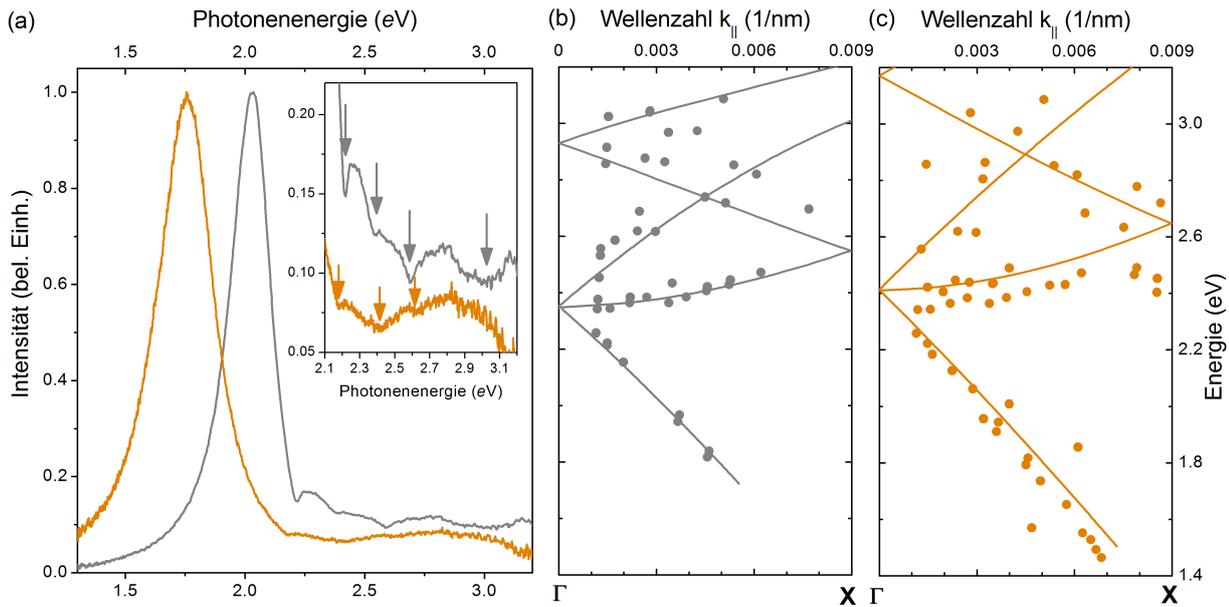


Abb. 6.2: a) Hauptteil: Normierte Reflexionsspektren von Goldpartikelgittern (orange) und Silberpartikelgittern (grau). Das einfallende Licht ist in beiden Fällen *s*-polarisiert, und der Einfallswinkel beträgt 7.7° . Unterbild: Die Vergrößerung der Spektren im Bereich des Reflexionskontinuums zeigt deutlich einige Reflexionsminima (Pfeile). Teilbilder b) und c): Systematische Auftragung der energetischen Lage der Reflexionsminima gegen den Wellenvektor $\vec{k}_{||}$ für das Silber- bzw. Goldpartikelgitter (Datenpunkte). Die farbigen Linien zeigen Ergebnisse einer *empty-lattice*-Rechnung der Bandstruktur eines SPPs an der Oberfläche eines Silber- bzw. Goldfilms.

An diesen Nanopartikelgittern wird winkelaufgelöste Reflexionsspektroskopie, wie in Abb. 6.1c schematisch dargestellt, durchgeführt. Dabei werden die Nanopartikelgitter mit linear polarisiertem Licht aus einer Weißlichtlampe unter dem variablen Einfallswinkel φ beleuchtet und das spekular, d.h. in nullter Beugungsordnung, reflektierte Licht wird spektroskopiert. Die Probe ist dabei so ausgerichtet, dass einer der Einheitsvektoren des quadratischen Partikelgitters innerhalb der Einfallsebene liegt, wie in Abb. 6.1c gezeigt. Somit zeigt $\vec{k}_{||}$, die Projektion des einfallenden Wellenvektors \vec{k} in die Ebene des Partikelgitters, entlang der $\Gamma \rightarrow X$ -Richtung im reziproken Raum. An den Goldnanopartikelgittern werden zusätzlich Messungen durchgeführt, bei denen die Probe um 45° um die Oberflächennormale gedreht wurde. In diesem Fall liegt $\vec{k}_{||}$ entlang der $\Gamma \rightarrow M$ -Richtung des reziproken Gitters.

Abbildung 6.2a zeigt typische Reflexionsspektren eines Goldpartikelgitters (orange) und eines Silberpartikelgitters (grau). Die Spektren werden dominiert von der Lichtstreuung

der Partikelplasmonresonanz bei 1.75 eV (Gold) bzw. 2.0 eV (Silber). Energetisch oberhalb der Partikelplasmonresonanz ist sowohl für Gold als auch für Silber ein Reflexionskontinuum sichtbar, das auf die Inter- und Intrabandanregungen im Metall zurückzuführen ist. Innerhalb dieses Kontinuums sind mehrere Reflexionsminima erkennbar (siehe Unterbild von Abb. 6.2a). Diese Minima sind, besonders für Gold (orange Kurven), recht schwach ausgeprägt. Sie treten jedoch unter allen Einfallswinkeln auf und zeigen eine systematische Variation ihrer energetischen Lage als Funktion des Einfallswinkels. Weiterhin treten sie sowohl unter p -Polarisation als auch unter s -Polarisation auf. In Abb. 6.2b-c ist die Photonenenergie E jedes einzelnen identifizierbaren Minimums gegen den Betrag seines Wellenvektors $k_{\parallel} = |\vec{k}_{\parallel}| = E \sin \varphi / (\hbar c)$ aufgetragen. Die Reflexionsminima treten, wie aus dem Graphen ersichtlich, größtenteils für Photonenenergien im Bereich des Reflexionskontinuums ($> 2.2 \text{ eV}$) auf. Sowohl für Silberpartikelgitter als auch Goldpartikelgitter durchquert ein Dispersionszweig in Abb. 6.2b-c den Energiebereich der Partikelplasmonresonanz. In den dazugehörigen Reflexionsspektren erscheinen die Reflexionsminima in ähnlich schwacher Ausprägung, unmittelbar nahe der Partikelplasmonresonanz eher als kleine Stufen oder Hügel. Die Linien in Abb. 6.2b-c zeigen Ergebnisse einer SPP-Bandstrukturberechnung, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

6.2 Interpretation der beobachteten Reflexionsminima oder Kopplungsmechanismus in Partikelgittern

In diesem Abschnitt wird der physikalische Kopplungsmechanismus, der zu der Ausbildung der beobachteten Reflexionsminima führt, untersucht. Zuerst wird die Möglichkeit diskutiert, ob die in den Reflexionsspektren beobachteten Signaturen von Wellenleiter-Plasmon-Polaritonen, die in der Literatur in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erregt haben, stammen könnten [26, 130]. Als Alternativerklärung wird die Ausbildung propagierender Plasmonenmoden infolge resonanter strahlender Kopplung betrachtet. Beide Interpretationsmöglichkeiten werden anhand von Modellrechnungen verworfen. Stattdessen zeigen weitere Rechnungen, dass sich die Signaturen in den Reflexionsspek-

tren auf eine rein diffraktive, nicht-resonante Kopplung zwischen den Nanopartikeln erklären lassen.

In periodischen Goldnanopartikelanordnungen auf einem 140 nm dicken ITO-Film lässt sich beobachten, dass eine starke Kopplung zwischen der Partikelplasmonresonanz und der Wellenleitermoden innerhalb des Indiumzinnoxidfilms auftritt [26, 130]. Die dabei beobachteten Verzerrungen der Partikelplasmonresonanz, die die Signatur dieser Kopplung darstellen, erinnern an die im vorliegenden Experiment auftretenden Signaturen. Es lässt sich jedoch zeigen, dass die hier betrachteten, deutlich dünneren (20 nm) ITO-Filme keine Wellenleitermoden mit Frequenzen des sichtbaren Lichtes tragen können. Nach Ref. 131 ergibt sich die Abschneidefrequenz, unterhalb derer keine Wellenleitermoden mehr durch den ITO-Film geführt werden können, zu

$$\omega_{\min} = \frac{c \arctan \sqrt{(\epsilon_{\text{sub}} - 1)/(\epsilon_{\text{ITO}} - \epsilon_{\text{Sub}})}}{d \sqrt{\epsilon_{\text{ITO}} - \epsilon_{\text{Sub}}}}. \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnen c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, $d = 20$ nm die Dicke der ITO-Schicht mit Dielektrizitätszahl $\epsilon_{\text{ITO}} = 3.8$ und $\epsilon_{\text{Sub}} = 2.1$ die Dielektrizitätszahl des Substrates. Durch Einsetzen ergibt sich eine Abschneidefrequenz ω_{\min} , die einer Photonenenergie von 5.11 eV entspricht. Die beobachteten Reflexionsminima entstehen also nicht durch eine Wechselwirkung zwischen der Partikelplasmonresonanz und Wellenleitermode im Indiumzinnoxidfilm.

Als nächstes wird die Möglichkeit diskutiert, dass die Reflexionsminima durch die Anregung ausgedehnter Oberflächenplasmon-Polaritonmoden (kurz SPP-Moden) entstehen. Damit sich auf einem Partikelgitter in ähnlicher Form wie auf einem kontinuierlichen Metallfilm ausgedehnte, propagierende Plasmonenmoden ausbilden können, muss eine ausreichend starke elektromagnetische Kopplung zwischen benachbarten Nanopartikeln herrschen. In Partikelgittern mit deutlich kleineren Gitterabständen als in dieser Untersuchung (etwa 100 nm) ist die Nahfeldkopplung zwischen den Partikeln stark genug, dass sich ausgedehnte Oberflächenplasmon-Polaritonmoden ausbilden können [56, 132]. Für den vorliegenden Fall von Mittelpunktsabständen benachbarter Partikel von 350 nm ist nur noch eine sehr schwache Nahfeldkopplung zu erwarten. Es ist also die Fra-

ge, ob die Fernfeldkopplung für ausreichend starke elektromagnetische Kopplung zwischen den Partikeln sorgt, so dass es zur Entstehung ausgedehnter Oberflächenplasmon-Polaritonmoden kommt.

Die in Abb. 6.2a gezeigten Reflexionsspektren werden von der Partikelplasmonresonanz der Nanoscheibchen dominiert. Bei höheren Photonenenergien (etwa oberhalb von 2.2 eV) ist eine Reihe von Reflexionsminima erkennbar, während im Spektralbereich des Partikelplasmons diese Reflexionsminima nur vereinzelt auftreten. Die beobachteten Reflexionsminima ähneln den SPP-Signaturen, die sich in Metallfilmen mit einem periodisch korrigierten Oberflächenprofil ergeben [133].

Um zu überprüfen, ob die energetische Lage der beobachteten Reflexionsminima mit einer SPP-Interpretation kompatibel ist, wird eine Modellrechnung für SPPs mittels einer *empty-lattice*-Rechnung [14, 130] durchgeführt. Im Rahmen dieser Rechnung ist die Dispersionsrelation eines SPPs an einem durchgängigen Metallfilm mit einer zweidimensionalen Gitterstruktur durch

$$|\vec{k}_{\parallel} + m\vec{g}_x + n\vec{g}_y| = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon(\omega) \cdot \epsilon_M}{\epsilon(\omega) + \epsilon_M}} \quad (6.2)$$

gegeben. Dabei bezeichnen \vec{g}_x und \vec{g}_y die Basisvektoren des reziproken Gitters und ϵ_m die Dielektrizitätszahl des Umgebungsmediums. m und n sind ganze Zahlen, die die SPP-Dispersionszweige indizieren. Nach Einsetzen der Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ von Gold oder Silber lässt sich Gl. 6.2 für die unterschiedlichen (m, n) -Zweige nach $\vec{k}_{\parallel}(\omega)$ auflösen. Auf diese Weise ergeben sich für beide Metalle Dispersionsrelationen, die sich mit den experimentell erhaltenen Dispersionen (Abb. 6.2b-c) vergleichen lassen. ϵ_m wird bei diesem Vergleich als Anpassparameter benutzt, um bestmögliche Übereinstimmung zwischen der SPP-Dispersion und den experimentellen Daten zu erzielen. Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abb. 6.2b-c gezeigt. Die farbigen Kurven ergeben sich für $\epsilon_m = 1.85$, was etwa dem Mittelwert der Dielektrizitätszahl des Vakuums und der des Glassubstrates (2.28) unterhalb des Metallfilms liegt.

Trotz dieser akzeptablen Übereinstimmung zwischen der experimentellen Bandstruktur und der *empty-lattice*-Rechnung der Bandstruktur eines SPPs wirft die energe-

tische Lage der beobachteten Reflexionsminima Zweifel an der SPP-Interpretation auf: Weit oberhalb der Energieschwelle für Interbandübergänge erscheinen die Reflexionsminima nicht weniger ausgeprägt als bei niedrigeren Photonenenergien. Für SPP-Moden an Goldoberflächen wird hingegen erwartet, dass diese oberhalb von etwa 2.1 eV aufgrund des hohen Imaginärteils der Dielektrizitätsfunktion von Gold stark ausgedämpft werden (vgl. Abschnitt 2.2). Sollten die Reflexionsminima durch die Anregung ausgedehnter Plasmonenmoden verursacht sein, so sollten sie im Bereich der Interbandanregungen deutlich schwächer als bei niedrigeren Photonenenergien ausgeprägt sein. Dies sei im folgenden anhand von Modellrechnungen illustriert.

Neben der Anregung von SPPs an Metall-Dielektrikum-Grenzflächen mittels eines Gitterkopplers lassen sich, wie in Abschnitt 2.3 erläutert, SPPs mittels eines Prismenkopplers optisch anregen. Für diese Geometrie lassen sich durch direktes Lösen der Fresnel-Gleichungen [134] Reflexionsspektren errechnen, in denen Reflexionsminima bei den Photonenenergien der SPP-Anregungen auftreten. Durch Variation des Einfallswinkels der einfallenden Welle lässt sich, ebenso wie im Experiment, die Komponente des Wellenvektors des SPPs in der Filmebene durchstimmen und damit auch die energetische Lage des SPP verändern. Die der Simulation [135] der Reflexionsspektren zugrunde liegende Geometrie ist in Abb. 6.3 gezeigt.

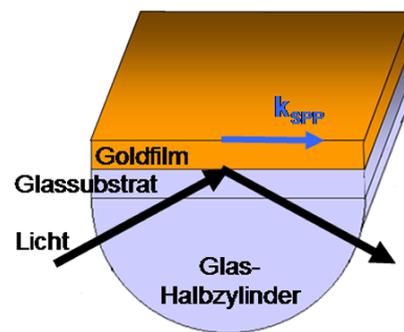


Abb. 6.3: Modellsystem zur Untersuchung der SPP-Signaturen in Reflexionsspektren.

Die der Simulation [135] der Reflexionsspektren zugrunde liegende Geometrie ist in Abb. 6.3 gezeigt. Abb. 6.4 zeigt den Vergleich berechneter Reflexionsspektren unter Verwendung einer Drude-Dielektrizitätsfunktion angepasst für Gold (schwarze Kurven) mit einer Berechnung auf Grundlage einer experimentell bestimmten dielektrischen Funktion (rote Kurven, vgl. Abschnitt 2.2). Dadurch lässt sich der Einfluss der Interbandübergänge auf die Signatur des SPP im Detail betrachten. Wenden wir uns zunächst den Reflexionsspektren, die sich aus dem Drude-Modell ergeben (schwarze Kurven), zu. Für einen Einfallswinkel von 44° ist bei der Photonenenergie 2.0 eV ein ausgeprägtes Reflexions-

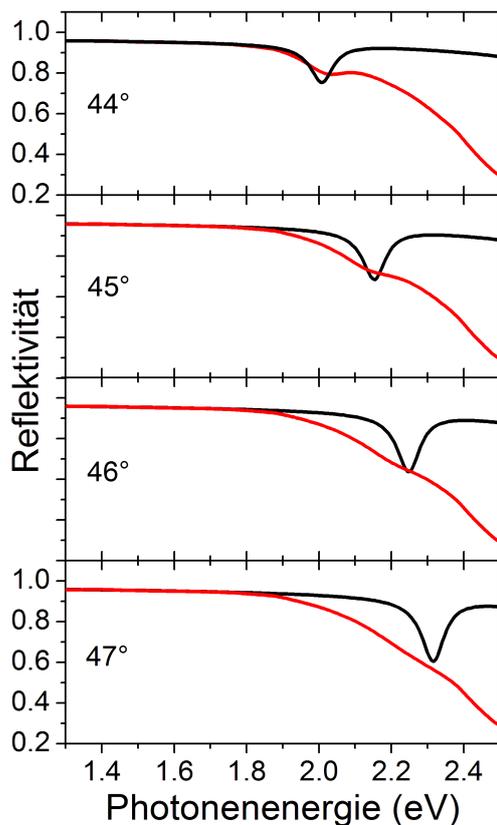


Abb. 6.4: Berechnete Reflexionsspektren für das in Abb. 6.3 gezeigte Modellsystem für unterschiedliche Einfallswinkel. Die schwarzen Kurven zeigen berechnete Spektren, denen eine Drude-Dielektrizitätsfunktion von Gold zugrunde liegt. Die roten Kurven wurden mit einer experimentell bestimmten Dielektrizitätsfunktion berechnet. Bei steigendem Einfallswinkel verschiebt sich das Reflexionsminimum, das durch die SPP-Anregung entsteht, von etwa 2.0 eV zu 2.3 eV (schwarze Kurven). Für die experimentell bestimmte Dielektrizitätsfunktion (rote Kurven) wird das Reflexionsminimum aufgrund der starken Interbandabsorption für einen Einfallswinkel größer als 45° unidentifizierbar.

minimum aufgrund der SPP-Anregung erkennbar. Für steigenden Einfallswinkel verschiebt sich dieses zu höheren Photonenenergien. Für einen Einfallswinkel von 47° tritt das Reflexionsminimum bei 2.35 eV auf. Bei dieser Photonenenergie zeigt sich für Gold bereits ein starker Einfluss der Interbandabsorption, diese ist jedoch im Drude-Modell nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt 2.2). Die Modellrechnungen, welche unter Verwendung einer experimentell bestimmten Dielektrizitätsfunktion durchgeführt wurden (rote Kurven in Abb. 6.4), zeigen hingegen, dass sich das Reflexionsminimum für Photonenenergien oberhalb von etwa 2.0 eV aufgrund der Interbandabsorption nicht mehr identifizieren lässt. Es erscheint deshalb unwahrscheinlich, dass die in Abb. 6.2 gezeigten Reflexionsminima oberhalb von etwa 2.0 eV auf eine SPP-Anregung zurückgehen.

Nachdem die Interpretation der Reflexionsminima als SPP-Signaturen zweifelhaft erscheint, wird die Möglichkeit diskutiert, ob die Reflexionsminima mit Rayleigh-Anomalien assoziiert sein können. Bei Rayleigh-Anomalien handelt es sich um einen Beugungseffekt, der an Gittern beobachtet wird, wenn für eine gewisse Wellenlänge und einen gewissen Einfallswinkel eine Beugungsordnung gerade streifend zur Gitteroberfläche verläuft [14]. Werden nun Wellenlänge oder Einfallswinkel leicht variiert, so dass diese Ordnung nicht streifend verläuft, sondern evaneszent wird, so muss ihre Beugungsintensität auf die übrigen (propagierenden) Beugungsordnungen umverteilt werden. Dies bewirkt eine abrupte Intensitätsveränderung insbesondere auch in der nullten Beugungsordnung, deshalb zeigt sich die Rayleigh-Anomalie als stufenartige Struktur in den Reflexionsspektren. Bei Rayleigh-Anomalien handelt es sich also um einen diffraktiven Effekt mit nicht-resonantem Charakter. Das Auftreten der Rayleigh-Anomalie ist nicht an die Existenz einer Plasmonresonanz in den Partikeln, die das Gitter bilden, gebunden. Rayleigh-Anomalien können deshalb ebenso bei Photonenenergien auftreten, bei denen die Interbandabsorption in Gold zu einer starken Dämpfung der plasmonischen Anregung führt.

Um zu überprüfen, ob die energetische Lage der beobachteten Reflexionsminima eine Interpretation als Rayleigh-Anomalie unterstützt, wird die experimentell bestimmte Dispersionsrelation mit einer *empty-lattice*-Modellrechnung der Rayleigh-Anomalie verglichen. Im Rahmen dieser Modellrechnung [136] ergibt sich die Dispersionsrelation der Rayleigh-Anomalie in einem zweidimensionalen Gitter aus

$$|\vec{k}_{||} + m\vec{g}_x + n\vec{g}_y| = \omega/c \cdot \sqrt{\epsilon_m} \quad (6.3)$$

Dabei bezeichnen wieder \vec{g}_x und \vec{g}_y die Basisvektoren des reziproken Gitters und ϵ_m die Dielektrizitätszahl des Umgebungsmediums. Die ganzen Zahlen m und n indizieren die Beugungsordnung, die bei der gegebenen Kombination aus Wellenlänge und Einfallswinkel gerade den Übergang von streifend zu evaneszent erfährt. Gl. 6.3 lässt sich für die unterschiedlichen (m, n) -Zweige nach $\vec{k}_{||}(\omega)$ auflösen. Auf diese Weise ergibt sich eine Dispersionsrelation, die sich mit der experimentell erhaltenen Dispersion (Abb. 6.2b)

vergleichen lässt. ϵ_m wird wieder als Anpassparameter benutzt, um bestmögliche Übereinstimmung zwischen der Rayleigh-Anomalie-Dispersion und den experimentellen Daten zu erzielen. Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abb. 6.5 gezeigt. Die schwarzen Kurven ergeben sich für $\epsilon_m = 2.3$, in guter Übereinstimmung mit der Dielektrizitätszahl des Glassubstrates im Experiment. Die Anpassung der Dispersionsrelation der Rayleigh-Anomalien liefert sowohl für Silber (Abb. 6.5, links) als auch für Gold (Abb. 6.5, rechts) im gesamten abgefragten Wellenvektorbereich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dies unterstützt stark die Hypothese, dass die experimentell beobachteten Reflexionsminima auf Rayleigh-Anomalien zurückzuführen sind. Ein weiteres Argument für diese Interpretation liefert der Vergleich mit einer rigorosen, auf der Streumatrixmethode beruhenden Modellrechnung [130]. Im Rahmen dieser wurden von André Christ (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) Extinktionsspektren einer eindimensionalen Struktur, die aus ITO-Nanodrähten mit derselben Gitterperiode wie in diesem Experiment besteht, berechnet. Die Dispersionsrelationen der in diesen Spektren sichtbaren Rayleigh-Anomalien sind in Abb. 6.5 ebenfalls eingezeichnet (schwarze Kreise) und liegen in guter Übereinstimmung mit dem $(+1, 0)$ - und dem $(-1, 0)$ -Zweig der experimentellen Dispersionsrelation. Damit lässt sich folgern, dass die im Experiment auftretenden Reflexionsminima durch Rayleigh-Anomalien und nicht durch SPPs verursacht sind.

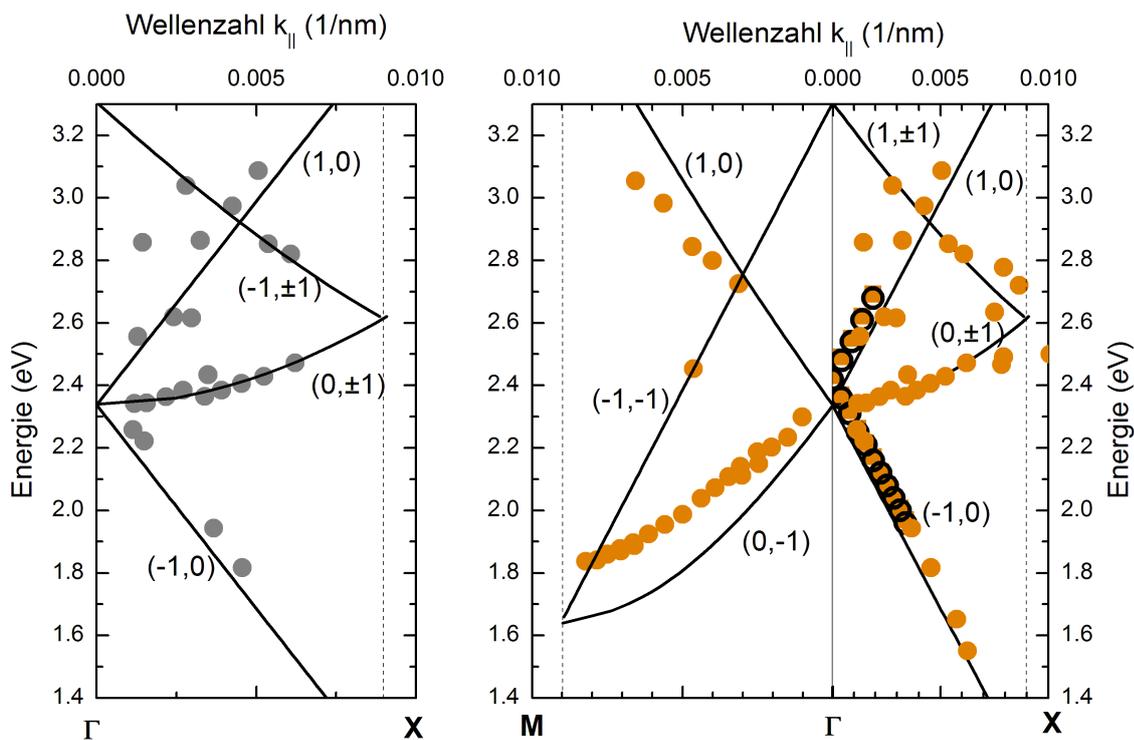


Abb. 6.5: Energetische Lage der Reflexionsminima aufgetragen gegen den Wellenvektor k_{\parallel} für Silbernanopartikelgitter (links) und Goldnanopartikelgitter (rechts). Die durchgezogenen Linien zeigen den auf der Grundlage eines *empty-lattice*-Modells berechneten Verlauf von Rayleigh-Anomalien. Die Zahlenpaare indizieren die Zweige der Rayleigh-Anomalie (vgl. Text). Die schwarzen Kreise zeigen den berechneten Verlauf ihrer Dispersion für eine eindimensionale Gitterstruktur aus Indiumzinnoxid-Drähten. Die gute Übereinstimmung dieser Daten mit den experimentell beobachteten Reflexionsminima bildet ein weiteres Indiz dafür, dass die Reflexionsminima auf Rayleigh-Anomalien zurückzuführen sind.

7 Photochrome Silbernanopartikel in Titanoxid

Im Zentrum dieses Kapitels steht die Reaktion von in Titanoxid eingebetteten Silbernanopartikeln auf Bestrahlung mit sichtbarem Licht. In Abschnitt 2.4.2 wurde bereits ein Verfahren zur Herstellung solcher Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme beschrieben. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird gezeigt, dass diese Systeme *mehrfarbenphotochrome* Eigenschaften aufweisen, unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht unterschiedlicher Farbe also ihre optischen Eigenschaften verändern. Aufbauend auf den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird ein Modell zur Erklärung des photochromen Verhaltens vorgestellt (Abschnitt 7.1). Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird gezeigt, dass sich das beschriebene Herstellungsverfahren dahingehend optimieren lässt, dass Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme mit deutlich schmalerer Plasmonbande entstehen. An diesen Systemen lassen sich aufgrund der geringeren inhomogenen Verbreiterung wichtige Erkenntnisse über die optischen und strukturellen Veränderungen der Nanopartikel während der photochromen Umwandlung gewinnen.

7.1 Spektrales Lochbrennen in Ag-TiO₂-Nanokompositsystemen

Zur Untersuchung der photochromen Eigenschaften werden die Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme Laser-Dauerstrich-Bestrahlung unterzogen. Zur Bestrahlung mit grünem Laserlicht wird ein diodengepumpter Festkörperlaser der Wellenlänge 532 nm (entspricht der Photonenenergie 2.38 eV) benutzt. Dabei werden Bestrahlungsintensitäten bis zu etwa 100 mW/mm² eingesetzt. Die Bestrahlung mit rotem Laserlicht geschieht mit einem Helium-Neon-Laser der Wellenlänge 632.8 nm (entspricht der Photonenenergie 1.96 eV), dessen maximale Intensität bei etwa 10.8 mW/mm² liegt.

7.1.1 Spektrales Lochbrennen phänomenologisch

In Abb. 7.1a ist in schwarz das optische Extinktionsspektrum einer Ag-TiO₂-Probe im unbestrahlten Zustand gezeigt. Das Extinktionsspektrum ist dominiert von der Plasmonbande, deren Maximum bei dieser Probe bei etwa 2.0 eV liegt. Im unbestrahlten Zustand unterscheiden sich die Extinktionsspektren unterschiedlicher Stellen auf ein und derselben Probe kaum. Eine Stelle auf dieser Probe wird mit grünem Laserlicht bestrahlt. Eine andere Stelle auf derselben Probe wird mit rotem Laserlicht vergleichbarer Leistungsdichte bestrahlt. Die Extinktionsspektren der beiden bestrahlten Stellen sind in Teilbild a) farbig gezeigt (vertikale Linien: Photonenenergien der verwendeten Laser). Offenbar führt die Laserbestrahlung zu Veränderungen der optischen Eigenschaften der bestrahlten Stellen auf der Probe. Deutlicher erkennbar sind die spektralen Veränderungen in Teilbild b), in dem die Differenzen aus dem Extinktionsspektrum nach und vor der jeweiligen Laserbestrahlung gezeigt sind. Die differentielle Extinktion weist sowohl für die rot bestrahlte als auch für die grün bestrahlte Stelle ein tiefes Minimum in der Umgebung der Photonenenergie des bestrahlenden Lasers auf, d.h. die Extinktion wird in diesem Spektralbereich selektiv herabgesetzt. Offenbar wird also, ähnlich zu spektralem Lochbrennen in der Laserspektroskopie [137], durch Bestrahlung ein Teilbereich der inhomogen verbreiterten Plasmonenbande verändert. Der Effekt des spektralen Lochbrennens ist mit bloßem Auge erkennbar, die bestrahlten Stellen nehmen die Farbe des zur Bestrahlung eingesetzten Lichtes an. Eine wichtige Rolle für die Modellbildung zum spektralen Lochbrennen spielt die Abhängigkeit der spektralen Lochtiefe, d. h. des Minimums im differentiellen Extinktionsspektrum, von der Bestrahlungsintensität. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, werden auf ein und derselben Probe unterschiedliche Stellen mit grünem Laserlicht unterschiedlicher Leistungsdichte bestrahlt. Die Bestrahlungszeit beträgt jeweils 1 Minute. Abb. 7.2 zeigt, dass die spektrale Lochtiefe für Bestrahlungsintensitäten kleiner als 15 mW/mm² linear mit der Intensität zunimmt. Für Bestrahlung mit einer Leistungsdichte oberhalb von etwa 15 mW/mm² nimmt die spektrale Lochtiefe nur noch langsam zu, es tritt offenbar eine Sättigung des spektralen Lochbrennens ein.

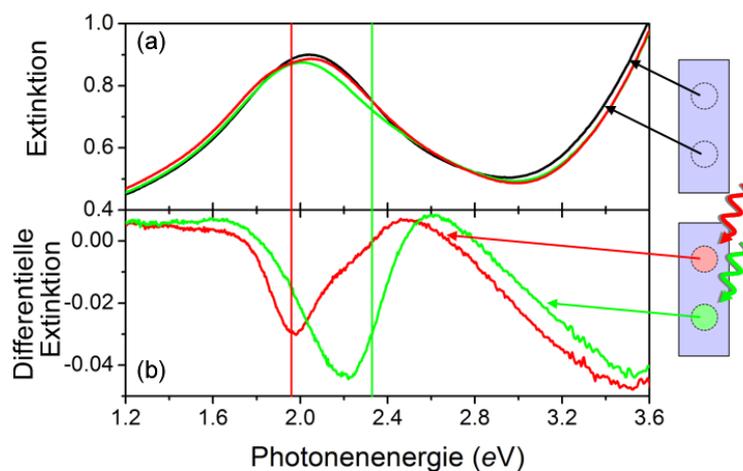


Abb. 7.1: Mehrfarbenphotochromismus in Ag-TiO₂-Nanokompositsystemen. a) Zwei unterschiedliche Stellen auf ein und derselben Ag-TiO₂-Probe zeigen vor Laserbestrahlung ein praktisch identisches Extinktionsspektrum (schwarz). Nach Laserbestrahlung der einen Stelle mit rotem, der anderen mit grünem Laserlicht (vertikale Linien: zugehörige Photonenenergien) zeigen die Extinktionsspektren deutliche Veränderungen. b) Die Differenzspektren derselben Stellen jeweils vor und nach der Bestrahlung zeigen, dass die Extinktion durch Bestrahlung selektiv in der spektralen Umgebung der einstrahlenden Photonenenergie herabgesetzt wird.

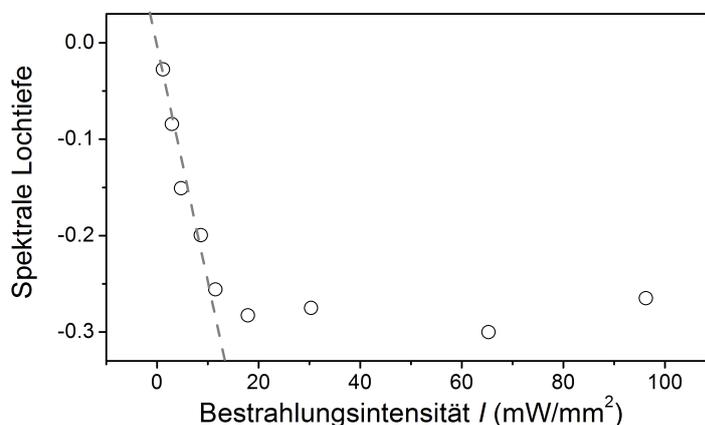


Abb. 7.2: Spektrale Lochtiefe, d. h. Tiefe des Minimums der differentiellen Extinktion nach Bestrahlung, als Funktion der Bestrahlungsintensität I . Die Bestrahlung wird mit grünem Laserlicht durchgeführt, die Bestrahlungszeit beträgt jeweils 1 Minute. Für $I < 15 \text{ mW/mm}^2$ nimmt die Tiefe des spektralen Loches linear mit der Intensität zu (angedeutet durch die gestrichelte Gerade). Für höhere Leistungsdichten tritt eine Sättigung der Lochtiefe ein.

7.1.2 Modell des spektralen Lochbrennens

Nach der phänomenologischen Vorstellung des photochromen Verhaltens der Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme wird in diesem Abschnitt ein Modell zur Erklärung dieses Effektes entwickelt. Ohko *et al.* schlugen, aufbauend auf ihren Experimenten an nasschemisch hergestellten Ag-TiO₂-Nanokompositsystemen, vor, dass plasmoninduzierte Elektronenemission aus den Partikeln für die Farbveränderung verantwortlich sein könnte [138]. Es liegt nahe, dass der Mechanismus des spektralen Lochbrennens in den hier betrachteten, sputterdeponierten Ag-TiO₂-Systemen und den nasschemisch hergestellten Systemen derselbe ist. In diesem Abschnitt wird deshalb der Vorschlag der plasmoninduzierten Elektronenemission aufgegriffen und darauf aufbauend ein Modell des spektralen Lochbrennens vorgestellt.

Plasmonassistierte Elektronenemission aus Silbernanopartikeln

Elektronenemission aus Nanopartikeln wurde in der Vergangenheit als Folge eines nicht-linearen Zwei-Photon-Absorptionsprozesses [139, 140] untersucht. Im vorherigen Abschnitt wurde für die in Titanoxid eingebetteten Silbernanopartikel die Abhängigkeit der Tiefe des durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht erzeugten spektralen Loches von der Bestrahlungsintensität untersucht (Abb. 7.2). Bei gleicher Bestrahlungswellenlänge und konstanter Bestrahlungszeit wurde eine lineare Zunahme der spektralen Lochtiefe mit der Intensität der Bestrahlung beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, dass die vorgeschlagene Elektronenemission in diesem System nicht als Folge eines Zwei-Photon-Photoemissions-Prozess [140] oder eines Mehrphotonenprozesses höherer Ordnung auftritt. Offenbar ist ein Ein-Photon-Prozess mit der Elektronenemission aus den Partikeln verknüpft. Wie in Abschnitt 2.5.1 erläutert, zerfallen Partikelplasmonen innerhalb von etwa 10 – 50 fs in andere elektronische Anregungen [12, 29]. Da die Energie der Partikelplasmonresonanz hier weit unterhalb der Schwellenenergie für Interbandübergänge in Silber (etwa 3.9 eV) liegt, zerfallen die Plasmonen weitgehend in Anregungen einzelner Elektronen innerhalb des Leitungsbandes. Die derart angeregten Elektronen können aus dem Silberpartikel in das Leitungsband des Titanoxids emittiert werden. Da sich

an der Grenzfläche vermutlich eine Schottky-Barriere ausbildet [141, 142], setzt dieser Übergang jedoch voraus, dass der Energieübertrag auf die angeregten Elektronen zum Überwinden der Barriere ausreicht. Die Höhe dieser Barriere lässt sich als Differenz der Austrittsarbeit von Silber und der Elektronenaffinität von Titanoxid abschätzen [143, 144] und unter Verwendung von Literaturwerten [145, 146] ergibt sich eine Barrierenhöhe von $\Phi_{\text{SB}} = 0.4 \text{ eV}$. Diese Barrierenhöhe beträgt etwa ein Fünftel der Plasmonenenergie. Damit erscheint es plausibel, dass bei dem Zerfall der plasmonischen Anregung ausreichend Energie auf einzelne Elektronen im Silber übertragen werden kann, dass eine Elektroneninjektion in das Leitungsband des umgebenden Titanoxids möglich ist. Schematisch ist dieser Prozess im linken Teil von Abb. 7.3 dargestellt: Beim Zerfall der plasmonischen Anregung (schematisch ganz links gezeigt) wird ein einzelnes Elektron von seinem ursprünglichen Zustand nahe unterhalb der Fermi-Energie in einen energetisch höheren Zustand im Leitungsband angeregt. Der Abstand zwischen Fermi-Energie des Silbers E_{F} und Leitungsbandkante im Titanoxid E_{L} entspricht der oben abgeschätzten Barrierenhöhe $\Phi_{\text{SB}} \approx 0.4 \text{ eV}$ und ist kleiner als die auf das angeregte Elektron übertragene Energie. Das angeregte Elektron kann also ins Leitungsband des Titanoxids emittiert werden.

Elektroneneinfang im umgebenden Titanoxid

Offenbar fällt das emittierte Elektron nicht direkt wieder in das nach der Emission positiv geladene Partikel zurück. Es ist plausibel, dass das Elektron im Titanoxid durch einen konkurrierenden Mechanismus eingefangen und auf diese Weise von der Rückkehr abgehalten wird. Hinweise auf diesen Mechanismus geben Experimente von Ohko *et al.*, die zeigen, dass Bestrahlung der nasschemisch hergestellten Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme unter Stickstoffatmosphäre nicht zu spektralem Lochbrennen führt [138]. Dies legt nahe, dass die Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff eine Rolle für den Lochbrennprozess spielt. In der Tat ist aus Arbeiten an dünnen Halbleiterfilmen zum Einsatz als Gassensoren bekannt [147, 148], dass adsorbierter molekularer Sauerstoff als Einfangzentrum für Elektronen im Leitungsband von Halbleitern dienen kann. Im hier vorliegenden Fall ist es also plausibel, dass der Einfangprozess folgendermaßen abläuft:

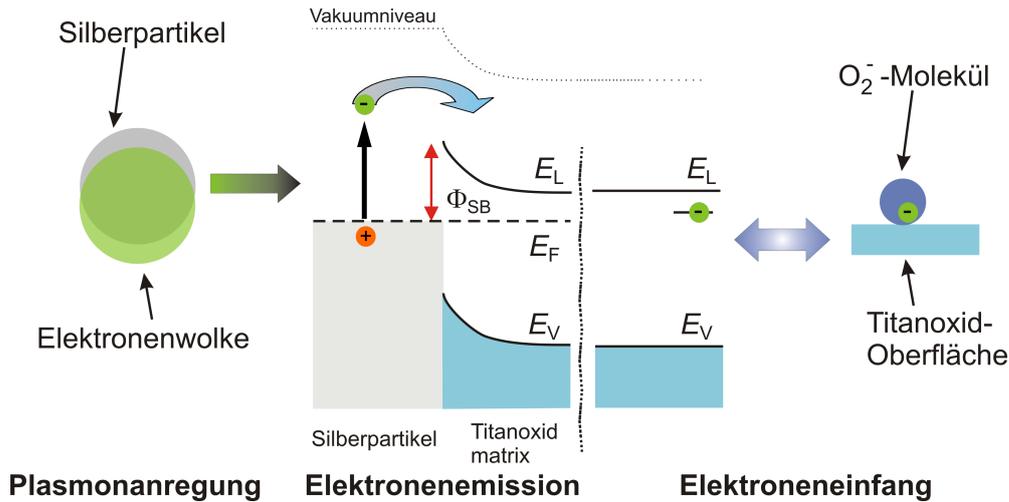


Abb. 7.3: links: Beim Zerfall des Partikelplasmons erfolgt die Anregung eines Leitungsbandelektrons im Silber. Dabei erlangt es ausreichend Energie zur Überwindung der Schottky-Barriere Φ_{SB} und gelangt ins Leitungsband E_L des Titanoxids. **rechts:** Elektroneneinfang an der Titanoxidoberfläche. An der Titanoxidoberfläche wird ein aus der Elektronenemission stammendes Titanoxidleitungsbandelektron durch molekularen, atmosphärischen Sauerstoff (angedeutet als blauer Kreis) gebunden, wodurch sich adsorbiertes O_2^- bildet. Das so eingefangene Elektron befindet sich in einem Zustand unterhalb der Leitungsbandkante E_L des Titanoxids.

Ist ausreichend atmosphärischer Sauerstoff vorhanden, so kann dieser an der Oberfläche der dünnen Titanoxid-Schicht adsorbieren. Dabei wird eines der durch Elektronenemission ins Leitungsband des Titanoxids gelangten Elektronen gebunden (siehe Abb. 7.3, rechter Teil). In Stickstoffatmosphäre hingegen steht dieser Einfangmechanismus nicht zur Verfügung und die emittierten Elektronen kehren direkt in die Nanopartikel zurück. Dies erklärt das experimentell beobachtete Ausbleiben der spektralen Lochbildung bei Bestrahlung in sauerstofffreier Atmosphäre [138].

7.1.3 Zusammenfassung

Es lässt sich festhalten, dass dieses Modell des spektralen Lochbrennprozesses konsistent mit der beobachteten linearen Abhängigkeit der Lochbrenntiefe von der Bestrahlungsstärke ist, da die Anregung eines Plasmons durch ein Photon geschieht. Die spektrale Selektivität des Lochbrennens (Abb. 7.1) erklärt sich in diesem Modell dadurch, dass die Elektronenemission ausschließlich plasmonassistent stattfindet. Sie erfolgt also nur aus den Silbernanopartikeln innerhalb der Partikelpopulation (vgl. Elektronenmi-

kroskopie-Aufnahmen in Abb. 2.11), deren Partikelplasmonresonanz nahe genug bei der bestrahlenden Laserwellenlänge liegt. Es ist zu erwarten, dass diese Elektronenemission zu einer Elektronenverarmung der Partikel führt [60,62]. Im nächsten Abschnitt werden die Auswirkungen dieser vorgeschlagenen Elektronenemission auf die optischen und strukturellen Eigenschaften der Silberpartikel genauer betrachtet.

7.2 Optische und strukturelle Veränderungen der Silbernanopartikel bei photochromer Transformation

7.2.1 Eingebettete Partikel mit geringerer inhomogener Verbreiterung

Im vorherigen Abschnitt wurde ein Modell zur Erklärung des spektralen Lochbrennprozesses in Ag-TiO₂-Proben vorgeschlagen, in dessen Mittelpunkt die plasmonassistierte Elektronenemission aus den Silberpartikeln und der Einfang dieser Elektronen innerhalb des Titanoxids steht. Wie sich die als Folge davon vorgeschlagene Elektronenemission jedoch auf die optischen und strukturellen Eigenschaften dieser Partikel auswirkt, ließ sich bisher nicht klären. Betrachtet man die Extinktionsspektren vor und nach Bestrahlung genauer (Abb. 7.1), so wird die Schwierigkeit der Beantwortung der Frage nach den optischen Veränderungen schnell deutlich: Die starke inhomogene Verbreiterung der Plasmonbande macht es unmöglich zu erkennen, wie sich die individuellen Plasmonlinien der bestrahlten Partikel verändern, so dass es zur Ausbildung der in Abb. 7.1 gezeigten spektralen Löcher kommt.

Um das Problem der inhomogenen Verbreiterung zu umgehen und die optischen und strukturellen Veränderungen der Partikel während der photochromen Umwandlung zugänglich zu machen, wurde das in Abschnitt 2.4.2 vorgestellte Herstellungsverfahren derart optimiert, dass Ag-TiO₂-Nanokompositsysteme mit möglichst schmaler Plasmonbande entstehen. Dazu wurden die Präparationsbedingungen systematisch variiert und die Auswirkungen auf die Extinktionsspektren im unbestrahlten Zustand beobachtet [60]. Dabei zeigte sich, dass eine Reduktion der deponierten Silbermenge kombiniert mit speziellen Heizparametern (30 Min. bei 300°C) zu Ag-TiO₂-Proben mit deutlich schmaleren Plasmonbande führt. Abb. 7.4 zeigt den Vergleich zwischen dem Extinkti-

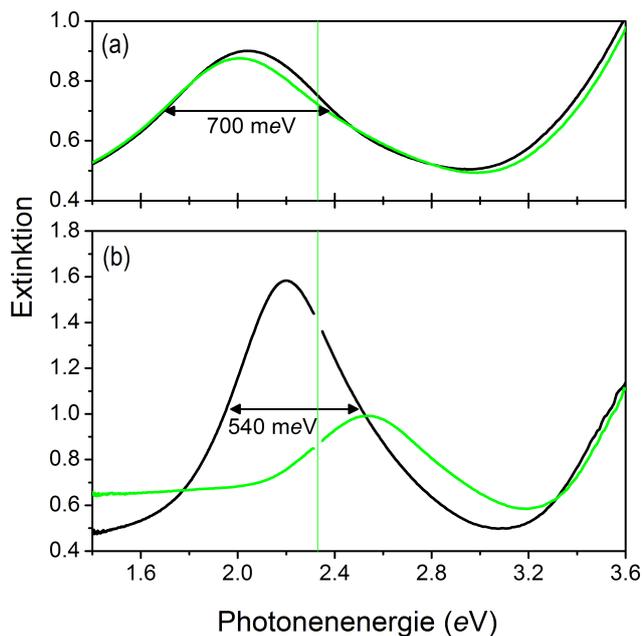


Abb. 7.4: Vergleich der Extinktionsspektren einer Ag-TiO₂-Probe a) präpariert mit den Standardparametern (Abschnitt 2.4.2) und b) optimiert für eine schmale Plasmonbande. Im unbestrahlten Zustand (schwarze Kurven) zeigt letztere eine um 25% schmalere Plasmonbande. Unter Bestrahlung mit grünem Laserlicht (grüne Kurven) tritt bei dieser Probe kein spektrales Lochbrennen auf. Stattdessen zeigt sich ein starker Einbruch der plasmonischen Oszillatorstärke und eine Blauverschiebung der Plasmonlinie.

onsspektrum einer Probe mit den Standardparametern (Teilbild a) und dem Extinktionsspektrum einer Ag-TiO₂-Probe hergestellt mit optimierten Präparationsparametern (Teilbild b). Betrachten wir zunächst den unbestrahlten Zustand (schwarze Kurven). Gegenüber einer Probe mit den Standardparametern (Plasmonlinienbreite $\approx 700 \text{ meV}$) fällt bei der optimierten Probe eine Reduktion der Linienbreite um fast 25% auf 540 meV auf. Zur Abschätzung inwieweit diese Linienverschmälerung durch eine Reduktion der inhomogenen Verbreiterung zustande kommt, wird eine Modellrechnung für ein sphärisches Silberpartikel in Titanoxid durchgeführt. Unter Berücksichtigung der chemischen Grenzflächendämpfung an der Silber-Titanoxid-Grenzfläche [149] ergibt sich für ein sphärisches 40 nm -Silberpartikel bei einer Resonanzlage von etwa 2.1 eV eine homogene Linienbreite von etwa 280 meV . Zieht man diese homogene Linienverbreiterung von den in Abb. 7.4 abgelesenen Linienbreiten ab, so lässt sich abschätzen, dass in der optimierten Ag-TiO₂-Probe die inhomogene Linienverbreiterung um etwa 33% reduziert ist. Diese Reduktion der inhomogenen Verbreiterung ist eine Folge der veränderten Präparationsparameter. Unter Bestrahlung (10 Minuten bei $I = 7.5 \text{ mW/mm}^2$, wie in Abb. 7.1) tritt für die mit Standardparametern präparierte Probe das bekannte spektrale Lochbrennen in

der inhomogen verbreiterten Plasmonlinie auf. Die für eine schmale Plasmonlinie optimierte Probe hingegen zeigt bei Bestrahlung unter praktisch identischen Bedingungen (10 Minuten bei $I = 8.5 \text{ mW/mm}^2$) ein deutlich anderes Verhalten. Die Plasmonlinie behält ihre Lorentz-ähnliche Form weitgehend bei, verliert dabei stark an Oszillatorstärke und verschiebt ihr Maximum zu höheren Photonenenergien. Woran liegt es, dass in diesen beiden Proben Laserbestrahlung zu solch unterschiedlichen Ergebnissen führt? Neben der schmalen Linie fällt für die optimierte Ag-TiO₂-Probe auf, dass das Extinktionsmaximum bei einer etwa 200 meV höheren Photonenenergie liegt. Die Plasmonbande liegt damit im Falle der optimierten Ag-TiO₂-Probe deutlich näher an der Photonenenergie des Lasers (grüne, vertikale Linie in Abb. 7.4). Dies und die reduzierte Plasmonlinienbreite dieser Probe führen wahrscheinlich dazu, dass unter Bestrahlung in einem wesentlich größeren Anteil der eingebetteten Partikel die photochrome Veränderung hervorgerufen wird.

7.2.2 Veränderung der Plasmonlinie zur Formation spektraler Löcher

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen an den soeben gezeigten optimierten Ag-TiO₂-Proben vorgestellt. An diesen Proben ließen sich erstmals detaillierte Erkenntnisse über die optischen und strukturellen Veränderungen der Silberpartikel während der photochromen Umwandlung gewinnen.

Extinktionsspektren, die stroboskopisch während der Bestrahlung aufgenommen wurden, zeigen den zeitlichen Ablauf der spektralen Veränderungen unter Bestrahlung (Abb. 7.5). Unter Bestrahlung tritt ein starker Einbruch der plasmonischen Oszillatorstärke, begleitet von einer Verschiebung der Plasmonlinie zu höherer Photonenenergie auf. Bei der eingestrahnten Photonenenergie (vertikale Linie in Abb. 7.5) erfolgt, konsistent mit dem Effekt des spektralen Lochbrennens in stärker inhomogen verbreiterten Proben, eine starke Abnahme der Extinktion. In Abb. 7.5 ist deutlich erkennbar, dass diese starke Abnahme, die sich bei stärker inhomogen verbreiterten Ag-TiO₂-Proben in spektralem Lochbrennen äußert, primär durch den Verlust an plasmonischer Oszillatorstärke und weniger durch die spektrale Verschiebung der Plasmonlinie verursacht wird. Über diese Erkenntnisse hinaus lassen sich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt

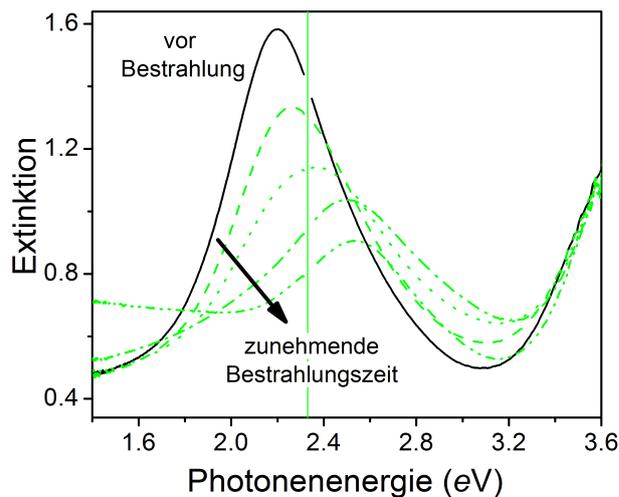


Abb. 7.5: Extinktionsspektren von Ag-TiO₂-Proben mit schmaler Plasmonenlinie vor Bestrahlung (schwarz) und nach Bestrahlung mit grünem Laserlicht für 1, 2, 4, 10 und 18 Minuten (grüne Kurven, siehe Pfeil). Die Bestrahlungsstärke beträgt 8.5 mW/mm².

wird, die strukturellen Veränderungen der Partikel unter Bestrahlung untersuchen. Danach wird in Abschnitt 7.2.4 nochmals zu den spektralen Veränderungen der Plasmonlinie zurückgekehrt, um diese vor dem Hintergrund der strukturellen Veränderungen zu diskutieren.

7.2.3 Strukturelle Veränderungen bei photochromer Transformation

Abb. 7.6a zeigt Röntgendiffraktogramme ein und derselben Probe, die sukzessiv Bestrahlung mit steigender Leistungsdichte und Bestrahlungsdauer (siehe Bildunterschrift) ausgesetzt wurde. Im dargestellten Beugungswinkelbereich liegen die beiden intensivsten Röntgenreflexe des Silbers, der (111)-Reflex und der (200)-Reflex. Es ist für beide Reflexe deutlich zu sehen, dass mit jedem Bestrahlungsschritt die Spitzenintensität der Reflexe abnimmt und ihre Halbwertsbreite steigt. Eine quantitative Auswertung findet sich in Abb. 7.6b. Hier ist für den (111)-Reflex (analoge Ergebnisse liefert die Auswertung des (200)-Reflexes) die Fläche unterhalb des Reflexes und die volle Halbwertsbreite (bestimmt durch eine Gauss-Anpassung unter Abzug einer Baseline) vor der Bestrahlung und nach jedem der drei aufeinanderfolgenden Bestrahlungsschritte aufgetragen. Die

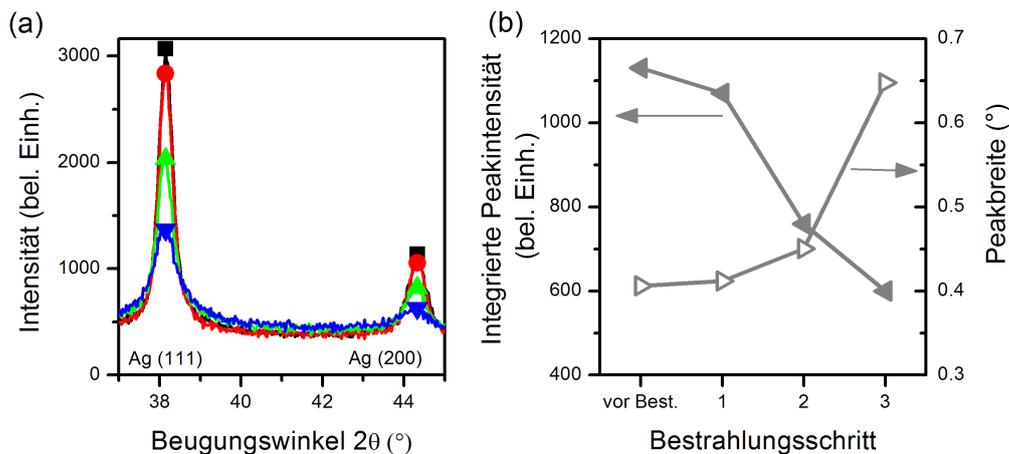


Abb. 7.6: a) Röntgendiffraktogramme ein und derselben Probe vor Bestrahlung und nach kumulativer Bestrahlung mit steigender Bestrahlungszeit und -stärke (■: vor Bestrahlung, ●: 1 Min., 2.2 mW/mm², ▲: 10 Min., 4.4 mW/mm², ▼: 22 Min., 22.2 mW/mm²). b) Quantitative Auswertung der Veränderung von integrierter Intensität und Breite des (111)-Reflexes aus a) unter kumulativer Bestrahlung.

Zunahme der Peakbreite bei fortschreitender Bestrahlung zeigt, dass während der photochromen Transformation der Silbernanopartikel die mittlere Silberkristallitgröße abnimmt [150]. Eine Abschätzung mittels der Debye-Scherrer-Formel ergibt, dass die mittlere Kristallitgröße von etwa 25 nm im unbestrahlten Zustand auf etwa 12 nm nach dem dritten Bestrahlungsschritt absinkt.

Wie lässt sich diese Abnahme der mittleren Kristallitgröße unter Bestrahlung erklären? Zunächst zeigt die Abnahme der integrierten Peakintensität an, dass bei der photochromen Transformation die Menge an kristallinem Silber in der Probe abnimmt. Damit sollte die Abnahme der mittleren Kristallitgröße durch eine Umwandlung von kristallinem Silber in ein Material, das eine andere atomare Struktur und/oder eine andere chemische Zusammensetzung aufweist, zu erklären sein. Eine solche Umwandlung von metallischem Silber würde auch den starken Einbruch der plasmonischen Oszillatorstärke unter Bestrahlung (siehe Abb. 7.5) erklären. Diese Umwandlung könnte aus der Bildung von Silberclustern, Silberionen oder Silberoxid bestehen. Im folgenden wird diskutiert,

durch welchen Mechanismus eine solche Umwandlung ausgelöst werden kann und welches der genannten Materialien bei der Umwandlung gebildet werden kann.

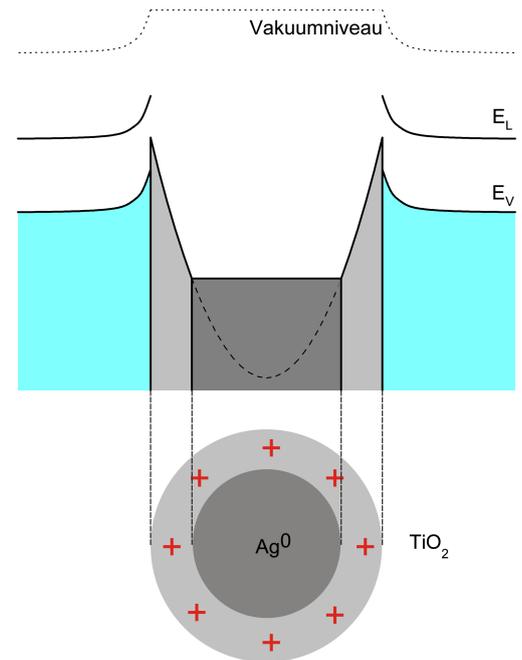
Thermisch induzierte Umwandlung

Die Fragmentierung in kleine Metallcluster wurde von mehreren Autoren als Folge der Anregung von Edelmetallnanopartikeln mit Laserpulsen (mit Pulsdauern im Nanosekunden- und Femtosekundenbereich) beobachtet [139,151–154]. Dieser Fragmentierungsprozess wird als eine Folge der durch die Pulsabsorption verursachten Aufheizung der Nanopartikel bis zu ihrer Schmelztemperatur interpretiert. Ob thermisch induzierte Fragmentierung auch im Falle der Dauerstrichanregung eingebetteter Silbernanopartikel zu erwarten ist, lässt sich anhand einer Modellrechnung mittels des Formalismus aus Abschnitt 3.3 überprüfen. Für ein sphärisches 30 nm-Silberpartikel in einem Umgebungsmedium mit $n = \sqrt{\epsilon_m} = 2.5$ (entspricht dem Brechungsindex von TiO_2) ergibt sich bei Bestrahlung unter den hier vorliegenden Bedingungen eine Leistungsaufnahme von der Größenordnung $Q \approx 1 \text{ nW}$. Die Materialkonstanten von Silber und Titanoxid werden der Literatur [78, 79] entnommen und für die Wärmeleitfähigkeit der Silber-Titanoxid-Grenzfläche wird ein typischer Wert [155] für Festkörper-Festkörper-Grenzflächen von $150 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Die Wärmeleitungsgleichung sagt mit diesen Modellparametern eine Partikelerwärmung um wenige Millikelvin voraus. Auch wenn durch nicht-idealen Kontakt zwischen Partikel und Umgebungsmedium die tatsächlich auftretende Partikeltemperatur noch etwas höher sein kann, so zeigt die Modellrechnung, dass eine Aufheizung der Partikel bis an die Schmelztemperatur unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ausgeschlossen werden kann. Es ist also nicht zu erwarten, dass thermische Effekte bei der Umwandlung der eingebetteten Silberpartikel eine Rolle spielen.

Strukturelle Umwandlung als Folge von Elektronenemission

Alternativ zu thermisch verursachter Photofragmentierung wird von einigen Autoren ein anderer Fragmentierungsprozess diskutiert [139, 153, 154]. Dabei steht die durch Be-

Abb. 7.7: Schemazeichnung zur Bildung einer positiv geladenen Oberflächenschicht als Folge der vorgeschlagenen Elektronenemission aus Silbernanopartikeln. Das Innere der Silbernanopartikel, in der Zeichnung dunkelgrau dargestellt, bleibt nach Elektronenemission elektrostatisch neutral, außen bildet sich eine positiv geladene Oberflächenschicht (hellgrau dargestellt). Im oberen Teil der Abbildung ist der Verlauf der potentiellen Energie für ein Elektron als Funktion der radialen Koordinate skizziert. Im neutralen Inneren des Partikels ist die potentielle Energie konstant, innerhalb der positiv geladenen Oberflächenschicht steigt sie parabelförmig an. Zu Illustrationszwecken ist die Parabel gestrichelt in das neutrale Innere des Partikels verlängert. An der Ag-TiO₂-Grenzfläche ist, analog zu Abb. 7.3, die Schottky-Barriere angedeutet.



strahlung mittels Laserpulsen verursachte Elektronenemission aus den Partikeln und die damit verbundene positive Aufladung der Partikel im Mittelpunkt: Die Coulomb-Abstoßung innerhalb der als Folge der Elektronenemission positiv geladenen Partikel führt zu ihrer Disintegration und dadurch zur Entstehung von Metallionen und/oder Metallclustern. Ein solcher Prozess wäre auch im Falle der photochromen Partikel vorstellbar: Aus elementarer Elektrostatik folgt, dass die vorgeschlagene Elektronenemission nicht zu einer gleichmäßigen Herabsetzung der Leitungselektronendichte führt. Es bildet sich stattdessen eine positiv geladene Oberflächenschicht aus, wie in Abb. 7.7 skizziert. Diese ist, ähnlich wie oben beschrieben, möglicherweise nicht stabil und könnte aufgrund der Coulomb-Abstoßung auseinanderbrechen. Solch eine Fragmentierung der Oberflächenschicht wäre mit der beobachteten Abnahme der mittleren Kristallitgröße konsistent. Es wurde versucht, durch Vergleich elektronenmikroskopischer Aufnahmen unbestrahlter und bestrahlter Proben eine Aussage über eine Fragmentierung der Partikel zu gewinnen. Aufgrund der aufwendigen Präparation zur Freilegung der eingebetteten Partikel ergab diese Methode jedoch keine Aussage über die Veränderung der Partikel unter Bestrahlung. Somit konnte nicht geklärt werden, ob die als Folge der

vorgeschlagenen Elektronenemission gebildete, positiv geladene Oberflächenschicht der Partikel ihre strukturelle Integrität wie oben beschrieben verliert oder stattdessen intakt bleibt.

Sollte die positiv geladene Oberflächenschicht intakt bleiben, ist es plausibel, dass die Abnahme der mittleren Kristallitgröße und die Reduktion der integrierten Peakfläche durch eine Bildung von ionischem Silber oder Silberoxid entstehen. Die Bildung von ionischem Silber wäre konsistent mit den Ergebnissen chemischer Experimente an naschemisch hergestellten Ag-TiO₂-Systemen [62], die auf die Bildung von Ag⁺-Ionen unter Bestrahlung hindeuten. Solche Ag⁺-Ionen könnten möglicherweise eine Bindung mit Sauerstoff aus der Titanoxidumgebung der Partikel eingehen und dadurch AgO oder Ag₂O bilden. Zum etwaigen Nachweis der Bildung von AgO oder Ag₂O wurden Röntgendiffraktometrie-messungen im Beugungswinkelbereich $30^\circ < 2\theta < 50^\circ$ durchgeführt, wo Röntgenreflexe dieser Silberoxide erwartet werden [65]. Unter Bestrahlung wird keine Ausbildung neuer Röntgenreflexe beobachtet. Dies schließt jedoch die Bildung von Silberoxid während der photochromen Transformation nicht komplett aus. Denkbar wäre, dass die chemische Umwandlung von kristallinem Silber in *amorphes* Silberoxid stattfindet oder kristallines Silberoxid in einer zur Detektion zu niedrigen Konzentration gebildet wird.

7.2.4 Interpretation der spektralen Verschiebung der Plasmonlinie

Zu Beginn dieses Kapitels wurde festgestellt, dass es in den Partikeln unter Bestrahlung sowohl zu einem starken Einbruch der plasmonischen Oszillatorstärke als auch zu einer spektralen Verschiebung der Plasmonlinie kommt (siehe Abb. 7.5). Der Einbruch der plasmonischen Oszillatorstärke, der als hauptverantwortlich für die Ausbildung spektraler Löcher unter Bestrahlung identifiziert wurde, ist als Folge der nachgewiesenen Umwandlung von kristallinem Silber direkt verständlich. Es ist plausibel, dass auch die beobachtete Blauverschiebung der Plasmonlinie um etwa 0.4 eV mit dieser Umwandlung zusammenhängt. In diesem Abschnitt wird eine Interpretation der beobachteten Blauverschiebung unternommen. Dabei ist zu beachten, dass sich bisher nicht eindeutig klären lässt, ob die bei Elektronenemission aus den Partikeln gebilde-

te Oberflächenschicht disintegriert oder intakt bleibt. Für beide möglichen Fälle wird die Blauverschiebung diskutiert. Blicke die transformierte äußere Schicht intakt, so ließe sich die beobachtete spektrale Verschiebung der Plasmonlinie ähnlich wie bei eingebetteten Kompositpartikeln, die aus einem metallischen Kern und einer dielektrischen Hülle zusammengesetzt sind, erklären. Besitzt bei solchen Partikeln die dielektrische Hülle einen niedrigeren Brechungsindex als das Einbettmedium, so führt die reduzierte dielektrische Abschirmung zu einer Blauverschiebung der Plasmonresonanz mit steigender Hüllendicke [156, 157]. In unserem Fall besitzt das Einbettmedium Titanoxid einen recht hohen Brechungsindex von $n = 2.5$, während in der Literatur angegebene Werte für den Brechungsindex von Ag_xO (in Form dünner, sputterdeponierter Filme) im Bereich $n = 1.2-1.7$ liegen [158]. Für diese Brechungsindizes zeigen Modellrechnungen (für sphärische Kompositpartikel), dass bereits bei Bildung einer wenige Nanometer dicken Hüllenschicht Blauverschiebungen bis zu 0.5 eV auftreten können.

Sollte hingegen eine Fragmentierung der positiv geladenen Oberflächenschicht stattfinden, so ließe sich ein anderer Mechanismus zur Erklärung der beobachteten Blauverschiebung heranziehen: Stattdessen könnten dann durch die Reduktion der Partikelgröße verursachte elektronische Größeneffekte oder die verminderte elektromagnetische Retardierung für die spektrale Verschiebung der Plasmonlinie verantwortlich sein. Dies erscheint jedoch als weniger wahrscheinlich, da für die vorliegenden Partikelgrößen aus diesen Effekten resultierende Verschiebungen (zumindest für Modellrechnungen für sphärische Partikel) in der Regel kleiner als 0.4 eV sind.

7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die photochromen Eigenschaften eingebetteter Silbernanopartikel in Titanoxid untersucht. Auf der Grundlage experimenteller Ergebnisse wurde ein Modell der photochromen Umwandlung aufgestellt. Das Präparationsverfahren wurde derart modifiziert, dass eingebettete Silbernanopartikel mit geringerer inhomogener Verbreiterung entstehen. Unter Bestrahlung tritt in diesen Proben keine Umfärbung sondern ein Ausbleichen ein. An diesen Proben konnten erstmals die optischen und strukturel-

len Veränderungen der Silbernanopartikel während der Umwandlung mittels optischer Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht werden. Diese Ergebnisse tragen zum Verständnis des photochromen Umwandlungsprozesses bei und sollten für die Optimierung dieses Materials im Hinblick auf Anwendbarkeit hilfreich sein.

8 Auskühldynamik laserangeregter Partikel und ihrer Umgebung

In Kap. 3.3 wurde die Lösung der Wärmeleitungsgleichung für die Situation eines laserangeregten Nanopartikels hergeleitet. Damit lassen sich die Partikeltemperatur und die Temperaturverteilung im umgebenden Medium als Funktionen der Zeit und der Anregungsbedingungen berechnen. Diese Berechnungen kommen unter anderem bei der Untersuchung der strukturellen Dynamik mittels Femtosekundenlaserpulsen aufgeheizter Goldnanopartikel zum Einsatz. Durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen aus zeitaufgelösten Röntgenstreuexperimenten wird quantitativ die Auskühldynamik laserpulsangeregter Goldnanopartikel untersucht. Darüber hinaus wird durch die Berechnung des Temperaturprofils in der Flüssigkeit die Schwellentemperatur für die Bildung experimentell beobachteter Wasserdampfblasen im Nanometerbereich bestimmt. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 8.1 vorgestellt. Im zweiten Teil des Kapitels wird der Fall der Dauerstrichbestrahlung von Goldnanopartikeln in wässriger Umgebung betrachtet. Für diesen unter anderem für biophysikalische Anwendungen interessanten Fall, werden die sich einstellenden Temperaturverhältnisse als Funktion der Partikelgröße berechnet.

8.1 Strukturelle Dynamik pulsangeregter Partikel und ihrer Umgebung

8.1.1 Beschreibung der Grundzüge des Experimentes

Zeitaufgelöste Röntgenstreuexperimente wurden von Dr. Anton Plech (Universität Konstanz) und seinen Mitarbeitern an der Synchrotronstrahlungsquelle ESRF (European

Synchrotron Radiation Facility) durchgeführt. Zu Beginn dieses Kapitels wird kurz auf die Aspekte des Experiments eingegangen, die für die Gewinnung der experimentellen Daten und der Ergebnisse der hier vorzustellenden Berechnungen relevant sind. Weitergehende Informationen zum experimentellen Aufbau können an anderer Stelle gefunden werden [159–161]. Im Experiment wird die strukturelle Dynamik sphärischer, mit Zitronensäure stabilisierter Goldnanopartikel und der umgebenden Wasserphase untersucht. Dabei werden Suspensionen mit mittleren Partikeldurchmessern im Bereich von 10 nm bis 100 nm verwendet. Die Anregung der Partikel erfolgt durch Femtosekundenpulse der Wellenlänge 400 nm mit Energiedichten bis zu 2 kJ/m^2 . Die optisch induzierte thermische Expansion der Partikel wird mittels eines 80 – 100 ps langen Röntgenpulses abgefragt. Die Verzögerung zwischen optischem Anregepuls und Röntgen-Abfrage-Puls ist in 5 ps-Schritten einstellbar. Es lässt sich entweder die Pulverstreuung detektieren, wodurch die thermische Expansion der Partikel zugänglich ist, oder aber der Streusignal der umgebenden Flüssigkeitsphase. Durch letzteres Verfahren lässt sich die Bildung von Wasserdampfblasen infolge der starken Überhitzung der Flüssigkeit beim Auskühlen der Partikel detektieren. Die Detektion beruht darauf, dass es bei der Bildung einer Wasserdampfblase um die Partikel zu einer Kompression des Wasservolumens in ihrer Umgebung kommt. Diese Kompression führt zu einer kleinen, aber messbaren Veränderung des Flüssigkeitsstreusignals. Für weitere Details zu dieser Messmethode sei auf die Referenzen 161 und 162 verwiesen. An dieser Stelle relevant ist, dass es diese Messmethode erlaubt, das Volumen der bei der Auskühlung der laserangeregten Nanopartikel entstehenden Wasserdampfblase zu bestimmen.

8.1.2 Bestimmung der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit

Experimentell bestimmte Verläufe der thermischen Ausdehnung laserangeregter 100 nm-Partikel sind in Abb. 8.1 gezeigt. Betrachten wir zunächst die relative Gitterausdehnung $\Delta a/a_0$ als Funktion der Zeit t nach Laseranregung (Kreise). Während der ersten 60 – 80 ps nach der Laseranregung steigt die experimentell bestimmte Gitterausdehnung der Partikel bis auf ihren Maximalwert von $\approx 0.9\%$ an. Dieser beobachtete Anstieg ist eine Folge der endlichen Pulsbreite des Röntgen-Abfragepulses (80 – 100 ps). Für Zeiten $> 100 \text{ ps}$

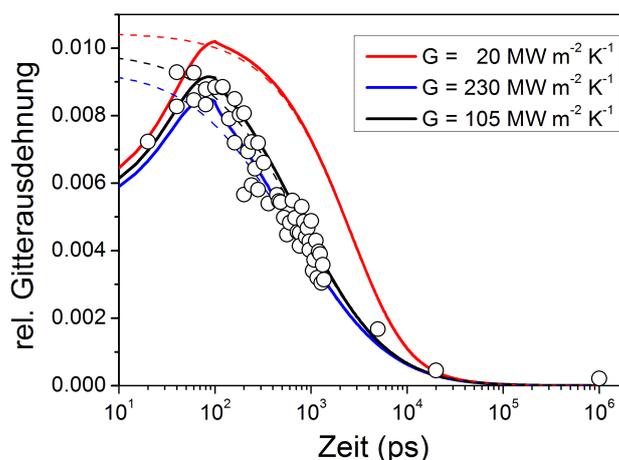


Abb. 8.1: Anpassung der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit G durch Vergleich des experimentell bestimmten Verlaufes der relativen Gitterausdehnung von Nanopartikeln (Kreise) mit Wärmeleitungsrechnungen für unterschiedliche Werte von G (farbige durchgezogene Linien). Die berechneten Verläufe der relativen Gitterausdehnung vor der im Text beschriebenen Faltung sind gestrichelt gezeigt. Der Partikeldurchmesser beträgt 100 nm.

erfolgt eine allmähliche Relaxation der Gitterkonstanten als Folge der Auskühlung des Partikels durch Wärmetransfer in die umgebende Flüssigkeit. Dieser experimentell bestimmte Verlauf der Auskühlung lässt sich quantitativ mit den Berechnungen aus der Lösung der Wärmeleitungsgleichung vergleichen. Dazu werden die berechneten Temperaturverläufe zunächst wie in Abschnitt 3.3 beschrieben in relative Gitterausdehnungen umgerechnet (gestrichelte farbige Linien). Diese berechneten Gitterausdehnungen werden dann mit einer Gauss-Kurve mit der Breite des Röntgen-Pulses gefaltet, um einen Vergleich mit den experimentellen Daten zu ermöglichen. Der einzige freie Parameter bei der Anpassung der Rechnungen an das Experiment ist der Wert der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit G . Die durchgezogenen farbigen Linien in Abb. 8.1 zeigen berechnete Auskühlverläufe für drei unterschiedliche Werte von G . Die rote Kurve wurde für $G = 20 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ berechnet, dieser Wert wurde von Wilson *et al.* als Untergrenze für die thermische Leitfähigkeit der Goldnanopartikel-Toluol-Grenzfläche ermittelt [77]. Für diesen Wert von G übersteigt die berechnete Gitterausdehnung für praktisch alle beobachteten Zeitpunkte die experimentell bestimmte thermische Ausdehnung. Die blaue

Kurve zeigt die berechnete Auskühlung für $G = 230 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$; dieser Wert ist für Kompositpartikel bestehend aus einem Goldkern und einer Gold-Palladium-Hülle in Wasser ermittelt worden [80]. Für diese Wahl von G ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten besser, jedoch wird die Gitterausdehnung im Bereich 100-400 ps etwas unterschätzt. Ein systematischer Vergleich zwischen Theorie und Experiment für unterschiedliche Partikelgrößen ergibt, dass beste Übereinstimmung für einen Wert von $G = (105 \pm 15) \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ gegeben ist (schwarze Auskühlkurve in Abb. 8.1). Dieser Wert liegt nahe der für Platinnanopartikel-Wasser-Grenzflächen gemessenen Wärmeleitfähigkeit G und damit etwa eine Größenordnung höher als in der Literatur angegebene Wärmeleitfähigkeiten zwischen Metallnanopartikeln und organischen Lösungsmitteln [77]. Die Wärmeleitfähigkeit der Goldnanopartikel-Wasser-Grenzfläche ist damit vergleichbar mit der von Festkörper-Festkörper-Grenzflächen. Für diese liegen typische thermische Grenzflächenleitfähigkeiten zwischen $30 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ für Blei-Diamant-Grenzflächen und $200 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ für Aluminium-Saphir-Grenzflächen [155].

8.1.3 Abhängigkeit der Auskühlzeit von der Partikelgröße

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die thermische Leitfähigkeit der Goldnanopartikel-Wasser-Grenzfläche in derselben Größenordnung wie die thermische Leitfähigkeit typischer Grenzflächen zwischen zwei Festkörpern liegt. In diesem Abschnitt wird diskutiert, ob die thermische Leitfähigkeit der Grenzfläche derart hoch ist, dass der Wärmetransfer, wie im ersten der beiden im Grundlagenteil diskutierten Grenzszenarien, ausschließlich durch die Wärmediffusion in der Flüssigkeit beschränkt wird. Dieser Punkt ist auch deshalb von Interesse, weil er eng mit der Frage verknüpft ist, wie die Auskühlzeit eines Nanopartikels von der Partikelgröße abhängt. In Abschnitt 2.5.2 wurden bereits die beiden Grenzszenarien des Wechselspiels zwischen der thermischen Leitfähigkeit der Grenzfläche und derer der Flüssigkeit untersucht. Jedes der beiden impliziert eine bestimmte funktionale Abhängigkeit der Auskühlzeit von der Partikelgröße. Das erste dieser Grenzszenarien tritt dann auf, wenn die Wärmediffusion in der Umgebung wesentlich schneller als die Wärmeleitung über die Grenzfläche abläuft. Die vollständige Lösung der Wärmeleitungsgleichung gibt für diesen Grenzfall eine

als Funktion der Zeit exponentiell abfallende Partikeltemperatur. Die Auskühlzeit τ_I steigt in diesem idealisierten Fall linear mit dem Partikelradius a an (vgl. Gl. 2.17). Das zweite Grenzszenario beschreibt den umgekehrten Fall: Für Partikel sehr hoher Grenzflächenleitfähigkeit bestimmt die Wärmeleitung innerhalb der Flüssigkeit die Zeitskala der Auskühlung. Für diesen Fall folgt die Partikeltemperatur als Funktion der Zeit einem nicht-exponentiellen Verlauf [163, 164]. Es lässt sich jedoch für diesen Grenzfall, wie von Hu *et al.* durchgeführt [164], der Temperaturverlauf durch eine gestreckt-exponentielle Funktion nähern und so eine Auskühlzeit τ extrahieren. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass in Berechnungen, bei denen die Grenzflächenleitung als ideal angenommen wird, die Auskühlzeit τ quadratisch mit dem Partikelradius a zunimmt [164].

In diesem Abschnitt wird nun unter Benutzung des aus dem Vergleich von Theorie und Experiment gewonnenen Wertes der thermischen Grenzflächenleitfähigkeit G die Partikelgrößenabhängigkeit der Auskühlzeit anhand der Wärmeleitungsgleichung untersucht. Dazu werden Auskühlkurven für Partikel mit Radien $a = 5\text{-}50$ nm unter Verwendung des oben bestimmten Wertes von G berechnet. Da die Partikeltemperatur als Funktion der Zeit nicht-exponentiell verläuft, werden, genau wie in Ref. 164, Anpassungen mittels gestreckt-exponentieller Funktionen $T_p(t) = T_p(0) \cdot \exp(-(t/\tau(a))^\gamma)$ vorgenommen. Beste Übereinstimmung zwischen den Auskühlkurven aus der Wärmeleitungsgleichung und den gestreckt-exponentiellen Kurven ergibt sich, ebenso wie in Ref. 164, für die Wahl des Streckungsfaktors $\gamma = 0.7$. Durch Anpassung der gestreckt-exponentiellen Kurven an die berechneten Auskühlkurven für die unterschiedlichen Partikelgrößen lässt sich die Größenabhängigkeit der Auskühlzeit $\tau(a)$ bestimmen. Abbildung 8.2 zeigt das Ergebnis dieser Anpassung. Die Datenpunkte zeigen die durch die beschriebene Anpassung bestimmten Auskühlzeiten τ für unterschiedliche Partikelgrößen. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung eines Potenzgesetzes der Form $\tau(a) = a^n$. Beste Übereinstimmung ergibt sich für den Exponenten $n = 1.46$. Dieser Wert liegt zwischen den Werten für die beiden Grenzszenarien ($n = 1$ bzw. $n = 2$). Dieses Ergebnis zeigt, dass, entgegen der in der Literatur verbreiteten Auffassung [9, 165, 166], der Einfluss der endlichen thermischen Grenzflächenleitfähigkeit auf die Auskühldynamik laserangeregter Goldnanopartikel in Wasser nicht zu vernachlässigen ist. Insbesondere ist, anders als

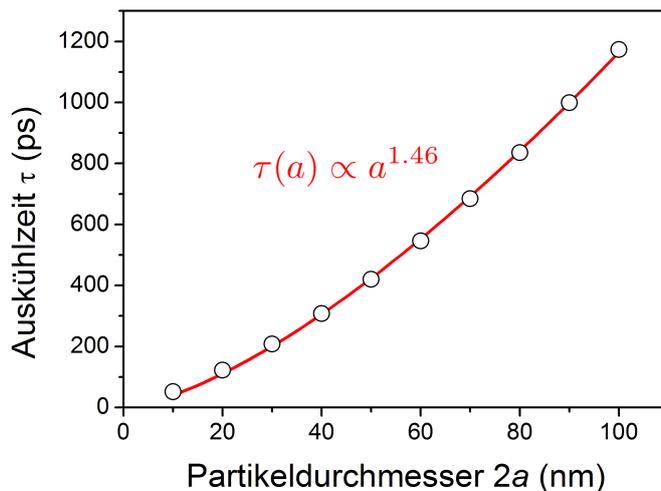


Abb. 8.2: Abhängigkeit der Auskühlzeit τ eines Goldnanopartikels in Wasser von der Partikelgröße. Die aus der Wärmeleitungsgleichung berechneten Auskühlzeiten (Kreise) folgen in sehr guter Näherung einem Potenzgesetz (rote Linie) mit dem Exponenten 1.46.

im Falle sehr viel schnellerer Wärmediffusion im Umgebungsmedium, eine starke transiente Aufheizung der Flüssigkeit in der direkten Umgebung während des Auskühlens der Partikel zu erwarten. Im folgenden Abschnitt werden die Auswirkungen dieser Aufheizung auf den Wärmetransfer untersucht.

8.1.4 Strukturelle Dynamik der umgebenden Wasserphase

In diesem Abschnitt wird zunächst anhand einer Modellrechnung gezeigt, dass bei der Auskühlung der laserangeregten Goldnanopartikel die umgebende Flüssigkeit Temperaturwerte im Bereich der kritischen Temperatur erreichen kann. Für diese starke Aufheizung ist zu erwarten, dass explosives Verdampfen des Wasservolumens in der Umgebung der Nanopartikel eintritt. Anders als in optischer Anrege-Abfrage-Spektroskopie lässt sich mittels zeitaufgelöster Röntgenstreuung die Bildung von Wasserdampfblasen unmittelbar durch Flüssigkeitsstreuung nachweisen (siehe Abschnitt 8.1.1). Durch Kombination dieser experimentellen Ergebnisse mit den Berechnungen aus der Wärme-

leitungsgleichung lässt sich die Schwelltemperatur für die Nukleation nanoskaliger Wasserdampfblasen bestimmen.

Abbildung 8.3 zeigt das berechnete radiale Temperaturprofil in der Umgebung eines 39 nm-Partikels 100 ps (durchgezogene Linie) und 800 ps (gestrichelte Linie) nach Laseranregung. Für diese Modellrechnung wurden die Anregungsbedingungen gerade so gewählt, dass die Partikeltemperatur, ausgehend von $T_0 = 297$ K, unmittelbar nach Laseranregung gerade die Schmelztemperatur von Gold ($T_m = 1337$ K) erreicht. Da Wärmeleitung innerhalb des Partikels in der Rechnung vernachlässigt wird (siehe Abschnitt 3.3), ergibt die Rechnung innerhalb des Partikels (d. h. für $r < 19.5$ nm) eine ortsunabhängige Temperatur. An der Partikel-Flüssigkeits-Grenzfläche tritt, aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche, ein Temperatursprung auf. Die Wassertemperatur unmittelbar an der Partikeloberfläche beträgt 100 ps nach dem Erhitzen des Partikels fast 600 K, kommt also in die Nähe der kritischen Temperatur von 647 K. Diese extremen thermodynamischen Bedingungen sind auf die direkte Umgebung des Partikels beschränkt: Weniger als 10 nm im radialen Abstand von der Partikeloberfläche liegt die Temperatur 100 ps nach Anregung nur wenig oberhalb der Ausgangstemperatur T_0 . 800 ps nach der Anregung ist die Partikeltemperatur in dieser Modellrechnung auf etwa 450 K abgefallen und hat sich bereits der Wassertemperatur an der Grenzfläche (420 K) angenähert.

Für Flüssigkeiten, die bis zu etwa 90% ihrer kritischen Temperatur erhitzt werden, zeigen Experimente und Molekulardynamiksimulationen [71, 167], dass auf einer Zeitskala von etwa 100 ps explosives Verdampfen der Flüssigkeit eintritt (vgl. Abschnitt 2.5.3). Die damit verbundene Veränderung des Wärmetransportes innerhalb des Umgebungsmediums ist in der Wärmeleitungsgleichung (in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Form) nicht berücksichtigt. Deshalb ist nicht zu erwarten, dass für Anregungsflüsse, bei denen explosives Verdampfen der Flüssigkeit stattfindet, der Wärmeübergang nach Einsetzen des Verdampfens wie in Abb. 8.3 abläuft. Experimente, bei denen die Auskühl-dynamik für unterschiedliche Anregungsintensitäten untersucht wurde [104], zeigen für Anregungsflüsse oberhalb einer gewissen (partikelgrößenabhängigen) Schwelle systematische Abweichungen zu den Berechnungen. Für Zeiten > 100 ps tritt eine wesentlich schwächere Auskühlung der Partikel als nach den Berechnungen erwartet wird,

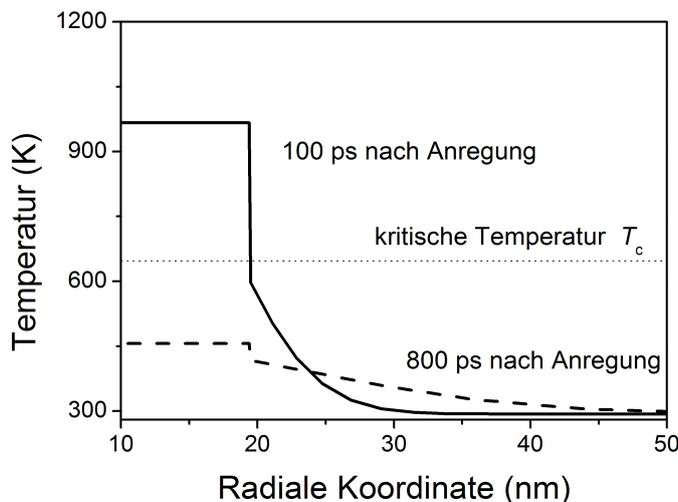


Abb. 8.3: Berechnetes Temperaturprofil in der Umgebung eines 39 nm-Partikels als Funktion der radialen Koordinate 100 ps und 800 ps nach der Anregung. Nach 100 ps ist der Temperatursprung an der Grenzfläche infolge der endlichen Grenzflächenleitfähigkeit deutlich sichtbar. Bei 100 ps kommt die Wassertemperatur in der Partikelumgebung nahe an die kritische Temperatur T_C von Wasser (gepunktete waagrechte Linie).

auf. Eine ähnliche Beobachtung wurde in optischen Anrege-Abfrage-Experimenten bei hohen Anregungsflüssen gemacht [71]. Dort wurde vorgeschlagen, ebenso wie es nach den Ergebnissen der Berechnungen plausibel erscheint, dass die verzögerte Auskühlung der Partikel auf die Ausbildung einer Wasserdampfschicht in der unmittelbaren Umgebung als Folge der starken Überhitzung zurückzuführen sein könnte. Es wurde vor kurzem gezeigt, dass, ausgehend von dieser Wasserdampfschicht, eine sich ausdehnende Wasserdampfblase entsteht und diese auf einer Sub-Nanosekunden-Zeitskala expandiert und wieder kollabiert [104,168]. Die Expansion dieser Wasserdampfblase erklärt die Unterbrechung des Wärmetransportes aus dem Partikel und die beobachtete verzögerte Auskühlung des Partikels.

Im verbleibenden Teil dieses Abschnittes wird gezeigt, wie sich aus der Kombination der Ergebnisse aus Flüssigkeitsstreuexperimenten mit den Berechnungen die Schwelltemperatur für die Bildung von Wasserdampfblasen bestimmen lässt. Abbildung 8.4 zeigt für zwei Partikelgrößen das mittels Flüssigkeitsstreuung (siehe Kap. 8.1.1) bestimmte

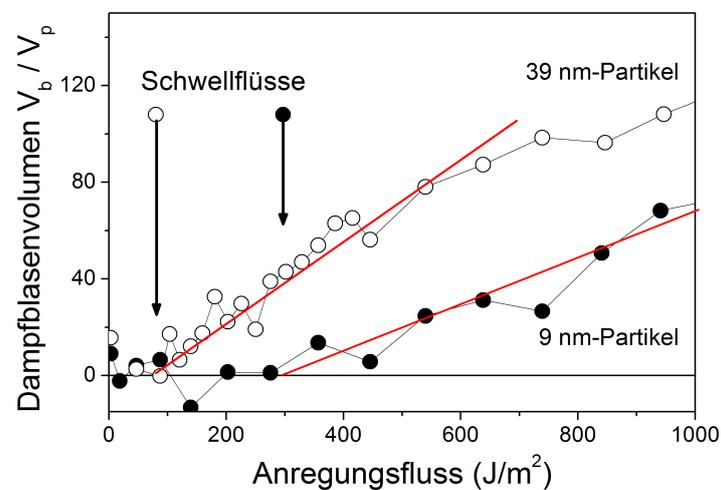


Abb. 8.4: Wasserdampfblasenvolumen V_b (ausgedrückt in Einheiten des Partikelvolumens V_p) als Funktion des Anregungsflusses für zwei Partikelgrößen (\bullet : 9 nm; \circ : 39 nm). Gezeigt ist jeweils das *maximale* Blasenvolumen. Für 9 nm-Partikel (39 nm) wird dieses 300 ps (650 ps) nach Laseranregung erreicht. Ab einem (partikelgrößenabhängigen) Schwellfluss, der durch einen vertikalen Pfeil markiert ist, steigt das Dampfblasenvolumen in guter Näherung linear mit dem Anregungsfluss an (angedeutet durch rote Führungslinien).

Dampfblasenvolumen V_b (normiert auf das Partikelvolumen V_p) als Funktion des Anregungslaserflusses. Die Verzögerungszeit zwischen Laseranregung und Abfrage des Blasenvolumens wird derart gewählt, dass jeweils das maximale Blasenvolumen erreicht ist (650 ps für 39 nm-Partikel, 300 ps für 9 nm-Partikel). Für beide betrachteten Partikelgrößen steigt das gemessene Blasenvolumen ab einem gewissen (partikelgrößenabhängigen) Schwellwert des Anregungsflusses annähernd linear an. Für 9 nm-Partikel wird ein Schwellwert für die Nukleation von Wasserdampfblasen von 300 J/m^2 beobachtet, für die 39 nm-Partikel ergibt sich ein Schwellwert von 80 J/m^2 . Anders als bei der Pulverstreuung, bei der die Partikeltemperatur unmittelbar aus der relativen Gitterausdehnung berechnet werden kann, ist sie bei der Flüssigkeitsstreuexperimenten auf diese Weise nicht zugänglich. Somit lassen sich nicht gleichzeitig Partikeltemperatur und Schwellfluss für Blasennukleation messen. Das Schmelzen der Partikel hingegen lässt sich auch im Flüssigkeitsstreuexperiment detektieren. Somit lassen sich die Schwellflüsse für die Blasennukleation zu den Anregungsflüssen, bei denen Schmelzen der Partikel einsetzt, ins Verhältnis setzen. Auf diese Weise kann dann, unter Zuhilfenahme der Wärmeleitungsgleichung, die Partikeltemperatur T_b bei Einsetzen des Schmelzens der Partikel ermittelt werden [104]. Die Symbole in Abb. 8.5 zeigen die so ermittelte Schwell-Partikeltemperatur T_b (bezogen auf die Schmelztemperatur T_m) als Funktion der Partikelgröße. Bei identischem Anregungsfluss erreicht die Wasserphase in der Umgebung größerer Partikel aufgrund des unterschiedlichen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses eine höhere Temperatur. Somit tritt Blasennukleation für größere Partikel, wie in Abb. 8.5 gezeigt, bei niedrigeren Anregungsflüssen ein. Für Partikel mit Durchmessern $< 30 \text{ nm}$ setzt Blasennukleation erst bei Anregungsflüssen ein, die zum Schmelzen der Partikel führen. Für diese Partikelgrößen ist die beschriebene Ermittlung der Partikeltemperatur aus der Wärmeleitungsgleichung nicht mehr zulässig, da Phasenübergänge im Partikel in der Lösung der Wärmeleitungsgleichung, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, nicht berücksichtigt sind. So ist zu erwarten, dass sich bei Partikeltemperaturen oberhalb der Schmelztemperatur die Schmelzwärme des Partikelmaterials bemerkbar macht: Sobald das Partikelgitter die Schmelztemperatur erreicht hat, sollte die Überschussenergie in das Schmelzen des Partikelmaterials fließen, was zusätzlich die experimentelle Bestim-

mung des Schwellflusses für Partikelschmelzen erschwert. Diese Effekte sind ausführlich in Ref. 104 diskutiert. Sie sorgen für einen systematischen Fehler in der Bestimmung der Nukleationstemperatur für kleine Partikel, bei denen Partikelschmelzen vor Blasenbildung stattfinden. Für größere Partikel hingegen ist zu erwarten, dass der Wärmetransfer bis zum Zeitpunkt des explosiven Verdampfens der Flüssigkeit durch die Wärmeleitungsgleichung beschreibbar ist. Es lässt sich also für Partikel mit Durchmessern $D > 30$ nm die Partikeltemperatur, bei der explosives Verdampfen einsetzt, mit der Wassertemperatur unmittelbar vor Beginn der Blasenbildung verknüpfen (anhand radialer Temperaturprofile wie in Abb. 8.3). Die schwarze Linie in Abb. 8.5 beschreibt die erwartete Partikeltemperatur bei Eintreten von Blasenbildung unter der Annahme, dass Blasenbildung dann eintritt, wenn die Wassertemperatur die kritische Temperatur (647 K) erreicht. Die rote Linie hingegen beschreibt Dampfblasennukleation bei 85% der kritischen Temperatur und liefert beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Auch für Partikel mit Durchmessern kleiner als 30 nm ergibt sich, trotz der genannten Effekte, die den Gültigkeitsbereich der theoretischen Beschreibung über die Wärmeleitungsgleichung beschränken, eine gute Übereinstimmung. Insgesamt lässt sich schließen, dass die Temperaturschwelle für die Nukleation nanoskaliger Blasen an der Oberfläche von Goldnanopartikeln mit Durchmesser im Bereich 10-110 nm bei etwa 85% der kritischen Temperatur liegt. Die Blasenbildung führt, wie sich bei Betrachtung der Auskühldynamik unter systematischer Variation des Anregungsflusses beobachten lässt [104], zu einem Zusammenbruch des Wärmetransportes und so zu einer unterdrückten Abkühlung der laserangeregten Nanopartikel.

8.1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Dynamik des Wärmetransfers laserpulsangeregter Goldnanopartikel in wässriger Lösung untersucht. Die Auskühldynamik der angeregten Partikel wurde durch eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Lösung der Wärmeleitungsgleichung beschrieben. Durch Vergleich mit experimentellen Daten konnte die thermische Leitfähigkeit der nanoskaligen Gold-Wasser-Grenzfläche bestimmt werden und die Partikelgrößenabhängigkeit der Wärmetransferdynamik untersucht werden. Darüber-

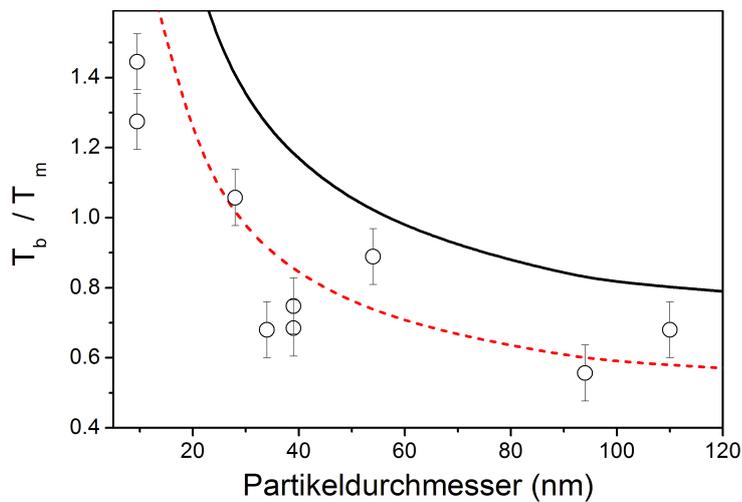


Abb. 8.5: Bestimmung der Nukleationstemperatur für Wasserdampfblasen als Funktion der Partikelgröße. Die Datenpunkte zeigen die aus Kombination von Flüssigkeitsstreuung und theoretischen Berechnungen bestimmte Partikeltemperatur T_b bei Einsetzen von Wasserdampfblasennukleation. Die Partikeltemperatur ist auf die Schmelztemperatur T_m bezogen. Die schwarze Kurve beschreibt den Verlauf von T_b unter der Annahme, dass Blasennukleation einsetzt, wenn die Flüssigkeit die kritische Temperatur T_C erreicht. Die rote Kurve, die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert, beschreibt Blasennukleation bei $85\% \cdot T_C$.

hinaus konnte erstmalig die Temperaturschwelle für das Einsetzen explosiven Verdampfens der Wasserphase in der Umgebung laserangeregter Nanopartikel bestimmt werden.

8.2 Auskühlung unter Dauerstrichbestrahlung

Im Mittelpunkt dieses Abschnittes steht der mögliche Einsatz von Goldnanopartikeln als Nanowärmequellen. Werden Nanopartikel in die Umgebung z. B. von Zellen gebracht, so lässt sich die plasmonresonante Überhöhung des Absorptionsquerschnittes dazu ausnutzen, gezielt Wärme in der Partikelumgebung zu deponieren. Der große Vorteil in der Verwendung von Goldnanopartikeln liegt darin, dass sie nicht-cytotoxisch sind [169] und sich leicht mit Antikörpern konjugieren lassen [85]. Es wurde von mehreren Gruppen gezeigt, dass sich auf diese Weise ein selektives Anbringen der Goldnanopartikel an maligne Zellen innerhalb einer Zellpopulation erzielen lässt [85, 170, 171]. Bestrahlung der Nanopartikel mit Laserlicht führt zu einer stark räumlich konzentrierten Aufheizung der unmittelbaren Partikelumgebung, was zur photothermischen Zerstörung der malignen Zellen führen kann [170, 171]. Eine solche selektive und spezifische photoinduzierte Zerstörung wird etwa für *in-vivo*-Krebstherapie vorgeschlagen [85, 170–172]. Bisher gibt es in der Literatur meines Wissens jedoch keine quantitativen Rechnungen zu den Temperaturverhältnissen in der Umgebung laserangeregter Nanopartikel, die die endliche thermische Leitfähigkeit der Partikel-Umgebungs-Grenzfläche berücksichtigen. Mittels der Lösung der Wärmeleitungsgleichung aus Abschnitt 3.3.2 werden in diesem Abschnitt Modellrechnungen zeitlicher und örtlicher Temperaturprofile in der Umgebung laserangeregter sphärischer Goldnanopartikel durchgeführt. In Kombination mit den genannten Experimenten könnten sich die Bedingungen für Zellschädigung in den beschriebenen Experimenten quantifizieren lassen.

Anders als im vorherigen Abschnitt wird hier die Situation der Dauerstrichanregung sphärischer Nanopartikel in wässriger Lösung betrachtet. Dazu wird die in Abschnitt 3.3.2 entwickelte Lösung der Wärmeleitungsgleichung verwendet. Anders als im Falle der Femtosekundenpulsanregung, wo große Temperaturtransienten in der Flüssigkeit auftreten, stellt sich bei Dauerstrichbestrahlung kurz nach Beginn der Bestrahlung eine stationäre Temperaturverteilung ein. Dieser stationäre Zustand ist dadurch gekennzeichnet, dass die vom Partikel optisch aufgenommene Wärmeleistung gerade dem Fluss über die Partikel-Flüssigkeits-Grenzfläche entspricht. Innerhalb der Flüssigkeit fließt im

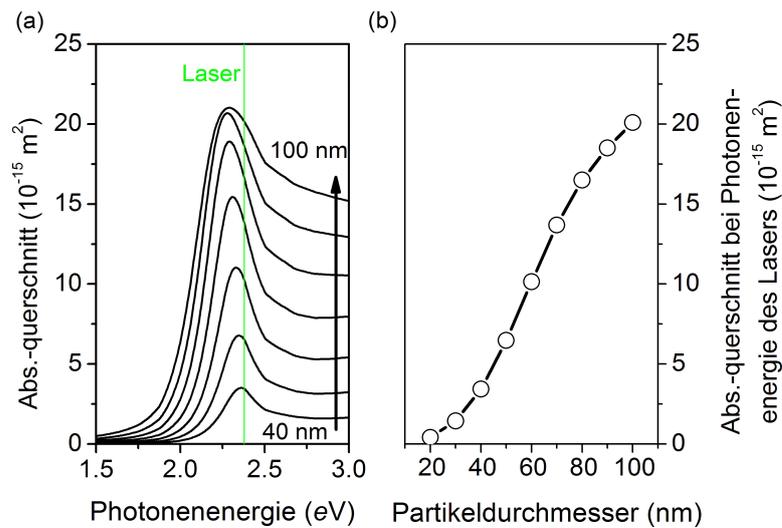


Abb. 8.6: a) Mittels Mie-Theorie berechneter Absorptionsquerschnitt sphärischer Goldnanopartikel mit Durchmessern $d = 20\text{-}100 \text{ nm}$. Die grüne Linie zeigt die Photonenenergie des zur Dauerstrichbestrahlung eingesetzten Lasers. b) Aus den Spektren in Teilbild a) erhaltener Absorptionsquerschnitt bei der Photonenenergie des Lasers.

stationären Zustand in jede Flüssigkeitsschale genau so viel Wärmeenergie hinein wie radial nach außen diffundiert. Um eine möglichst hohe Wärmeaufnahme der Partikel zu erreichen, bietet es sich an, die Bestrahlung mit einer Photonenenergie möglichst in der Nähe der Plasmonenenergie durchzuführen. Auf diese Weise wird die resonanzbedingte Überhöhung des Absorptionsquerschnittes ausgenutzt. Damit nimmt die Partikelgröße auf zweierlei Arten Einfluss auf die sich einstellenden Temperaturverhältnisse unter Bestrahlung: Zum einen über die Größenabhängigkeit der Plasmonresonanzenergie des sphärischen Partikels (gemäß Mie-Theorie, vgl. Abschnitt 2.4), die sich auf den Absorptionsquerschnitt bei der Anregungsenergie und damit die aufgenommene Leistung überträgt. Zum anderen ist der Wärmetransport über die Partikel-Umgebungsgrenzfläche, wie in Abschnitt 2.5.2 diskutiert, stark partikelgrößenabhängig.

Berechnen wir zunächst die optisch eingebrachte Wärmeleistung Q , die als Eingangsparameter in die Wärmeleitungsgleichung (Gl. 3.58-3.60) eingeht. Diese vom Partikel aufgenommene Leistung Q ist durch das Produkt aus eingestrahelter Intensität I und Absorptionsquerschnitt C_{abs} bei der Photonenenergie des Lasers gegeben. Für die folgenden

Modellrechnungen wird eine optische Anregung mit dem diodengepumpten Festkörperlaser angenommen, der auch in den Arbeiten zu photochromen Partikeln eingesetzt wird (vgl. Kap. 7). Mit einer maximalen Ausgangsleistung von 6 W bei der Photonenenergie von 2.33 eV und unter Annahme einer Fokussierung des Laserstrahls auf einen Durchmesser von 200 μm ergeben sich erreichbare Bestrahlungsintensitäten I von etwa 190 W/mm². Als nächstes wird aus einer Mie-Rechnung für sphärische Goldpartikel mit Durchmesser $d = 20\text{-}100$ nm der optische Absorptionsquerschnitt berechnet (Abb. 8.6a). Für 40 nm-Partikel fällt das Absorptionsmaximum nahezu mit der Photonenenergie des Lasers (vertikale grüne Linie) zusammen, während für größere Partikel die polaritonische Rotverschiebung zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums weg von der Photonenenergie des Lasers führt. Abbildung 8.6b zeigt den Absorptionsquerschnitt bei der Photonenenergie des Lasers als Funktion der Partikelgröße. Zunächst ergibt sich ein steiler Anstieg des Absorptionsquerschnittes mit wachsendem Partikeldurchmesser d . Für $d > 80$ nm jedoch lässt sich der Absorptionsquerschnitt durch Vergrößern des Partikels nicht mehr im selben Maße steigern, da für sphärische Goldnanopartikel in diesem Größenbereich aufgrund der starken Zunahme der Strahlungsdämpfung statt einer weiteren Aufsteilung der Plasmonresonanz eine Verbreiterung eintritt. Mittels der Beziehung $Q = I \cdot C_{\text{abs}}$ ergeben sich für die optisch im Partikel deponierte Leistung Q Werte im Bereich zwischen $8 \cdot 10^{-8}$ W (20 nm-Partikel) und etwa $4 \cdot 10^{-6}$ W (100 nm-Partikel). Da die Wärmeleitungsgleichung nicht explizit temperaturabhängig ist, ist die optisch induzierte Temperaturerhöhung in Partikel und Umgebung (Gl. 3.61-3.63) proportional zu eingebrachten Wärmeleistung Q . Die dargestellten Daten lassen sich also leicht auf andere Anregungsintensitäten und Laserspotgrößen umskalieren.

Mit den genannten Werten für Q ergibt sich die in Abb. 8.7 dargestellte Partikelgrößenabhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur im Partikel sowie in der Flüssigkeitsschicht an der Partikeloberfläche. Für Partikelgrößen im Bereich $d = 20\text{-}60$ nm ist der Anstieg der Temperatur des Partikels (schwarz) und der angrenzenden Wasserschicht (rot) nahezu linear. Für Partikel mit $d > 60$ nm hingegen flacht der optisch induzierte Temperaturanstieg ab und fällt für $d > 80$ nm sogar leicht ab. Dies liegt hauptsächlich daran, dass der Absorptionsquerschnitt und damit die aufgenommene Wärme mit stei-

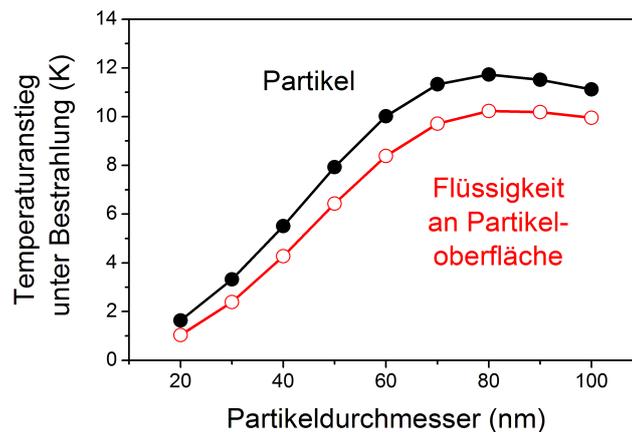


Abb. 8.7: Temperaturerhöhung im Partikel (schwarz) und in der Flüssigkeit direkt an der Partikeloberfläche (rot) im stationären Zustand als Funktion der Partikelgröße.

gender Partikelgröße zwar zunächst stark ansteigen (Abb. 8.6), das Partikelvolumen jedoch mit der dritten Potenz des Radius zunimmt. So nimmt die absorbierte Wärmemenge bei einer Verfünfachung des Durchmessers von $d = 20 \text{ nm}$ auf $d = 100 \text{ nm}$ um den Faktor 50 zu, das Partikelvolumen jedoch um den Faktor $5^3 = 125$. Zusammenfassend lassen sich also unter diesen Modellbedingungen durch Laserbestrahlung in der unmittelbaren Partikelumgebung Temperaturanstiege zwischen 1 K (für $d = 20 \text{ nm}$) und etwa 10 K (für $d = 100 \text{ nm}$) erzielen. Betrachten wir für diese beiden Partikelgrößen den zeitlichen (Abb. 8.8, linke Spalte) sowie den örtlichen Temperaturverlauf (rechte Spalte). Für die 20 nm-Partikel werden stationäre Temperaturverhältnisse innerhalb des Partikels (schwarze Kurve) und der Wasserschicht an der Grenzfläche (rote Kurve) nach etwa 10 ns erreicht. Für 100 nm-Partikel stellen sich stationäre Zustände etwa zwei Größenordnungen später, nach etwa $1 \mu\text{s}$ ein. Das radiale Temperaturprofil (nach Erreichen stationärer Temperaturverhältnisse) zeigt für die beiden betrachteten Partikelgrößen einen unterschiedlich starken Temperaturabfall innerhalb der Flüssigkeit: Für die 20 nm-Partikel ist etwa 20 nm entfernt von der Partikeloberfläche die Flüssigkeitserwärmung auf $1/e$ ihres Maximalwertes abgefallen (siehe rote Kurve). In der Umgebung der 100 nm-Partikel hingegen erfolgt die Auskühlung bis auf $1/e$ des maximalen Temperaturanstieges erst etwa 100 nm von der Partikeloberfläche entfernt.

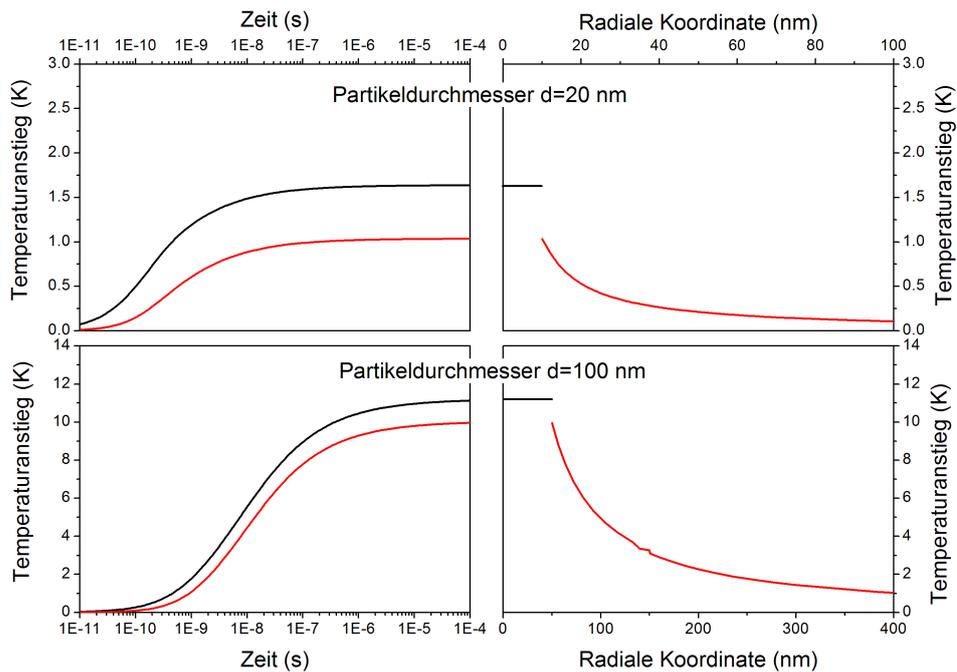


Abb. 8.8: Oben links: Zeitliche Entwicklung des Temperaturanstiegs in einem 20 nm-Partikel (schwarz) und seiner unmittelbaren Umgebung (rot) nach Beginn der Dauerstrichbestrahlung. Oben rechts: Radiales Temperaturprofil für ein 20 nm-Partikel nach Erreichen stationärer Temperaturverhältnisse. Untere Reihe: analog für 100 nm-Partikel.

Zusammenfassend lassen sich also durch Dauerstrich-Bestrahlung sphärischer Goldnanopartikel unter den genannten Modellbedingungen abhängig von der Partikelgröße in der unmittelbaren Partikelumgebung Temperaturanstiege von 1 K bis 10 K erzielen. Durch eine weitere Vergrößerung der Partikel lässt sich dieser Temperaturhub nicht wesentlich erhöhen, da die Temperatur im Partikel und an der Partikeloberfläche für $d > 100$ nm nicht weiter ansteigt. Unter Bestrahlung von Partikeln mit Durchmessern im Bereich $d = 20$ -150 nm ergibt sich in der Flüssigkeit ein Temperaturanstieg auf einer Längenskala, die etwa dem Partikeldurchmesser entspricht. Für Partikeldurchmesser im Bereich 20-100 nm bewirkt die Bestrahlung kleinerer Partikel einen niedrigeren Temperaturanstieg in der Flüssigkeit, jedoch eine stärkere räumliche Beschränkung der in der Umgebung deponierten Wärme.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden theoretische und experimentelle Ergebnisse aus Untersuchungen der optischen und strukturellen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln vorgestellt. Mittels exakter elektrodynamischer Rechnungen wurde im ersten Teil die Strahlungsdämpfung der Plasmonresonanz, d. h. die Transformation von Plasmonen in Photonen, in unterschiedlichen Systemen von Edelmetallnanopartikeln untersucht. Erstmals konnte für sphäroide Nanopartikel anhand elektrodynamischer Rechnungen gezeigt werden, dass die Strahlungsdämpfungsrate der plasmonischen Anregung sowohl vom Achsenverhältnis als auch dem Partikelvolumen abhängt. In Systemen elektromagnetisch gekoppelter Nanopartikel übt der strahlende Zerfall der plasmonischen Anregung ebenfalls einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften aus. Rechnungen mittels generalisierter Mie-Theorie zeigen, dass in Paaren sphärischer 80 nm-Partikel die abgestrahlten elektromagnetischen Felder eine Kopplung der Plasmonresonanzen der beiden Partikel weit über den Nahfeldbereich hinaus vermitteln. Diese Kopplung führt zu teilweise erheblichen Modulationen der plasmonischen Linienbreite. Weiter wurde untersucht, ob diese strahlende Kopplung in periodischen Anordnungen von Edelmetallnanopartikeln zur Ausbildung ausgedehnter propagierender Plasmonenmoden ähnlich wie auf kontinuierlichen Metallfilmen führt. Modellrechnungen zeigten, dass dies nicht der Fall ist. Stattdessen bildet sich für große Partikelabstände eine rein diffraktive Kopplung aus, die zu dem Auftreten von Minima in den Reflexionsspektren dieser Edelmetallpartikelgitter führt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit standen Zusammenhänge zwischen strukturellen und optischen Eigenschaften von Gold- und Silbernanopartikeln im Mittelpunkt. Mittels Magnetron-Sputterdeposition wurden Silbernanopartikel in Titanoxid hergestellt, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht die Farbe des eingestrahlten Lichtes annehmen. Nach Optimierung dieses an diesem Institut entwickelten Herstellungsverfahrens konnte mittels optischer Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden, dass

während der photochromen Umwandlung eine Verkleinerung des metallischen, neutralen Silberanteils der bestrahlten Silbernanopartikel stattfindet. Aufbauend auf diesen experimentellen Befunden wurde ein Modell des Photochromismus in eingebetteten Silbernanopartikeln entwickelt.

In einem weiteren Teilprojekt wurde durch Lösen der Wärmeleitungsgleichung die Auskühlodynamik laserangeregter sphärischer Goldnanopartikel untersucht und mit Ergebnissen aus zeitaufgelösten Röntgenstreuexperimenten verglichen. Es wurde gezeigt, dass die thermische Leitfähigkeit der Goldnanopartikel-Wasser-Grenzfläche die Auskühlodynamik laserangeregter Goldnanopartikel in Wasser stark beeinflusst. Durch Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen konnte die Partikelgrößenabhängigkeit der Auskühlzeit ermittelt werden und die Temperaturschwelle für die Nukleation nanoskaliger Wasserdampfblasen in der Umgebung laserangeregter Nanopartikel bestimmt werden.

Aufbauend auf den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnissen lässt sich folgender Ausblick auf mögliche zukünftige Perspektiven geben. Ein interessanter Punkt wäre sicherlich der experimentelle Nachweis der im vierten und fünften Kapitel vorgestellten strahlenden Effekte in einzelnen, sphäroidalen Partikeln und Partikelpaaren. Dazu ließe sich mittels Dunkelfeldspektroskopie das Streulicht einzelner chemisch synthetisierter Goldnanostäbchen spektroskopieren und ein Vergleich mit den berechneten Streulichtspektren anstellen. Auf ähnliche Weise ließe sich die strahlende Kopplung in mittels Elektronenstrahlolithographie erzeugten Partikelpaaren experimentell nachweisen.

In Fortsetzung der im siebten Kapitel beschriebenen Arbeiten zu photochromen Ag-TiO₂-Nanokompositssystemen erscheint es interessant, die strukturellen Umwandlungen der photochromen Partikel unter Bestrahlung im Realraum etwa durch Vergleich elektronenmikroskopischer Aufnahmen vor und nach der Bestrahlung nachzuweisen. Auf diese Weise könnte unter Umständen der in dieser Arbeit offen gebliebenen Frage nach dem Verbleib der positiv geladenen Oberflächenschicht der Partikel nachgegangen werden. Ein weiterer interessanter Punkt ist die Frage, ob auch für andere Einbettmedien wie etwa Siliziumoxid oder Indiumzinnoxid Photochromismus auftritt. Dieser Frage könnte durch eine systematische Variation des Einbettmediums nachgegangen werden.

Danksagung

Die drei Jahre meiner Promotionszeit sind wie im Flug vergangen. Heute morgen habe ich nochmals die ersten der insgesamt mehr als 1500 Emails, die sich mit dem Absender „Gero von Plessen“ in meinem Emailprogramm stapeln, angeschaut und mich gewundert, ob seitdem wirklich etwa 660 reguläre Arbeitstage und einige Wochenenden vergangen sind. Einer der Gründe, weshalb mir die Zeit kürzer vorkommt, liegt wohl in der guten Gesellschaft, in der ich mich diese Jahre lang sehr wohl fühlte. An dieser Stelle danke ich nun den Menschen, die zu diesem guten Gefühl und dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Gero von Plessen, dem Kopf der Arbeitsgruppe Nanostruktur-Optik. Durch sein Angebot hatte ich die Möglichkeit, als Doktorand der ersten Stunde anzuheuern und von seinem scharfen Verstand und seinen außerordentlichen Fähigkeiten, Vorträge und Manuskripte zu gestalten, zu profitieren und zu lernen. Neben seinen fachlichen Fähigkeiten weiss ich seine freundschaftliche Art sehr zu schätzen. Ich bin sehr froh, dass ich am Aufbau und der Gestaltung dieser Arbeitsgruppe teilnehmen durfte. Prof. Dr. Matthias Wuttig, dem Institutsleiter des I. Physikalischen Institutes (IA), danke ich für die Übernahme des Zweitberichtes und die angeregte und offene Arbeits- und Diskussionskultur, die er am Institut etabliert hat.

Ein herzliches Danke geht an meine Mitdoktoranden Maximilian Reismann und Alexander Sprafke. Schön, dass Ihr nach Eurer Diplomarbeit dabei geblieben seid und ich dadurch eine sehr produktive und inspirierende Zeit erleben durfte. Auch den übrigen ehemaligen und derzeitigen Diplomanden der Nanostruktur-Optik-Gruppe, Katharina Schätzler, Benjamin Schmidt, Stefan Becker, Volker Tillmann, Florian Hallermann, Katharina Bindler, Thomas Beckers und Christian Sellmer, gilt mein Dank.

Durch die administrativen und organisatorischen Unwägbarkeiten des RWTH-Dschungels halfen mir stets sehr zuvorkommend Frau J. Elbert und Herr G. Kluck-Ehlen. Technische Fragen und Konstruktionsprobleme führten mich oft an die Bürotür von Stefan

Hermes, dem ich nicht nur für immer prompte Abhilfe bei diesen Dingen, sondern auch viele nette Gespräche zwischen Tür und Angel danke. Ein großes Dankeschön für schnelles Eingreifen bei Kompatibilitätsproblemen und Druckerkrämpfen auch um kurz nach 5 geht an Oliver Lehmann.

Ein großer Teil der Ergebnisse dieser Arbeit ist in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen entstanden. Dr. Anton Plech (Universität Konstanz) danke ich für die angenehme und effiziente Kooperation auf dem Gebiet der Auskühl- und Schmelzdynamik laserangeregter Nanopartikel und das geduldige Ausharren während Manuskriptbearbeitungszyklen in Aachen. Prof. Dr. Matthias Wuttig, Dr. John Okumu, Henning Dieker und Dr. Martina Luysberg (Forschungszentrum Jülich) möchte ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit zu den Ag-TiO₂-Nanokompositsystemen danken. Daniel Severin danke ich in diesem Zusammenhang für die prompte Hilfe, wenn wir wieder mal mit „seinem“ Sputtersetup kämpften. Prof. Dr. Ulrich Simon und Dr. Michael Noyong (Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen) danke ich für die Zeit, die sie mir an ihrem State-of-the-Art-Elektronenmikroskop eingeräumt haben und teilweise auch mit mir dort verbracht haben. Außerdem danke ich Jan Bretschneider und Prof. Dr. Ulrich Simon für den anregenden Ideenaustausch zu konjugierten Nanopartikelkomplexen und die gute Zusammenarbeit im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs Biointerface. Prof. Dr. Doris Klee (Deutsches Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen) danke ich für die tolle Organisation von Biointerface, ich freue mich sehr, dass ich als Kollegiat dabei sein durfte. Prof. Dr. Paul Mulvaney (University of Melbourne) danke ich für die Versorgung mit (infra-)roten Nanostäbchen und für interessante Diskussionen über die optischen Eigenschaften der kleinen Biester. Prof. Dr. Uwe Kreibitz danke ich für zahlreiche erhellende Diskussionen rund um Nanopartikel und Cluster.

Für gründliches Korrekturlesen dieses Manuskriptes und gute Anregungen zu didaktischer Aufbereitung, Satzbau und Orthographie danke ich Alexander Sprafke, Maximilian Reismann, Henning Dieker, Daniel Severin und Julia Schlüter.

Meinen lieben Freunden in Nah und Fern danke ich für zahlreiche schöne Wochenenden und für den Rückhalt, den sie mir in den letzten Jahren gegeben haben.

Den größten Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat meine Mutter. Sie hat mich während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit gefördert, ermutigt und mir den Rücken gestärkt. Dafür bin ich sehr dankbar.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Faraday. *Phil. Trans. Royal Soc.*, 147:145 (1857).
- [2] F. Kirchner und R. Zsigmondy. Über die Ursachen der Farbenänderung von Gold-Gelantinepräparaten. *Ann. Phys.-Berlin*, 15:573 (1904).
- [3] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.-Berlin*, 25:377 (1908).
- [4] S. Schultz, D. R. Smith, J. J. Mock und D. A. Schultz. Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 97:996 (2000).
- [5] C. Sönnichsen. *Plasmons in metal nanostructures*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2001).
- [6] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, S. Zou, G. C. Schatz und R. P. V. Duyne. Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy. *MRS Bull.*, 30:368 (2005).
- [7] C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphard und A. P. Alivisatos. A Molecular Ruler Based on Plasmon Coupling of Metal Nanoparticles. *Nat. Biotechnol.*, 23:741 (2005).
- [8] S. A. Maier und H. A. Atwater. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *J. Appl. Phys.*, 98:011101 (2005).
- [9] G. V. Hartland. Measurements of the material properties of metal nanoparticles by time-resolved spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:5263 (2004).
- [10] P. B. Johnson und R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370 (1972).
- [11] F. Abelès. *Optical Properties of Solids*. North-Holland Amsterdam (1972).
- [12] U. Kreibig und M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Series in Materials Science. Springer, 25. Auflage (1995).
- [13] M. Reismann. Optische Eigenschaften von Nanolöchern in Metallfilmen. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2004.
- [14] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, Berlin (1988).
- [15] E. Kretschmann. *Untersuchungen zur Anregung und Streuung von Oberflächenplasmaschwingungen an Silberschichten*. Dissertation, Universität Hamburg (1972).

- [16] U. Kreibig. *Bild und Erkenntnis - Formen und Funktionen des Bildes in Wissenschaft und Technik, herausgegeben von A. Beyer und M. Lohoff*, Seiten 226–227. Deutscher Kunstverlag München Berlin (2005).
- [17] E. Hutter und J. H. Fendler. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Adv. Mater.*, 16:1685 (2004).
- [18] C. Bohren und D. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley Sons (1982).
- [19] K. Hagino. Anharmonicity of the dipole resonance of metal clusters. *Phys. Rev. B*, 60:R2197 (1999).
- [20] G. von Plessen. Ultraschnelle Prozesse in Edelmetallnanopartikeln. Habilitationsschrift, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2000.
- [21] J. J. Mock, D. R. Smith und S. Schultz. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles. *Nano Lett.*, 3:485 (2003).
- [22] S. J. Oldenburg, G. D. Hale, J. B. Jackson und N. J. Halas. Light scattering from dipole and quadrupole nanoshell antennas. *Appl. Phys. Lett.*, 75:1063 (1999).
- [23] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz und C. A. Mirkin. Observation of a Quadrupole Plasmon Mode for a Colloidal Solution of Gold Nanoprimers. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:5312 (2005).
- [24] M. Meier und A. Wokaun. Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization. *Opt. Lett.*, 8:581 (1983).
- [25] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner und F. R. Aussenegg. Metal Nanoparticle Gratings: Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4721 (2000).
- [26] A. Christ, S. Linden, T. Zentgraf, K. Schubert, D. Nau, S. Tikhodeev, N. Gippius, J. Kuhl, F. Schindler, A. Holleitner, J. Stehr, J. Crewett, J. Lupton, T. Klar, U. Scherf, J. Feldmann, C. Dahmen, G. von Plessen und H. Giessen. *Optical properties of planar metallo-dielectric photonic crystals*, Seiten 85–108. ed. by H. Föll, Wiley (2004).
- [27] H. Hövel, A. Hilger, U. Kreibig und M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Phys. Rev. B*, 48:18178 (1993).
- [28] A. Wokaun, J. P. Gordon und P. F. Liao. Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 48:957 (1982).
- [29] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson und P. Mulvaney. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88:77402 (2002).

- [30] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen und J. Feldmann. Plasmon resonance in large noble-metal clusters. *New J. Phys.*, 4:93 (2002).
- [31] S. Nie und S. R. Emory. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, 275:1102 (1997).
- [32] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari und M. S. Feld. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, 78:1667 (1997).
- [33] E. Hao und G. C. Schatz. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J. Chem. Phys.*, 120:357 (2004).
- [34] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith und S. Schultz. Field polarization and polarization charge distributions in plasmon resonant nanoparticles. *New J. Phys.*, 2:27.1 (2000).
- [35] K. Li, M. I. Stockman und D. J. Bergman. Self-Similar Chain of Metal Nanospheres as an Efficient Nanolens. *Phys. Rev. Lett.*, 91:227402 (2003).
- [36] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li und M. I. Stockman. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Lett.*, 4:899 (2004).
- [37] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán und P. Mulvaney. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.*, 249:1870 (2005).
- [38] Y. C. Martin, H. F. Hamann und H. K. Wickramasinghe. Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy. *J. Appl. Phys.*, 89:5774 (2001).
- [39] N. Calander und M. Willander. Theory of surface-plasmon resonance optical-field enhancement at prolate spheroids. *J. Appl. Phys.*, 92:4878 (2002).
- [40] A. Brioude, X. C. Jiang und M. P. Pileni. Optical Properties of Gold Nanorods: DDA Simulations Supported by Experiments. *J. Phys. Chem. B*, 109:13138 (2005).
- [41] K.-S. Lee und M. A. El-Sayed. Dependence of the Enhanced Optical Scattering Efficiency Relative to That of Absorption for Gold Metal Nanorods on Aspect Ratio, Size, End-Cap Shape, and Medium Refractive Index. *J. Phys. Chem. B*, 109:20331 (2005).
- [42] R. Ruppin. Surface modes of two spheres. *Phys. Rev. B*, 26:3440 (1982).
- [43] R. Fuchs und F. Claro. Spectral representation for the polarizability of a collection of dielectric spheres. *Phys. Rev. B*, 39:3875 (1989).
- [44] M. Schmeits und L. Dambly. Fast-electron scattering by bispherical surface-plasmon modes. *Phys. Rev. B*, 44:12706 (1991).

- [45] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll und P. Apell. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev. E*, 62:4318 (2000).
- [46] D. L. Feldheim, C. A. Foss und C. A. Foss, Hg. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*. Marcel Dekker (2001).
- [47] Y. Xia und N. J. Halas. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull.*, 30:338 (2005).
- [48] C. L. Nehl, H. Liao und J. H. Hafner. Optical Properties of Star-Shaped Gold Nanoparticles. *Nano Lett.*, 6:683 (2006).
- [49] B. V. Enüstün und J. Turkevich. Coagulation of Colloidal Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 85:3317 (1963).
- [50] A. Henglein. Radiolytic Preparation of Ultrafine Colloidal Gold Particles in Aqueous Solution: Optical Spectrum, Controlled Growth, and Some Chemical Reactions. *Langmuir*, 15:6738 (1999).
- [51] N. R. Jana, L. Gearheart und C. J. Murphy. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 105:4065 (2001).
- [52] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. Krenn, B. Lamprecht und F. Aussenegg. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Opt. Commun.*, 220:137 (2003).
- [53] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. Mock, D. Smith und S. Schultz. Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. *Nano Lett.*, 3:1087 (2003).
- [54] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino und W. E. Moerner. Gap-Dependent Optical Coupling of Single "Bowtie" Nanoantennas Resonant in the Visible. *Nano Lett.*, 4:957 (2004).
- [55] L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, S. Zou und G. C. Schatz. Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions. *J. Phys. Chem. B*, 109:1079 (2005).
- [56] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik und H. A. Atwater. Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 65:193408 (2002).
- [57] E. M. Hicks, S. Zou, G. C. Schatz, K. G. Spears, R. P. V. Duyne, L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, B. Kasemo und M. Käll. Controlling Plasmon Line Shapes through Diffractive Coupling in Linear Arrays of Cylindrical Nanoparticles Fabricated by Electron Beam Lithography. *Nano Lett.*, 5:1065 (2005).

- [58] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. V. Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo und M. Käll. Nanoparticle Optics: The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays. *J. Phys. Chem. B*, 107:7337 (2003).
- [59] W. Li, S. Seal, E. Megan, J. Ramsdell, K. S., G. Lelong, L. Lachal und K. A. Richardson. Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature. *J. Appl. Phys.*, 93:9553 (2003).
- [60] J. Okumu, C. Dahmen, A. N. Sprafke, M. Luysberg, G. von Plessen und M. Wuttig. Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition. *J. Appl. Phys.*, 97:094305 (2005).
- [61] C. Dahmen, A. N. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig und G. von Plessen. Optical and structural changes of silver nanoparticles during photochromic transformation. *Appl. Phys. Lett.*, 88:11923 (2006).
- [62] K. Naoi, Y. Ohko und T. Tatsuma. TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:3664 (2004).
- [63] R. D. Arnell und P. J. Kelly. Recent advances in magnetron sputtering. *Surf. Coat. Tech.*, 112:170 (1999).
- [64] A. Sprafke. Photochrome Silbernanopartikel in Titanoxid. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2005.
- [65] J. I. C. for Diffraction Data. International Centre for Diffraction Data (ICDD) (Newton Square, PA).
- [66] J. M. Ngaruiya, O. Kappertz, S. H. Mohamed und M. Wuttig. Structure formation upon reactive direct current magnetron sputtering of transition metal oxide films. *Appl. Phys. Lett.*, 85:748 (2004).
- [67] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka und H. Hosono. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 392:338 (2001).
- [68] S. Link und M. A. El-Sayed. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54:331 (2003).
- [69] M. Perner. *Optische Untersuchung der Elektronen- und Gitterdynamik in Edelmetall-Nanopartikeln*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1999).
- [70] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
- [71] M. Hu, H. Petrova und G. V. Hartland. Investigation of the properties of gold nanoparticles in aqueous solution at extremely high lattice temperatures. *Chem. Phys. Lett.*, 391:220 (2004).

- [72] M. Perner, S. Grésillon, J. März, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K.-J. Berg und G. Berg. Observation of Hot-Electron Pressure in the Vibration Dynamics of Metal Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 85:792 (2000).
- [73] M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, P. Mulvaney, J. P. Juste und J. E. Sader. Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating: Theoretical and Experimental Analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:14925 (2003).
- [74] M. Hu, H. Petrova, X. Wang und G. V. Hartland. Time-Resolved and Steady State Spectroscopy of Polydisperse Colloidal Silver Nanoparticle Samples. *J. Phys. Chem. B*, 109:14426 (2005).
- [75] J. H. Hodak, A. Henglein und G. V. Hartland. Size dependent properties of Au particles: Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes. *J. Chem. Phys.*, 111:8613 (1999).
- [76] T. W. Roberti, B. A. Smith und J. Z. Zhang. Ultrafast electron dynamics at the liquid–metal interface: Femtosecond studies using surface plasmons in aqueous silver colloid. *J. Chem. Phys.*, 102:3860 (1995).
- [77] O. M. Wilson, X. Hu, D. G. Cahill und P. V. Braun. Colloidal metal particles as probes of nanoscale thermal transport in fluids. *Phys. Rev. B*, 66:224301 (2002).
- [78] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL (2001).
- [79] D. E. Gray, Hg. *American Institute of Physics Handbook*. McGraw-Hill, New York, 3rd Auflage (1972).
- [80] Z. Ge, D. G. Cahill und P. V. Braun. AuPd Metal Nanoparticles as Probes of Nanoscale Thermal Transport in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, 108:18870 (2004).
- [81] P. G. Debenedetti. *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton University Press (1996).
- [82] C. T. Avedisian. The homogeneous nucleation limits of liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14:695 (1985).
- [83] S. Glod, D. Poulidakos, Z. Zhao und G. Yadigaroglu. An investigation of microscale explosive vaporization of water on an ultrathin Pt wire. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 45:367 (2002).
- [84] J. Neumann und R. Brinkmann. Boiling nucleation on melanosomes and microbeads transiently heated by nanosecond and microsecond laser pulses. *J. Biomed. Opt.*, 10:24001 (2005).
- [85] C. M. Pitsillides, E. K. Joe, X. Wei, R. R. Anderson und C. P. Lin. Selective Cell Targeting with Light-Absorbing Microparticles and Nanoparticles. *Biophys. J.*, 84:4023 (2003).

- [86] V. Talanquer. Nucleation in Gas-Liquid Transitions. *J. Chem. Ed.*, 79:877 (2002).
- [87] A. Miotello und R. Kelly. Laser-induced phase explosion: new physical problem when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature. *App. Phys. A*, 69:S67 (1999).
- [88] S. Asano und G. Yamamoto. Light Scattering by a Spheroidal Particle. *Appl. Opt.*, 14:29 (1975).
- [89] J. Porstendorfer. *Numerische Berechnung von Extinktions- und Streuspektren sphäroidaler Metallpartikel beliebiger Größe in dielektrischer Matrix*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997).
- [90] S. Becker. Optische Eigenschaften nichtsphärischer Metallnanopartikel. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2004.
- [91] C. Flammer. *Spheroidal Wave Functions*. Stanford U.P., Stanford, Kalifornien (1957).
- [92] C. J. Bouwkamp. On Spheroidal Wave Functions of Order Zero. *J. Math. Phys. Camb.*, 26:79 (1947).
- [93] D. B. Hodge. Eigenvalues and Eigenfunctions of the Spheroidal Wave Equation. *J. Math. Phys.*, 11:2308 (1970).
- [94] J. Stratton. *Electromagnetic Theory*. McGraw-Hill, New York (1941).
- [95] W. Trinks. Zur Vielfachstreuung an kleinen Kugeln. *Ann. Phys.*, 22:561 (1935).
- [96] P. K. Aravind, A. Nitzan und H. Metiu. The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal sphere. *Surf. Sci.*, 110:189 (1981).
- [97] J. Gérardy und M. Ausloos. Absorption spectrum of clusters from the general solution of Maxwell's equations. II: Optical properties of aggregated metal spheres. *Phys. Rev. B*, 25:4204 (1982).
- [98] M. Quinten und U. Kreibig. Absorption and elastic scattering of light by particle aggregates. *Appl. Opt.*, 32:6173 (1993).
- [99] A. Pack, M. Hietschold und R. Wannemacher. Failure of local Mie theory: optical spectra of colloidal aggregates. *Opt. Commun.*, 194:277 (2001).
- [100] A. Lalayan, K. Bagdasaryan, P. Petrosyan, K. Nerkararyan und J. Ketterson. Anomalous field enhancement from the superfocusing of surface plasmons at contacting silver surfaces. *J. Appl. Phys.*, 91(5):2965 (2001).
- [101] A. Melnyk und M. Harrison. Theory of Optical Excitations of Plasmons in Metals. *Phys. Rev. B*, 2:835 (1970).

- [102] H. S. Carslaw und J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press (1959).
- [103] I. Bronstein und K. Semendjajev. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, Germany (1989).
- [104] V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer und A. Plech. Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water. *J. Chem. Phys.*, im Druck (2006).
- [105] J. Jiang, K. Bosnick, M. Maillard und L. Brus. Single Molecule Raman Spectroscopy at the Junctions of Large Ag Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 107:9964 (2003).
- [106] J. I. Gersten und A. Nitzan. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. *J. Chem. Phys.*, 75:1139 (1981).
- [107] J. I. Gersten und A. Nitzan. Photophysics and Photochemistry near surfaces and small particles. *Surf. Sci.*, 158:165 (1985).
- [108] B. C. Buchler, T. Kalkbrenner, C. Hettich und V. Sandoghdar. Measuring the Quantum Efficiency of the Optical Emission of Single Radiating Dipoles Using a Scanning Mirror. *Phys. Rev. Lett.*, 95:63003 (2005).
- [109] B. N. J. Persson und A. Baratoff. Theory of Photon Emission in Electron Tunneling to Metallic Particles. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3224 (1992).
- [110] J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, New York (1967).
- [111] H. Tamaru, H. Kuwata, H. Miyazaki und K. Miyano. Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1826 (2002).
- [112] J. Prikulis, F. Svedberg, M. Käll, J. Enger, K. Ramser, M. Goksör und D. Hanstorp. Optical Spectroscopy of Single Trapped Metal Nanoparticles in Solution. *Nano Lett.*, 4:115 (2004).
- [113] R. G. DeVoe und R. Brewer. Observation of Superradiant and Subradiant Spontaneous Emission of Two Trapped Ions. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2049 (1996).
- [114] R. H. Dicke. Coherence in Spontaneous Radiation Processes. *Phys. Rev.*, 93:99 (1954).
- [115] T. Brandes. The Dicke Effect in Electronic Systems. Habilitationsschrift, Universität Hamburg, 2000.
- [116] K. H. Drexhage. *Progress in Optics XII, edited by E. Wolf*, Seite 165. North-Holland, Amsterdam (1974).
- [117] L. Allen und J. H. Eberly. *Optical Resonance and Two-Level Atoms*. Wiley, New York (1975).

- [118] P. W. Milonni und P. L. Knight. Retardation in coupled dipole-oscillator systems. *Am. J. Phys.*, 44:741 (1976).
- [119] R. G. DeVoe. *Coherent interaction of two trapped ions*, Seiten 71–85. SUSPS Publications, Scotland and Institute of Physics Publishing, London, Bristol and Philadelphia (1994).
- [120] B. J. Soller und D. G. Hall. Dynamic modifications to the plasmon resonance of a metallic nanoparticle coupled to a planar waveguide: beyond the point-dipole limit. *J. Opt. Soc. Am. B*, 19:1195 (2002).
- [121] S. Zou, N. Janel und G. Schatz. Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *J. Chem. Phys.*, 120:10871 (2004).
- [122] V. A. Markel. Comment on „Silver nanoparticle array structures that produce remarkable narrow plasmon line shapes“. *J. Chem. Phys.*, 122:97101 (2005).
- [123] S. Zou und G. C. Schatz. Response to „Comment on ‚Silver nanoparticle array structures that produce remarkable narrow plasmon line shapes‘“. *J. Chem. Phys.*, 122:97102 (2005).
- [124] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York (1962).
- [125] M. L. Brongersma, J. W. Hartman und H. A. Atwater. Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit. *Phys. Rev. B*, 62:R16356 (2000).
- [126] J. P. Kottmann und O. J. F. Martin. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires. *Opt. Exp.*, 8:655 (2001).
- [127] A. Melikyan und H. Minassian. On surface plasmon damping in metallic nanoparticles. *Appl. Phys. B*, 78:453 (2004).
- [128] M. Scharte, R. Porath, T. Ohms, M. Aeschlimann, J. R. Krenn, H. Ditlbacher, F. R. Aussenegg und A. Liebsch. Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off resonance? *Appl. Phys. B*, 73:305 (2001).
- [129] F. Schindler. Herstellung und optische Charakterisierung planarer photonischer Kristalle aus Edelmetall-Nanopartikeln. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002.
- [130] S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius und T. Ishihara. Quasiguide modes and optical properties of photonic crystal slabs. *Phys. Rev. B*, 66:45102 (2002).
- [131] H. Kogelnik und V. Ramaswamy. Scaling rules for thin-film optical waveguides. *Appl. Opt.*, 13:1857 (1974).

- [132] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha und H. A. Atwater. Plasmonics - A Route to Nanoscale Optical Devices. *Adv. Mater.*, 13:1501 (2001).
- [133] U. Schröter und D. Heitmann. Grating couplers for surface plasmons excited on thin metal films in the Kretschmann-Raether configuration. *Phys. Rev. B*, 60:4992 (1999).
- [134] M. Born. *Optik*. Springer, Berlin (1972).
- [135] W. Theiss. Scout 2.61. W. Theiss Hard- and Software, <http://www.mtheiss.com>.
- [136] H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen und H. J. Lezec. Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes. *Phys. Rev. B*, 58:6779 (1998).
- [137] W. E. Moerner und G. C. Bjorklund, Hg. *Persistent spectral hole-burning: science and application*. Springer, Berlin (1988).
- [138] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota und A. Fujishima. Multi-colour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles. *Nat. Mater.*, 2:29 (2003).
- [139] P. V. Kamat, M. Flumiani und G. V. Hartland. Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation. *J. Phys. Chem. B*, 102:3123 (1998).
- [140] J. Lehmann, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll und G. Gerber. Surface Plasmon Dynamics in Silver Nanoparticles Studied by Femtosecond Time-Resolved Photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2921 (2000).
- [141] A. Wood, M. Giersig und P. Mulvaney. Fermi Level Equilibration in Quantum Dot-Metal Nanojunctions. *J. Phys. Chem. B*, 105:8810 (2001).
- [142] M. Jakob, H. Levanon und P. V. Kamat. Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. *Nano Lett.*, 3:353 (2003).
- [143] W. Schottky. Halbleiterttheorie der Sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26:843 (1938).
- [144] N. F. Mott. Note On The Contact Between A Metal And An Insulator Or Semiconductor. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34:568 (1938).
- [145] R. Könenkamp. Carrier transport in nanoporous TiO₂ films. *Phys. Rev. B*, 61:11057 (2000).
- [146] G. Samsonov, Hg. *Handbook of Thermionic Properties*. Plenum Publishing Group, New York (1968).

- [147] N. Yamazoe. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensor Actuat B-Chem.*, 5:7 (1991).
- [148] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich und W. Göpel. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensor: a status report. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 365:287 (1999).
- [149] A. Hilger. *Grenzflächen-Analyse durch Mie-Plasmon-Spektroskopie an Edelmetallclustern*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2001).
- [150] B. E. Warren. *X-ray Diffraction reprint*. Dover, New York (1990).
- [151] A. Takami, H. Kurita und S. Koda. Laser-Induced Size Reduction of Noble Metal Particles. *J. Phys. Chem. B*, 103:1226 (1999).
- [152] F. Mafuné, J.-Y. Kohno, Y. Takeda und T. Kondow. Formation of Gold Nanonetworks and Small Gold Nanoparticles by Irradiation of Intense Pulse Laser onto Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107:12589 (2003).
- [153] Z. Peng, T. Walther und K. Kleinermanns. Photofragmentation of Phase-Transferred Gold Nanoparticles by Intense Pulsed Laser Light. *J. Phys. Chem. B*, 109:15735 (2005).
- [154] M. Kaempfe, H. Hofmeister, S. Hopfe, G. Seifert und H. Graener. Morphological Changes of Silver Nanoparticle Distributions in Glass Induced by Ultrashort Laser Pulses. *J. Phys. Chem. B*, 104:11847 (2000).
- [155] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin und S. R. Phillpot. Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.*, 93:793 (2003).
- [156] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray und P. Mulvaney. Solvent Refractive Index and Core Charge Influences on the Surface Plasmon Absorbance of Alkanethiolate Monolayer-Protected Gold Clusters. *J. Phys. Chem. B*, 104:564 (2000).
- [157] L. M. Liz-Márzan, M. Giersig und P. Mulvaney. Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles. *Langmuir*, 12:4329 (1996).
- [158] U. K. Barik, S. Srinivasan, C. L. Nagendra und A. Subrahmanyam. Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen. *Thin Solid Films*, 429:129 (2003).
- [159] F. Schotte, S. Techert, P. Anfinrud, V. Srajer, K. Moffat und M. Wulff. *Picosecond Structural Studies Using Pulsed Synchrotron Radiation*, Kapitel 10. ed. by Dennis M. Mills, Wiley, New York (2002).
- [160] A. Plech, V. Kotaidis, S. Grésillon, C. Dahmen und G. von Plessen. Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 70:195423 (2004).

- [161] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc und M. Wulff. Thermal dynamics in laser excited metal nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 401:565 (2005).
- [162] A. Plech, M. Wulff, S. Brato, F. Mirloup, R. Vuilleumier, F. Schotte und P. A. Anfinrud. Visualizing Chemical Reactions in Solution by Picosecond X-Ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 92:125505 (2004).
- [163] F. Cooper. Heat transfer from a sphere to an infinite medium. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 20:991 (1977).
- [164] M. Hu und G. V. Hartland. Heat Dissipation for Au Particles in Aqueous Solution: Relaxation Time versus Size. *J. Phys. Chem. B*, 106:7029 (2002).
- [165] V. K. Pustovalov. Theoretical study of heating of spherical nanoparticle in media by short laser pulses. *Chem. Phys.*, 308:103 (2005).
- [166] M. Hu, H. Petrova, J. Chen, J. M. McLellan, A. R. Siekkinen, M. Marquez, X. Li, Y. Xia und G. V. Hartland. Ultrafast Laser Studies of the Photothermal Properties of Gold Nanocages. *J. Phys. Chem. B*, 110:1520 (2006).
- [167] Y. Dou, L. V. Zhigilei, N. Winograd und B. J. Garrison. Explosive Boiling of Water Films Adjacent to Heated Surfaces: A Microscopic Description. *J. Phys. Chem. A*, 105:2748 (2001).
- [168] V. Kotaidis und A. Plech. Cavitation dynamics on the nanoscale. *Appl. Phys. Lett.*, 87:213102 (2005).
- [169] E. E. Connor, J. Mwamuka, A. Gole, C. J. Murphy und M. D. Wyatt. Gold Nanoparticles Are Taken Up by Human Cells but Do Not Cause Acute Cytotoxicity. *Small*, 1:325 (2005).
- [170] I. H. El-Sayed, X. Huang und M. A. El-Sayed. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles. *Cancer Lett.*, in press (2005).
- [171] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian und M. A. El-Sayed. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:2115 (2006).
- [172] C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West und R. Drezek. Immunotargeted Nanoshells for Integrated Cancer Imaging and Therapy. *Nano Lett.*, 5:709 (2005).

Curriculum Vitae

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Christian Dahmen
Heimatanschrift	Boxgraben 34, 52064 Aachen
Geburtstag, -ort	8. Juli 1977, Mönchengladbach
Nationalität	deutsch



WISSENSCHAFTLICHER LEBENSLAUF

April 2003 – April 2006	Anfertigung der Dissertation mit dem Titel „Optische und strukturelle Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln“ (Betreuer: Prof. Dr. G. von Plessen)
Oktober 2004 – April 2006	Kollegiat im DFG-Graduiertenkolleg 1035 (Biointerface)
Oktober 1997 – März 2003	Studium der Physik an der RWTH Aachen

BERUFSERFAHRUNG UND PRAKTIKA

März 2003 – August 2006	Wissenschaftlicher Angestellter am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen
April 2004 – Juni 2004	Praktikum bei der Managementberatung Monitor Group, München
September 2001 – Dezember 2001	Praktikum bei dem Softwareentwickler BaliCamp, Jakarta, Indonesien im Presales- und Marketingbereich
Februar 2001 – April 2001	Praktikum bei der Personalberatung Talent Networks GmbH, Frankfurt im Vertriebsbereich

AUSBILDUNG

Oktober 1997 – März 2003	Studium der Physik an der RWTH Aachen; Abschluss als Diplom-Physiker (Notendurchschnitt 1,1)
Juli 2002 – Oktober 2002	Forschungsaufenthalt am Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Paris, gefördert mit einem Stipendium der Heinrich-Hertz-Stiftung
Oktober 1999 – Juli 2000	ERASMUS-Austauschstudent an der Universidad Autónoma de Madrid
Juli 2000 – September 2000	Sommerpraktikum im Bereich Tieftemperaturphysik der Universidad Autónoma de Madrid
Juli 1997	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife am Hugo-Junkers-Gymnasium in Mönchengladbach (Notendurchschnitt 1,4)

