

Universität Potsdam Masterarbeit

Dunkelfeldspektroskopie am gekoppelten Plasmon-Exziton-Nanosystem

Phillip Gerald Schoßau

September 2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Svetlana Santer

Betreuer: Dr. Wouter Koopman, Felix Stete

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät Institut für Physik und Astronomie Ultraschnelle Dynamik in kondensierter Materie

Zusammenfassung

Goldnanopartikel haben die Eigenschaft durch lokalisierte Oberflächenplasmonen (LSP) starke Feldverstärkungen nahe der Metalloberfläche hervorzurufen, wenn sie einem elektrischem Feld ausgesetzt werden. Somit sind sie in der Lage mit anderen Quasiteilchen wie Exzitonen zu interagieren und ähnlich wie bei einem gekoppelten Oszillator Energie zwischen den beiden Systemen auszutauschen.

Diese Arbeit untersucht anhand von Einzelpartikelstreuspektren die Kopplungsstärke von Plasmon-Exziton-gekoppelten Nanopartikeln. Dabei wird der Frage nachgegangen, ob die spektrale inhomogene Verbreiterung, u.a. bedingt durch Größenfluktuationen der einzelnen Goldnanopartikel, dafür sorgt, dass Vielteilchenspektren Plasmon-Exziton-gekoppelter Partikel, in der keine starke Kopplung festzustellen ist, Einzelpartikelspektren stark gekoppelter Partikel verdecken. Starke Kopplung liegt vor, wenn die Kopplungskonstante der Plasmon-Exziton-Kopplung größer ist als die Dämpfungskonstanten von Plasmon und Exziton.

Für die Untersuchung werden sphäroidische Goldnanopartikel mit J-Aggregaten des Farbstoffs TDBC, welche Exziton-Polaritonen ausbilden, in Form eines Kern-Hülle-Systems ummantelt. Damit die Partikel spektral untersucht werden können, müssen sie zuvor auf einem flachen Glassubstrat fixiert werden. Dies erfolgt unter Einsatz des Spincoating-Verfahrens, wo Polymerschichten im Layer-by-layer-Verfahren auf dem Substrat anlagern, sodass die mit TDBC ummantelten Goldnanopartikel am Substrat haften bleiben.

Die Partikel werden anschließend unter einem Mikroskop mit Dunkelfeldkondensor beleuchtet. Mithilfe eines Konfokalmikroskops können diese dann isoliert betrachtet und Streuspektren mit einem Spektrometer aufgenommen werden. Für die Bestimmung der Kopplungsstärke wird der ummantelte Farbstoff ausgebleicht, wodurch das gekoppelte System entkoppelt wird und Spektren der Plasmonen gemessen werden können. Die Verifizierung und Vermessung der einzelnen Partikel erfolgt mit einem Rasterelektronenmikroskop.

Die Untersuchung einzelner Partikel zeigt, dass stark gekoppelte Einteilchen-Systeme gegeben sind. Das Setup für die Untersuchung eignet sich allerdings nur im begrenzten Maße, da starke Ausbleicheffekte, bedingt durch die hohe Intensität der Mikroskopielampe, schon nach kurzer Zeit auftreten und vermeintlich stark gekoppelte Systeme schon vor Aufnahme der Spektren weitgehend entkoppelt sind.

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	7		
2	Theoretische Grundlagen				
	2.1	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	11		
	2.2	J-Aggregate	22		
	2.3	Plasmon-Exziton-Kopplung	24		
	2.4	Photooxidation	29		
	2.5	Spektrale Linienbreite	31		
3	Messmethoden 3				
	3.1	Optische Vergrößerung	36		
	3.2	Auflösungsvermögen	38		
	3.3	Dunkelfeldmikroskopie	43		
	3.4	Konfokalmikroskopie	44		
	3.5	Rasterelektronenmikroskopie	45		
4	Experimentelles Setup				
	4.1	Ummantelung der Goldnanorods mit TDBC	50		
	4.2	Vorstellung der Substrate	53		
	4.3	Das Layer-by-Layer-Verfahren	54		
	4.4	Spincoating	57		
	4.5	Fertigstellung der Probe	60		
	4.6	Aufnahme von Einzelpartikelspektren	62		
	4.7	Aufnahme von REM-Bildern	68		
5	Erge	ebnisse und Diskussion	70		
	5.1	Zeitaufgelöste Spektren ausbleichender Proben	73		
	5.2	Inhomogene Verbreiterung	75		
	5.3	Bestimmung der Kopplungsstärke	79		
	5.4	REM-Aufnahmen einzelner Partikel	82		
6	Fazi	t und Ausblick	86		
7	Fac	ndidaktische Bezüge	88		
Lit	Literatur				
Se	Selbstständigkeitserklärung				

Abbildungsverzeichnis

2.1	Lycurgus-Cup	12
2.2	Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen	13
2.3	Dielektrische Funktion von Gold	18
2.4	Streu- und Absorptionsquerschnitt sphäroidischer Goldnan opartikel $% \mathcal{A}$.	21
2.5	Lineare Dipolketten, Anordnung TDBC in J-Aggregaten	23
2.6	Extinktionsspektrum TDBC	23
2.7	Schema Plasmon-Exziton-Kopplung	24
2.8	Klassischer gekoppelter Oszillator	25
2.9	Gleich- bzw. gegenphasige Bewegung im gekoppelten Oszillator	27
2.10	Aufspaltung der Frequenzen gekoppelter Oszillator	28
2.11	Photooxidation	30
2.12	Halbwertsbreite	32
2.13	Spektrale Verbreiterung	34
3.1	Optische Vergrößerung	37
3.2	Mikroskopvergrößerung	38
3.3	Einfluss des Immersionsöls auf Lichtausbeute und Auflösungsvermögen	41
3.4	Rayleigh-Kriterium	42
3.5	Dunkelfeldmikroskopie	44
3.6	Konfokalmikroksopie	45
3.7	Aufbau Rasterelektronenmikroskop	48
4.1	Schematische Darstellung der Zitrathülle	51
4.2	Prinzip der Ummantelung von GNR mit TDBC	52
4.3	Einsatz von Tween20	52
4.4	Intrinsische und extrinsische Ladungskompensation	55
4.5	Layer-by-Layer-Verfahren	56
4.6	Konformation in Abhängigkeit der Ionenstärke	57
4.7	Spincoatingverfahren	59
4.8	Beschichtung der Proben	62
4.9	Experimeniteranordnung	63
4.10	Dunkelfeldaufnahme von Goldnanopartikeln	65
4.11	Konfokalbildaufnahme	67
5.1	Typen Plasmon-Exziton-gekoppelter Spektren	71
5.2	Fitdarstellung	72
5.3	Zeitaufgelöste Spektroskopie ausbleichender Proben	74
5.4	Vergleich Einzel- und Kollektivspektren	76
5.5	Statistik Inhomogene Verbreiterung	78

5.6	Anticrossing
5.7	Statistik Kriterien Starke Kopplung
5.8	Vergleich REM-Aufnahme mit Kamerabild
5.9	REM-Bilder ausgewählter Spektren
5.10	Statistik Geometrie Nanopartikel

1 Einleitung

Die gezielte Manipulation von Licht durch Nanopartikel ist bis in das römische Zeitalter zurückzuführen, indem Metallnanopartikel Lycurgus-Glas beigemengt wurden [1]. Das Ergebnis war, dass, je nach Position von Betrachter und Lichtquelle, das Glas in unterschiedlichen Farben leuchtete. Die dichroitische Farbgebung war auf die unterschiedlichen Streu- und Absorptionseigenschaften der Nanopartikel zurückzuführen. Doch nicht nur zur Farbgebung von Kelchen oder Kirchengläsern, was bis ins Mittelalter noch Anwendung fand [2], wurden die Nanopartikel eingesetzt. Heutzutage können dank einfacher industrieller Herstellung Nanopartikel gezielt nach Form und Größe variiert werden, wodurch sie in unterschiedlichste Bereiche eingesetzt werden können, unter anderem bei der Krebsbehandlung [3] oder Sensorik [4].

Eine erstmalige analytische Beschreibung des Streu- und Absorptionsquerschnitts sphärischer Nanopartikeln gab Gustav Mie mit Einführung der Mie-Streuung zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts [5]. Verantwortlich für die gegenüber makroskopischem Metall veränderten optischen Eigenschaften sind lokalisierter Oberflächenplasmonen bei kleiner werdenden Partikeln. Als lokalisierte Oberflächenplasmonen werden kollektive Elektronenschwingen frei beweglicher Elektronen im Metall beschrieben. Sind die Nanopartikel deutlich kleiner als die Wellenlänge des ausgesetzten Lichts, dann oszillieren die Elektronen in Phase, wodurch zum einen in Oberflächennähe große Feldverstärkungen auftreten, was mitunter in der Raman-Spektroskopie ausgenutzt wird [6], zum anderen starke Absorptions- und Streueffekte hervorgerufen werden. Für diese Arbeit wurden stäbchenförmige Goldnanopartikel (GNR) verwendet, deren optische Eigenschaften mit der Erweiterung der Mie-Theorie, der sogenannten Gans-Theorie, beschrieben werden können. Die Besonderheit stäbchenförmiger Goldnanopartikel im Vergleich zu sphärischen ist die Ausbildung longitudinaler und transversaler Oberflächenplasmonen, wodurch sich zwei verschiedene Resonanzfrequenzen ausbilden. Je nach Verhältnis von Länge zu Breite der GNR verändert sich dabei die Position und Ausprägung des Streu- und Absorptionsquerschnitts.

Für die Arbeit wird neben den GNR der Farbstoff TDBC eingesetzt, welcher Träger eines weiteren Quasiteilchens ist: das Exziton. Unter einem Exziton wird die Anregung von Elektronenlochpaaren bezeichnet. TDBC ist zusätzlich in der Lage, J-Aggregate auszubilden. Dabei formieren sich die einzelnen TDBC-Moleküle zu einer Mauerwerk ähnlichen Struktur, wodurch das Exziton in der Lage ist, sich frei über das gesamte Molekülkomplex zu bewegen. Unter Anregung von Licht bildet es ein Fluoreszenzmaximum hoher Intensität und schmaler Linienbreite aus, die sich bei einer Wellenlänge von 589 nm befindet.

Die durch das Plasmon hervorgerufenen Feldverstärkungen nahe der Oberfläche der GNR können dazu genutzt werden, um mit dem Exziton eine Kopplung einzugehen. Dies ist genau dann der Fall, wenn das Exziton sich innerhalb des Modenvolumens des Plasmons befindet. Dadurch ergeben sich bei Anregung mit Licht völlig neue optische Eigenschaften, die zunächst nicht intuitiv erscheinen. Befindet sich nämlich die Resonanzfrequenz von Plasmon und Exziton an annähernd gleicher Stelle, dann ist keine Superposition der einzelnen Spektren, sondern eine Aufspaltung in zwei neue Frequenzen mit einem lokalen Minimum an der ursprünglichen Resonanzstelle zu erkennen. Der Grund liegt in der Kopplung von Plasmon und Exziton, was auch als Plexziton bezeichnet wird. Die Kopplung versteht sich ähnlich zu einem klassisch gekoppelten Oszillator, wo Plasmon und Exziton untereinander Energie austauschen. Ist dabei der Energieaustausch untereinander größer als die Dissipation zu anderen Systemen, dann spricht man von starker Kopplung, andernfalls von schwacher Kopplung.

Der Fokus dieser Arbeit ist die Untersuchung Plasmon-Exziton gekoppelter Systeme einzelner Partikel zur Beantwortung der Frage nach starker Kopplung. Dazu wurde TDBC mit 67 nm langen GNR in Form eines Kern-Hülle-Systems ummantelt und spektral untersucht. In der Bachelorarbeit [7] habe ich die gleichen Komponenten zur Untersuchung der Kopplungsstärke von Vielteilchenspektren verwendet. Das Problem bei der Aufnahme eines Ensemblespektrums an Teilchen ist die inhomogene Linienverbreiterung. Da das Kriterium starker Kopplung von den Dämpfungkonstanten der einzelnen Komponenten abhängt, wurde aufgrund der inhomogenen Linienverbreiterung dem Vielteilchenspektrum ein schwach gekoppeltes System indiziert, obwohl, wie in dieser Arbeit festgestellt, viele Spektren einzelner Partikel auf ein stark gekoppeltes System hinweisen.

Um Spektren einzelner Partikel aufzunehmen wurde ein Dunkelfeldmikroskop in Kombination mit einem Konfokalmikroskop eingesetzt, um die im Vergleich zur Mikroskopielampe schwach leuchtenden Signale vermeintlich einzelner Partikel zu identifzieren und zu isolieren, worauf im Anschluss mittels Spektrometer ein Streuspektrum aufgenommen wird. Zur Verifizierung und Vermessung der Partikel wurde ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt.

2 Theoretische Grundlagen

Ziel der Arbeit ist die Aufnahme von Einzelpartikelstreuspektren von mit TDBC ummantelten Goldnanorods (GNR) im sichtbaren Bereich. Dabei koppeln bei der Ummantelung der Komponenten die Plasmon-Polaritonen der Goldnanopartikel mit den Exzitonen des TDBC. Das neu entstandene Spektrum des gekoppelten Plasmon-Exziton-Systems ist dabei völlig gegensätzlich zur Superposition der Spektren der einzelnen Komponenten, da im Bereich der lokalen Maxima der einzelnen Spektren eine Aufspaltung im gekoppelten System zu erkennen ist. Um die Spektren mit TDBC ummantelter GNR verstehen und analysieren zu können, werden in diesem Abschnitt die theoretischen Grundlagen vorgestellt, beginnend mit den einzelnen Komponenten (Abschnitt 2.1 und 2.2), gefolgt von der Theorie gekoppelter Systeme (Abschnitt 2.3) und der anschließenden Entkopplung durch Photooxidation (Abschnitt 2.4). Den Kapitelabschluss bildet Abschnitt 2.5 mit der Theorie zur spektralen Linienbreite.

Zunächst werden in Abschnitt 2.1 die optischen Eigenschaften sphärischer bzw. sphäroidischer Goldnanopartikel vorgestellt. Über die Metallbindung ist Gold in der Lage, in dem Festkörper frei bewegliche Elektronen auszubilden. Interagieren elektromagnetische Wellen mit Gold, dann können die freien Elektronen zu Kollektivschwingungen entsprechend der Frequenz des einfallenden Lichts angeregt werden. Diese Elektronenschwingungen können analog zu Gitterschwingungen im Festkörper als Quasiteilchen beschrieben werden, was als Plasmon(-Polariton) bezeichnet wird. Im Gegensatz zu makroskopischem Gold können Plasmonen in Nanopartikeln nicht entlang der Oberfläche propagieren, sodass die sogenannten lokalisierten Oberflächenplasmonen (LSP) Bewegungen analog zu einem elektrischen Dipol vollführen. Die Polarisierbarkeit des LSP ist frequenzabhängig und erreicht für Goldnanopartikel ihr Maximum im sichtbaren Bereich. Die Überlagerung der Primärwelle des einfallenden Lichts mit der Emission des plasmonischen Dipols ergibt ein Spektrum, welches sich von makroskopischem Gold unterscheidet. Dabei können elektrische Feldstärken erzeugt werden, die mit Faktor 1000 deutlich größer sind als die des einfallenden Lichts, wodurch andere Quasiteilchen wie das Exziton daran koppeln können [8]. Die Herleitung des frequenzabhängigen Wirkungsquerschnitts von Nanopartikeln ist die Grundlage von Gustav Mies Arbeit, wo er für sphärische Nanopartikel über die Maxwellgleichungen eine analytische Lösung angeben konnte [9]. Auf dieser Grundlage fußt die Gans-Theorie, wodurch eine Erweiterung zu sphäroidischen Nanopartikeln möglich ist. Zwar werden für die Arbeit Goldnanorod, also stäbchenförmige Goldnanopartikel verwendet, doch können diese in guter Näherung zu sphäroidischen Nanopartikeln verwendet werden. Die Herleitung des Wirkungsquerschnitts nach der Mie-Gans-Theorie ist der Schwerpunkt des Abschnitts.

Die zweite Kopplungskomponente bildet das TDBC, was in Form einer Hülle die GNR ummantelt. TDBC ist ein Cyanin und bildet bei Anregung Exziton aus. Als (Frenkel-)Exzitonen werden (lokalisierte) Elektronenlochpaare bezeichnet, welche bei Anregung mit Licht ähnlich wie die LSP Dipolschwingungen vollführen. Das Besondere an TDBC dabei ist die Ausbildung von J-Aggregaten, wodurch sich die TDBC-Monomere zu Molekülkomplexe in Form eines Mauerwerks zusammensetzen. Dadurch werden bei Anregung mit Licht die Exzitonen über das gesamte Aggregat delokalisiert, wodurch sich eine Rotverschiebung der Energien, hohe Oszillatorstärken und scharfe Fluoreszenzmaxima im sichtbaren Teil des Spektrums sich ergeben. Eine Einführung in die Theorie gibt dazu Abschnitt 2.2.

Durch die Ummantelung der GNR mit TDBC befindet sich das Exziton innerhalb des Modenvolumens vom Plasmon-Polariton, wodurch die beiden Quasiteilchen einander koppeln und ein sogenanntes Plexziton entsteht. Um die Kopplung zweier Systeme zu verstehen, können als Analogon zwei mechanische Federn genutzt werden, welche mit einer dritten Feder miteinander verbunden sind. Besitzen beide Komponenten eine annähernd gleiche Resonanzfrequenz, dann spaltet sich diese in zwei neue Resonanzfrequenzen auf. Aus der Aufspaltung kann die Kopplungsstärke des Systems bestimmt werden. Dabei gilt ein System als stark gekoppelt, wenn die Dämpfungsparameter der einzelnen, ungekoppelten Systeme niedriger sind als die Kopplungskonstante. Die Bestimmung der Kopplungsstärke ist die zentrale Untersuchungsaufgabe der Arbeit und wird in Abschnitt 2.3 erläutert.

Für die Ermittlung der Kopplungsstärke und die Beantwortung der Frage nach starker Kopplung ist die Resonanzfrequenz und Linienbreite des Plasmon-Polaritons und -Exzitons zu bestimmen. Dazu wird das Plasmon-Exziton-System wieder entkoppelt, indem die mit TDBC ummantelten GNR mit einer Lichtquelle hoher Intensität bestrahlt wird. Der angeregte Singulet-Zustand des oberen Plexziton-Polaritons kann auf einen metastabilen Triplet-Zustand des Exzitons mit hoher Lebensdauer fallen, wodurch eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Reaktion von atmosphärischen Sauerstoff mit den Exzitonen des TDBC besteht [10]. Die Folge ist eine irreversible Photooxidation, wodurch das TDBC chemisch verändert wird, was zu einer Auslöschung des Exzitons führt. Dadurch ist man in der Lage, die Resonanzfrequenz und Linienbreite des Plasmon-Polaritons zu bestimmen, ohne dafür andere GNR zu verwenden. Die Photooxidation wird in Abschnitt 2.4 erläutert.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf dem Vergleich von Spektren einzelner Partikel mit einem Kollektivspektrum derselbigen. Untersucht wird dabei der Einfluss der inhomogenen Verbreiterung des Kollektivspektrums bedingt durch die Größe der Nanopartikel mit Blick auf die Entscheidung, ob sich bei einem vermeintlich nicht stark gekoppelten Vielteilchensystem dennoch stark gekoppelte Einteilchensysteme darunter befinden. Da die inhomogene Verbeiterung und die Frage nach starker Kopplung von Plasmon-Exziton-getriebenen Systemen insbesondere vom Plasmon-Polariton der GNR abhängt, werden die natürliche Linienbreite und inhomogene Verbreiterung als elementare Begriffe vorgestellt. Dies geschieht in Abschnitt 2.5.

2.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Metalle haben im Vergleich zu anderen Festkörpern die besondere Eigenschaft, freie Elektronen auszubilden, welche sich delokalisiert im Festkörper bewegen können. Dies liegt unter anderem in der Abschwächung des elektrischen Potentials durch die Coulombabstoßung nahe beieinander liegenden Atomrümpfe begründet, wodurch für ein 2s-Elektron sich überlappende Wellenfunktionen ergeben, was ein Überspringen zu anderen Atomrümpfen ermöglicht. Je nach Element kann ein Metallatom ein oder mehrere Valenzelektronen freigeben. Sind Metalle einem elektrischen Feld ausgesetzt, dann verschiebt sich die Fermi-Kugel, wodurch ein resultierender Elektronenstrom entsteht. Im Falle von elektromagnetischen Wellen handelt es sich um ein alternierendes elektrisches Feld, wo über den gesamten Festkörper Zonen unterschiedlicher Ladungsdichte sich ausbilden [11]. Durch die angestrebte Ladungskompensation in Kombination mit der Trägheit der Elektronen bilden sich Plasmaschwingungen mit den positiv geladenen Ionenrümpfen im Zentrum der Schwingung. Dies entspricht der klassischen Vorstellung. Analog zu den Gitterschwingungen können die kollektiv angeregten Elektronenschwingungen ebenfalls als Quasiteilchen betrachtet werden, man nennt sie Plasmon. Für die Arbeit sind die LSP von Bedeutung, welche sich in Nanopartikeln ausbilden. Das sind Partikel, die kleiner als die Wellenlänge von sichtbarem Licht sind. Im Gegensatz zu makroskopischem Metall propagieren sie nicht entlang der Metalloberfläche, sondern verhalten sich vielmehr wie ein zeitlich ändernden, elektrischen Dipol. Von Licht angeregte Plasmonen werden als Plasmon-Polariton bezeichnet.

LSP kann man wie jeder Oszillation eine Eigenfrequenz zuordnen. Die Absorption und Reemission elektromagnetischer Strahlung des plasmonischen Dipols sorgt



Abbildung 2.1: Anregung der Metallnanopartikel im Glas des Lycurgus-Bechers. Die Abbildung verdeutlicht den Unterschied zwischen Absorptions- und Streuspektrum. a) Die Lichtquelle befindet sich in dem Lycurgus-Becher, wodurch er rötlich erscheint. b) Die Lichtquelle befindet sich seitlich des Bechers, wodurch er grünlich erscheint.

dafür, dass das charakteristische Spektrum des Nanopartikels deutlich vom makroskopischem Festkörper abweichen kann. Für Goldnanopartikel befindet sich die Resonanzfrequenz mitunter im sichtbaren Bereich, wodurch es zu starken Absorptionsund Streueffekten kommt und sich die wahrgenommene Farbe von Gold ändert. Prominentestes Beispiel mag wohl der römische Lycurgus-Becher [1] sein, wo dem Glas Metallnanopartikel, unter anderem auch Goldnanopartikel, beigemengt wurden. Dadurch erscheint der Lycurgus-Becher rötlich, wenn die Lichtquelle sich innerhalb oder direkt hinter dem Becher befindet (transmittiertes Licht) und grünlich, wenn die Lichtquelle seitlich darauf scheint (gestreutes Licht)(Abbildung 2.1).

Demnach nimmt der Einfluss des LSP auf das Spektrum mit kleiner werdender Größe des Objektes zu. Andere Faktoren wie das umgebende Medium sowie die Form der Nanopartikel spielen ebenfalls eine wesentliche Rolle. Führt das lokalisierte Oberflächenplasmon angeregte Dipolschwingungen aus, entsteht ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld. Der Bereich, indem das elektrische Feld des Dipols sich noch deutlich von dem der einfallenden elektromagnetischen Welle unterscheidet und einen signifikanten Einfluss auf die Umgebung ausübt, wird Modenvolumen genannt [12]. Umliegendes Material wie beispielsweise das Glas des Lycurgus-Bechers erfährt eine dielektrische Polarisation, wodurch die Elektronen der Atome im Dielektrikum sich ausrichten (Abbildung 2.2). Durch die Coulomb-Anziehung kommt es zu einer Hemmung der Eigenfrequenz des LSP, was im Absorptions- und Streuspektrum in eine Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Energien resultiert.



Abbildung 2.2: Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen durch Licht. Das umgebende Medium erfährt innerhalb des Modenvolumen des LSP eine dielektrische Polarisation. Abbildung angelehnt an [7].

Um die oben ausgezeichneten Eigenschaften und Abhängigkeiten der Plasmonen quantitativ zu erfassen, wird nachfolgend die Mie-Theorie vorgestellt. Gustav Mie ist es Anfang des 20. Jahrhunderts gelungen, den Wirkungsquerschnitt sphärischer, auch nichtmetallischer Nanopartikel, herzuleiten [9]. Dies wurde bewerkstelligt durch die Anwendung der Maxwell-Gleichungen, indem Mie eine Reihenentwicklung sphärischer, harmonischer Wellengleichungen aufgestellt hat [13]. Die Lösung der Wellengleichungen bezieht je nach Größe der Partikel Moden niedriger Ordnung (l = 1, Dipol) bis über Moden höherer Ordnung wie Quadropole (l = 2) oder sogar Multipole ein. Allgemein lautet der Streuquerschnitt σ_S und Extinktionsquerschnitt σ_E sphärischer Nanopartikel mit Radius a [13]

$$\sigma_S = \frac{2\pi a^2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)\{|s_l^2| + |t_l^2|\}$$
(2.1)

$$\sigma_E = \frac{2\pi a^2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}\left[s_l + t_l\right], \qquad (2.2)$$

wobei $x = k_0 n_m$ die Wellenzahl k_0 des einfallenden Lichts multipliziert mit dem Brechungsindex n_m des umgebenden Mediums und s_l, t_l Koeffiezienten der Riccatri-Bessel-Funktion ist [13]:

$$s_{l} = \frac{m\psi_{l}(mx)\psi_{l}'(x) - \psi_{l}(x)\psi_{l}'(mx)}{m\psi_{l}(mx)\xi_{l}'(x) - \xi_{l}(x)\psi_{l}'(mx)}$$
(2.3)

$$t_{l} = \frac{\psi_{l}(mx)\psi_{l}'(x) - m\psi_{l}(x)\psi_{l}'(mx)}{\psi_{l}(mx)\xi_{l}'(x) - m\xi_{l}(x)\psi_{l}'(mx)}.$$
(2.4)

Die Ausdrücke $\psi_l(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(x)$ und $\xi_l(x) = \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[J_{l+\frac{1}{2}}(x) + iY_{l+\frac{1}{2}}\right]$ stellen mit J_l, Y_l jeweils eine Kombination der ersten und zweiten Besselfunktion dar und $m = \frac{n_p}{n_m}$ ist das Verhältnis von Brechungsindex n_p des Nanopartikels zu dem des Mediums. Für detailliertere Informationen zur allgemeinen Darstellung empfiehlt sich die Literatur von Kreibig und Vollmer [14].

Nanopartikel mit einer Ausdehnung in der Größenordnung von 70 nm sind deutlich kleiner als die Wellenlänge von Licht. Somit kann wie eingangs beschrieben eine Dipolnäherung vorgenommen werden, wodurch nur noch die erste Mode der Wellengleichung relevant bzw. dominant ist [13]. Alternativ kann ein eleganterer und physikalisch verständlicherer Ansatz zur Herleitung der optischen Eigenschaften sphärischer Nanopartikel gegeben werden, indem die Abstrahlcharakteristik eines Dipols zu Rate gezogen wird [15]. Dazu wird nachfolgend das elektrische Potential sphärischer Nanopartikel in einem elektrostatischen, konstanten Feld bestimmt. Darüber gelangt man zur Polarisierbarkeit, die im Wesentlichen alle notwendigen Informationen über die Position resonanter Stellen im Spektrum enthält. Möchte man anschließend daraus den Streu- und Wirkungsquerschnitt bestimmen, dann wechselt man von dem elektrostatischen Zustand in den elektrodynamischen.

Die elektrische Feldstärke \vec{E} kann über die Gradientendarstellung $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$ des Potentials Φ gelöst werden, indem nach Maxwell die Poisson-Gleichung angewendet wird mit

$$\Delta \Phi = \frac{\rho}{\epsilon_0},\tag{2.5}$$

wobei ρ die Ladungsdichte und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante darstellt. Für elektrisch neutrale Nanopartikel vereinfacht sich die Poisson-Gleichung zu

$$\Delta \Phi = 0, \tag{2.6}$$

welche auch als Laplace-Gleichung bezeichnet wird.

Für die Bestimmung des elektrischen Potentials sphärischer Nanopartikel bietet sich aufgrund hoher Symmetrien die Kugelkoordinatendarstellung an. Nach Transformation des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten ergibt sich folgende LaplaceGleichung:

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Phi(r, \theta, \varphi) = 0.$$
(2.7)

Dabei stellt die Größe r den Abstand zum Koordinatenursprung, θ den Polarwinkel und φ den Azimutwinkel dar. Für die Bestimmung des Potentials wird das Partikel in den Koordinatenursprung platziert und der Feldstärkevektor entlang der positiven z-Achse ausgerichtet, also $\vec{E} = E_0 \hat{z}$. Dadurch entfällt aus Gleichung 2.7 der Term zum Azimutwinkel, wodurch das Potential nur noch eine Funktion vom Abstand und Polarwinkel ist. Nach Jackson und Maier [16, 17] stellt die Reihe

$$\Phi = \sum_{k=0}^{\infty} \left[A_k r^k + B_k r^{-(k+1)} \right] P_k(\cos \theta)$$
(2.8)

eine mögliche Lösung dar, wobei P_k das Legendre-Polynom k-ter Ordnung ist. Für die Bestimmung der Koeffizienten A_k und B_k bietet es sich an, ein Potential Φ_I innerhalb und Φ_O außerhalb des Nanopartikels zu betrachten [18]:

$$\Phi = \begin{cases} \sum_{k=0}^{\infty} \left[A_k r^k + B_k r^{-(k+1)} \right] P_k(\cos \theta) =: \Phi_I, & r \le a \\ \sum_{k=0}^{\infty} \left[C_k r^k + D_k r^{-(k+1)} \right] P_k(\cos \theta) =: \Phi_O, & r > a \end{cases}$$
(2.9)

Damit ist es einfacher, die Randebdingungen des Systems abzubilden, um letztlich die Koeffizienten zu bestimmen. Da es zu den vier Koeffizienten insgesamt vier Randbedingungen gibt, kann das Gleichungssystem gelöst werden und lauten wie folgt [16, 17]:

1. $r \to 0 \Rightarrow \Phi_I(r, \theta) < \infty$ 2. $r \to \infty \Rightarrow \Phi_0 = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$ 3. $\frac{\partial}{\partial \theta} \Phi_I(r=a) = \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi_O(r=a)$ 4. $\epsilon_p \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi_I(r=a) = \epsilon_m \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi_O(r=a)$

Während die erste Bedingung ein endliches Potential im Koordinatenursprung bzw. im Zentrum des Partikels fordert, beschreibt die zweite Bedingung für den Unendlichkeitsfall ein Angleichen des elektrischen Potentials bzw. der elektrischen Feldstärke an das umliegende elektrische Feld. Die letzten beiden Bedingungen beziehen sich auf den Übergang des inneren Potentials, wobei die Tangential-Komponente des elektrischen Felds kontinuierlich vom inneren zum äußeren Potentials übergeht. Die vierte Bedingung berücksichtigt die unterschiedlichen Permittivitäten ϵ_p des Partikels und der Umgebung ϵ_m . Aus der ersten Bedingung ergibt sich $B_k = 0$, da sonst für $r \to 0 \Rightarrow r^{-(k+1)} \to \infty \Rightarrow \Phi_I = \infty$ sein würde, was die erste Bedingung verletzt. Bei Blick auf die zweite Bedingung erkennt man, dass in Φ_O der Term mit dem Koeffizienten D_k für $r \to \infty$ null wird, sodass die Lösung nur noch für

$$\sum_{k=0}^{\infty} C_k r^k P_k(\cos\theta) = -E_0 r \cos\theta \qquad (2.10)$$

bestimmt werden muss. Das erste Legendre-Polynom ist definiert als $P_1(x) = x, x \in \mathbb{R}$. D.h. mit k = 1 und Einsetzen von $x = \cos \theta$ ergibt sich bereits die Identität der beiden Seiten, wenn $C_1 = -E_0$ und $C_k = 0$ für $k \neq 1$ ist. Die Koeffizienten A_k und D_k ergeben sich, wenn man das innere und äußere Potential in die dritte und vierte Bedingung einsetzt. Das Ergebnis lautet [16, 17]

$$A_1 = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 \tag{2.11}$$

$$D_1 = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} a^3 E_0, \qquad (2.12)$$

wobei $A_k = D_k = 0$ für alle $k \neq 1$ gilt. Damit sind alle Koeffizienten zur Ermittlung des inneren und äußeren Potentials gefunden worden. Die Gleichungen lauten

$$\Phi_I(r,\theta) = -\frac{3\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon_p} E_0 r \cos\theta, \quad r \le a$$
(2.13)

$$\Phi_O(r,\theta) = -E_0 r \cos\theta + \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos\theta}{r^2}, \quad r > a.$$
(2.14)

Während das innere Potential bis auf einen Vorfaktor dem Potential Φ_0 des elektrischen Felds ohne Partikel gleicht, kann das äußere Potential beschrieben werden als Summe aus Φ_0 und dem Potential eines elektrischen Dipols \vec{p} mit [19]

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \vec{E_0}.$$
(2.15)

Mit Identifizierung der gemeinsamen Terme von Gleichung 2.14 und 2.15 ergibt sich der Ausdruck

$$\Phi_O = -E_0 r \cos \theta + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{\vec{p}\cdot\vec{E}}{r^3}.$$
(2.16)

Mit Gradientenbildung der Potentiale ergibt sich letztlich das elektrische Feld in-

nerhalb und außerhalb des Partikels:

$$\vec{E}_I = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \vec{E}_0, \quad r \le a,$$
(2.17)

$$\vec{E}_{O} = \vec{E}_{0} + \frac{1}{4\pi\epsilon_{0}\epsilon_{m}} \frac{3\hat{r}\left(\hat{r}\cdot\vec{p}\right) - \vec{p}}{r^{3}}, \quad r > a.$$
(2.18)

Dabei ist in Gleichung (2.18) ersichtlich, dass über den zusätzlichen Summanden das äußere elektrische Feld eine Verstärkung gegenüber E_0 erfährt, der durch den elektrischen Dipol des Partikels verursacht wird. Die Feldverstärkung kann dabei je nach Konfiguration über 1000 liegen, wodurch Plasmonen unter anderem in der Raman-Spektroskopie Anwendung finden [8].

Dass der elektrische Dipol maßgeblich für die optischen Eigenschaften des abgebildeten Systems verantwortlich ist, kann über die Polarisierbarkeit gezeigt werden. Die Polarisierbarkeit α ist definiert als Maß für die Auslenkung bzw. Verschiebbarkeit der Elektronen zu den Ionenrümpfen des Partikels. Sie kann über das Dipolmoment ausgedrückt werden mit $\vec{p} = \epsilon_m \alpha \vec{E_0}$. Einsetzen des Ausdrucks in Gleichung 2.15 führt zu

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}.$$
(2.19)

Wie hier ersichtlich, ist die Polarisierbarkeit unabhängig vom äußeren elektrischen Feld und wird lediglich vom Material und Größe des Partikels sowie von der Permittivität der Umgebung beeinflusst. Der Zusammenhang wird auch Clausius-Mossotti-Relation bezeichnet. Sie erreicht ihr Maximum, wenn $|\epsilon_p + 2\epsilon_m|$ minimal ist und kann als Resonanzstelle des Plasmons identifiziert werden. Bei vernachlässigendem Imaginärteil Im (ϵ_p) kann die Resonanzbedingung formuliert werden als

$$\operatorname{Re}\left(\epsilon_{p}\right) = -2\epsilon_{m}.\tag{2.20}$$

Dies ist auch als Fröhlich-Bedingung bekannt [15]. Sie zeigt insbesondere die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz des Plasmons von der Umgebung. Je größer ϵ_m ist, desto kleiner muss ϵ_p sein, damit die Resonanzbedingung erfüllt ist. Für Gold ist der Realteil der dielektrischen Funktion im Intervall [1, 8 eV; 2, 7 eV] negativ und monoton steigend (Abbildung 2.3). Das bedeutet, dass bei Zunahme der Permittivität des Dielektrikums die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Plasmons zu niedrigeren Energien erfolgt.



Abbildung 2.3: Dielektrische Funktion von Gold nach Olmon im sichtbaren Bereich [20]. Die blaue Kurve zeigt den Realteil $\operatorname{Re}(\epsilon)$, die orange Kurve den Imaginärteil $\operatorname{Im}(\epsilon)$.

Die bisherigen Überlegungen haben sich auf ein elektrostatisches Feld bezogen, wodurch relevante Erkenntnisse wie die Polarisierbarkeit sphärischer Partikel gewonnen werden konnten und Aussagen über potentielle resonante Stellen des LSP abgeleitet werden konnten. Ist das außenstehende elektrische Feld kein statisches, sondern alternierend, dann verhält sich das Partikel wie ein abstrahlender Dipol. Nachfolgend werden die optischen Eigenschaften sphärischer Nanopartikel anhand des Streu- und Absorptionsquerschnitts hergeleitet.

Zunächst wird der Streuquerschnitt vorgestellt. Unter Streuung in der Optik versteht man die Richtungsablenkung von Photonen bzw. elektromagnetischer Strahlung von ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung, wobei je nach Art der Streuung eine Veränderung der Photonenergie auftreten kann. Der Streuquerschnitt kann dabei als Maß für die Ausprägung der Streuung an dem Objekt angesehen werden. Je größer dabei der Streuquerschnitt ist, desto öfter wird ein Photon abgelenkt. Der Streuquerschnitt lässt sich über das Verhältnis der abgestrahlten Leistung des Dipols zur Energiedichte der einfallenden elektromagnetischen Welle bestimmen [15]. Dafür wird eine linear polarisierte, monochromatische Welle angenommen. Die abgestrahlte Leistung des Dipols kann über den Pointing-Vektor \vec{S} bestimmt werden. Dieser ist definiert als Kreuzprodukt des elektrischen Feldstärkevektors \vec{E} mit dem magnetischen Feldstärkevektor \vec{H} , also $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$. Nach [16] sind für punktförmige

Dipole die Feldstärkevektoren wie folgt beschrieben:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left[k^2 (\vec{n} \times \vec{p}) \times \vec{n} \frac{e^{ikr}}{r} + \left[3\vec{n} \left(\vec{n} \cdot \vec{p} \right) - \vec{p} \right] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right]$$
(2.21)

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p} \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right).$$
(2.22)

Der Betrag des Poynting-Vektors gibt die mittlere Leistung pro Fläche an. Um also die abgestrahlte Leistung P des Dipols zu bestimmen, muss über alle Raumwinkel integriert werden. Das Ergebnis lautet [16]

$$P = \frac{\omega^4}{12\pi\epsilon_0\epsilon_m} |\vec{p}|^2.$$
(2.23)

Die Intensität einer ebenen, elektromagnetischen Welle ist gegeben durch $I = \frac{1}{2}c\epsilon_0\epsilon_m E_0^2$. Bildet man nun das Verhältnis der Leistung des Dipols zur Intensität der einfallenden elektromagnetischen Welle, dann ergibt sich

$$\sigma_S = \frac{P}{I} = \frac{k^4 |\vec{p}|^2}{6\pi \epsilon_0^2 \epsilon_{Med} E_0^2}.$$
 (2.24)

Uber das Dipolmoment kann wieder der Ausdruck der Polarsierbarkeit eingesetzt werden, wodurch der Streuquerschnitt feldunabhängig wird:

$$\sigma_S = \frac{k^4 |\alpha|^2}{6\pi\epsilon_0^2} \stackrel{(2.19)}{=} \frac{8}{3}\pi k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon_{Par} - \epsilon_{Med}}{\epsilon_{Par} + 2\epsilon_{Med}} \right|^2 \tag{2.25}$$

Ahnlich zum Streuquerschnitt kann auch der Absorptionsquerschnitt des Partikels bestimmt werden. Unter Absorption versteht man die Intensitätsminderung der transmittierenden elektromagnetischen Welle bei Durchdringung eines Objekts. Der Absorptionsquerschnitt gibt analog zum Streuquerschnitt das Maß der Ausprägung für die Absorption an. Dies ist definiert als Verhältnis der Verlustleistung P_V des elektrischen Dipols zur Intensität der einfallenden Welle. Nach dem Poyting-Theorem ist [16]

$$P_V = \frac{kc}{2n} \cdot \operatorname{Im}\left(\vec{p} \cdot \vec{E_0^*}\right), \qquad (2.26)$$

wobei E_0^* die komplex-konjugierte Amplitude des elektrischen Felds darstellt. Wieder über die Definition der Polarisierbarkeit gehend, ergibt sich

$$P_V = \frac{kc}{2n} \epsilon_m E_0^2 \cdot \operatorname{Im}\left(\alpha\right) = \frac{kc}{2n} \epsilon_m E_0^2 \cdot \operatorname{Im}\left(4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}\right).$$
(2.27)

Zu erkennen ist hierbei, dass nur bei Vorhandensein komplexer Permittivitäten es eine Verlustleistung bzw. Absorptionsquerschnitt geben kann, was für Gold nach Abbildung 2.3 offensichtlich der Fall ist. Somit ergibt sich für den Absorptionsquerschnitt der Ausdruck

$$\sigma_{Abs} = \frac{P_V}{I} = \frac{\frac{kc}{2n}\epsilon_m E_0^2 \cdot \operatorname{Im}\left(4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}\right)}{\frac{1}{2}c\epsilon_0\epsilon_m E_0^2} = 4\pi k a^3 \cdot \operatorname{Im}\left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}\right).$$
(2.28)

Bei Betrachtung von Gleichung (2.25) und (2.28) fällt auf, dass Absorption und Streuung kugelförmiger Partikel unterschiedliche Größenabhängigkeiten der Partikel aufweisen. Da $\sigma_S \propto a^6$ und $\sigma_A \propto a^3$, dominiert bei kleinen Partikeln in der Extinktion die Absorption, bei großen Partikeln die Streuung. Diese Eigenschaft begründet unter anderem die Farbgebung von Goldteilchen unterschiedlicher Größe. Kleine Partikel absorbieren stärker als sie streuen. Im Falle von Gold absorbieren kleine Goldpartikel Blau- und Grünanteile und lassen es rötlich erscheinen. Große Goldpartikel hingegen streuen stärker als sie absorbieren. Da vor allem der Grünanteil gestreut wird, erscheint das Goldpartikel grünlich [19]. Die Manipulation des Lichts mittels Goldnanopartikel wurde bspw. bei Kirchenfenstern eingesetzt, um unterschiedliche Farbeffekte zu erzeugen.

Gleichung (2.19) beschreibt ganz allgemein die Polarisierbarkeit von kugelförmigen Partikeln. Die Form der Nanopartikel beeinflusst maßgeblich die optischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu sphärischen Nanopartikeln bilden sphäroidische Nanopartikel zwei verschiedene LSP aus: longitudinale und transverale. Longitudinale LSP sind Schwingungen des Elektronengases entlang der Längsachse der Nanopartikel, transversale oszillieren orthogonal dazu. Die Ausprägung der LSP hängt vom Seitenverhältnis $AR = \frac{A}{B}$ des Nanopartikels ab mit A als Länge und B = C als Breite bzw. Höhe des Nanopartikels [11, 21]. Quantitativ äußert sich die Formveränderung durch Hinzufügen eines Korrekturterms u_i in Gleichung (2.19), sodass [11, 21]

$$\alpha_i \propto \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + u_i \epsilon_m}.$$
(2.29)

wobei $u_i = \frac{(1-P_i)}{P_i}$. Die Korrekturfaktoren der longitudinalen und transversalen LSP sind wiederum über die Depolarisationfaktoren P_i mit $i \in \{A, B, C\}$ verknüpft [13]:

$$P_{A} = \frac{1 - e^{2}}{e^{2}} \left(\frac{1}{2e} \cdot \ln\left(\frac{1 + e}{1e}\right) - 1 \right)$$
(2.30)

$$P_{B/C} = \frac{1 - P_A}{2},\tag{2.31}$$



Abbildung 2.4: Streu- und Absorptionsquerschnitt sphäroidischer Goldnanopartikel in Abhängigkeit des Seitenverhältnisses der GNR. Die Plots haben ein festes Dielektrikum mit $\epsilon_m = 2, 25$. Zu erkennen ist eine Rotverschiebung der Maxima mit zunehmendem Seitenverhältnis.

wobei $e = \sqrt{1 - AR^2}$ die Exzentrizität der Ellipse darstellt. Der Streu- und Absorptionsquerschnitt ellipsoidischer Goldnanopartikel ergibt sich aus der Mie-Gans-Theorie, wo analog zur Herleitung des Streu- und Absorptionsquerschnitt die Maxwellgleichungen auf ellipsoidische Partikel angewendet wird. Einsetzen der Polaristionsfaktoren in Gleichung (2.25) und (2.28) ergibt [13]:

$$\sigma_S = \frac{8\pi^3 V^2}{9\lambda^4} \epsilon_m^2 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{P_j^2} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}{\left(\epsilon_1 + \frac{(1 - P_j)\epsilon_m}{P_j}\right)^2 + \epsilon_2^2}$$
(2.32)

$$\sigma_A = \frac{2\pi V}{3\lambda} \epsilon_m^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{P_j^2} \frac{\epsilon_2}{\left(\epsilon_1 + \frac{(1-P_j)\epsilon_m}{P_j}\right)^2 + \epsilon_2^2}.$$
 (2.33)

Dabei ist ϵ_1, ϵ_2 mit $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ jeweils der Real- und Imaginärteil der Permittivität des GNR, V stellt das Volumen des GNR dar. Abbildung 2.4 illustriert den Streuund Absorptionsquerschnitt für sphäroidische Nanopartikel mit unterschiedlichem Seitenverhältnis. Zu erkennen ist mit Zunahme des Seitenverhältnisses ein schmaler werdendes, rotverschobenes Maximum, welches bei Vergleich mit den Polarisationfaktoren dem longitudinalen LSP des Sphäroids zuzuordnen ist. Der transversale Anteil befindet sich bei höheren Energien und erfährt mit zunehmendem Seitenverhältnis eine geringere Verschiebung als der longitudinale. Für diese Arbeit wurden stäbchenförmige Goldnanopartikel, sogenannte Goldnanorods (GNR), verwendet. Diese ähneln stark in ihrer Form sphäroidischen Nanopartikeln, sodass, mit Berücksichtigung des größeren Partikelvolumens der GNR, die Theorie sphäroidischer Goldnanopartikel angewendet werden kann.

2.2 J-Aggregate

J-Aggregate sind selbstorganisierte Molekülgruppen, deren Monomere via Van-der-Waals-Kräfte zu verschiedenen Formen angeordnet sein können. Das Besondere an J-Aggregaten ist - im Gegensatz zu den einzelnen Monomeren - die Herausbildung rotverschobener, scharfer Fluoreszenzmaxima [15]. Die Ursache dieses Phänomens liegt darin, dass die Anregungszustände der Monomere Dipol-Dipol-Interaktionen untereinander ausüben. Bei Anregung mit Licht wird ein Elektron vom höchsten besetzten Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) angehoben. Das Elektron hinterlässt an seiner ursprünglichen Stelle ein Elektronenloch. Das entstandene Elektronen-Loch-Paar nennt man (Frenkel-)Exziton [22]. Das Exziton entspricht dem niedrigsten angeregten Zustand des Moleküls und ist über das gesamte J-Aggregat delokalisiert. Dadurch sind Exzitonen in der Lage, Energie zu übertragen.

Für diese Arbeit wurde der Farbstoff TDBC verwendet. TDBC ist von seiner chemischen Struktur wie ein zweidimensionales ebenes Molekül aufgebaut, dessen J-Aggregat wie Teil eines Mauerwerks gestapelt ist [23] (Abb. 2.5. Um die Energieniveaus der Monomere in einem J-Aggregat zu verstehen, kann man sich die J-Aggregate als lineare Kette von Dipolen vorstellen. Jeder Dipol besitzt ein elektrisches Feld, welches die benachbarten Dipole unmittelbar beeinflusst. Je nachdem, wie die Dipole ausgerichtet sind und wie groß deren Polarisierung ist, muss ein elektrisches Feld wie das einer elektromagnetischen Welle unterschiedlich viel Energie aufwenden, um ein Dipol in einen höheren Energiezustand zu bringen. Dabei können für das niedrigste Energieniveau gleich zwei Fälle auftreten: Entweder sind alle Dipole orthogonal zur Längsachse der Dipolkette ausgerichtet (transversaler Fall) oder längs dazu (longitudinaler Fall)(Abb. 2.5 links). Die energieärmste (und die damit für das System energetisch günstigste) Situation tritt bei transversal orientierten Dipolen genau dann ein, wenn die Dipole antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Für den Fall der longitudinalen Orientierung ist der energetisch günstigste Fall genau andersherum, d.h. die Dipole sind parallel ausgerichtet.

Im Falle der J-Aggregate liegen longitudinale Dipolketten vor. Da nur im niedrigsten angeregten Zustand ein Frenkel-Exziton entstehen kann, müssen alle Dipole parallel (und nicht antiparallel) ausgerichtet sein. Da im energetisch günstigen Zustand die Polarisierbarkeit der Dipole geringer ist als bei einem einzelnen Monomer, so reicht die Einwirkung langwelliger elektromagnetischer Stahlung bereits aus, um ein Frenkelexziton zu bilden. Dies führt zu einem scharfen Fluoreszenzpeak, der im Vergleich



Abbildung 2.5: a) Transversale (longitudinale) Dipolorientierung von H-(J-)Aggregaten. Sind alle Dipole parallel ausgerichtet, ist der höchste (niedrigste) Energiezustand erreicht. b) Zu einem J-Aggregat formierte TDBC im angeregten Zustand. Durch die spezielle Mauerwerkanordnung der Monomere ergibt sich eine longitudinale Dipolkette entlang der Längsachse, weshalb die Anregungsenergie der J-Aggregate kleiner ist als die der Monomere. Abbildung angelehnt an [7].



Abbildung 2.6: Extinktionsspektrum von TDBC.

zum Monomer stark rotverschoben ist (TDBC von ~ 520 nm auf 589 nm, Abbildung $2.6)^1$.

¹Monomere transversaler Dipolanordnung nennt man H-Aggregate. Diese haben bei Anregung ein höheres Energieniveau als ihre Monomere, wodurch H-Aggregate stark blauverschobene Fluoreszenzmaxima besitzen.

2.3 Plasmon-Exziton-Kopplung

Verbindet man die GNR mit den TDBC in Form eines Kern-Hülle-Systems, sodass die Exzitonen des TDBC sich innerhalb des Modenvolumens vom Plasmon der GNR befinden, dann tritt eine Kopplung zwischen den Quasiteilchen ein. Das Ergebnis der Kopplung spiegelt sich im Spektrum wieder, wenn Licht im gleichen Spektralbereich auf die TDBC ummantelten GNR trifft (Abbildung 2.7): anstelle einer Superposition der einzelnen Spektren ist eine Aufspaltung an der Resonanzstelle zu erkennen, sodass zwei neue Resonanzen sich ausbilden. Die Abstand der neuen Resonanzfrequenzen zu den ursprünglichen ist dabei umso größer, je näher die Resonanzen der einzelnen Komponenten beieinander liegen. Die Kopplung von Plasmon und Exziton kann dabei als ein neues Quasiteilchen aufgefasst werden: das Plexziton. Dieser Abschnitt stellt eine Herleitung für die aufgespaltenen Resonanzen zur Verfügung, indem das klassische Modell eines gekoppelten Oszillators vorgestellt wird. Im Anschluss daran wird für die Arbeit relevante Frage geklärt, ab wann ein System stark gekoppelt ist, also ab wann der Energietransfer zwischen Plasmon und Exziton größer ist als nach außen zu anderen Systemen.



Für das Modell des gekoppelten Oszillators werden zwei horizontal gelagerte mechanische Federschwinger mit den Federkonstanten k_1, k_2 und den Massen m_1, m_2 verwendet, wobei der eine Federschwinger das Plasmon, der andere das Exziton darstellt (Abbildung 2.8). Die Kopplung kann sich über eine dritte Feder k_{12} gedacht werden, welche die Massestücke miteinander verbindet. Die Bewegung der Federschwinger wird als eindimensional und reibungsfrei angenommen. Um die Resonanzfrequenzen des gekoppelten Systems in Abhängigkeit der Resonanzen der entkoppelten Kompo-



Abbildung 2.8: Plasmon-Exziton-Kopplung im gekoppelten Oszillatormodell. Dargestellt sind zwei horizontal gelagerte mechanische Federschwinger mit den Massen m_1, m_2 und Federkonstanten k_1, k_2 , welche über eine Feder mit Federkonstante k_12 verbunden sind. Die einzelnen Federschwinger entsprechen dem Plasmon bzw. Exziton. Das System wird als reibungsfrei angenommen und oszilliert in einer Dimension. Abbildung angelehnt an [7].

nenten zu untersuchen, wird die Bewegungsgleichung des Systems betrachtet. Diese kann über den Kraftansatz hergeleitet werden. Dazu werden die Kräfte an den einzelnen Massen der Federschwinger identifiziert und die Superposition der Kräfte mit dem zweiten Newtonschen Axiom gleichgesetzt. Als Ergebnis ergibt sich ein lineares, homogenes Differentialgleichungssystem zweiter Ordnung:

$$m_1 \ddot{x_1} + k_1 x_1 + k_{12} (x_1 - x_2) = 0 \tag{2.34}$$

$$m_2 \ddot{x_2} + k_2 x_2 + k_{12} (x_2 - x_1) = 0. (2.35)$$

Zu erkennen ist ein Differentialgleichungssystem, dessen Gleichungen über die ausgeübte Kraft der dritten Feder bzw. Positionen der Massenstücke miteinander verknüpft sind. Differentialgleichungen solcher Art können über den Exponentialansatz entkoppelt und gelöst werden:

$$x_1(t) = A_1 e^{i\omega t}, (2.36)$$

$$x_2(t) = A_2 e^{i\omega t}.$$
 (2.37)

Die Gleichungen beschreiben eine Kreisbewegung in der komplexen Ebene mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω . Einsetzen in (2.34), (2.35) liefert

$$(k_1 + k_{12} - m_1 \omega^2) A_1 - k_{12} A_2 = 0$$
(2.38)

$$-k_{12}A_1 + \left(k_2 + k_{12} - m_2\omega^2\right)A_2 = 0.$$
(2.39)

Zu erkennen ist ein homogenes lineares Gleichungssystem mit den Unbekannten A_1, A_2 , das in Matrixdarstellung gebracht werden kann:

$$\begin{pmatrix} k_1 + k_{12} - m_1 \omega^2 & -k_{12} \\ -k_{12} & k_2 + k_{12} - m_2 \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \vec{0}.$$
 (2.40)

Mit der Matrix- bzw. Produktdarstellung ist es möglich, systematisch die Lösungen des Gleichungssystems zu ermitteln. Für die nichttriviale Lösung wird der erste Faktor der Gleichung betrachtet. Zu Ermittlung von ω wird die Determinante gebildet:

$$\begin{vmatrix} k_1 + k_{12} - m_1 \omega^2 & -k_{12} \\ -k_{12} & k_2 + k_{12} - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$
 (2.41)

Einsetzen der Definition der Kreisfrequenz eines mechanischen Federschwingers $\omega_i = \sqrt{\frac{k_i + k_{12}}{m_i}}$ (wobei $k_{12} = 0$ die Eigenfrequenz eines entkoppelten, freien Federschwingers entspricht) und $\frac{k_{12}}{m_i} = 2\omega_i g$, $i \in \{1, 2\}$ zur Einführung der Größe g als Kopplungskonstante [18], führt zu einer vereinfachten Darstellung von Gleichung (2.41):

$$\begin{vmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 & 2\omega_1 g \\ 2\omega_2 & \omega_2^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$
 (2.42)

Die in dieser Arbeit verwendeten Komponenten von GNR und TDBC wurden so abgestimmt, dass ihrer Resonanzen annähernd gleich sind, um so größtmögliche eine Aufspaltung der Resonanzen zu erhalten. Demzufolge können die Näherungen $\omega \approx \omega_1 \approx \omega_2$ und $\omega_i^2 - \omega^2 \approx 2\omega_i(\omega_i - \omega), i \in \{1, 2\}$ angewandt werden [18]. Einsetzen der Näherungen in (2.42) ergibt

$$\begin{vmatrix} 2\omega(\omega_1 - \omega) & 2\omega g\\ 2\omega & 2\omega(\omega_2 - \omega) \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow 2\omega \begin{vmatrix} \omega_1 - \omega & g\\ g & \omega_2 - \omega \end{vmatrix} = 0$$
(2.43)

und damit

$$\begin{vmatrix} \omega_1 - \omega & g \\ g & \omega_2 - \omega \end{vmatrix} = 0 \tag{2.44}$$

Über die Regel von Sarrus kann die Determinante bestimmt werden. Es ergibt sich eine quadratische Gleichung mit der Unbekannten ω , welche über die p-q-Formel bestimmt werden kann. Die Lösung sind die neuen Resonanzfrequenzen des aufgespaltenen Systems

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\omega_1 + \omega_2 \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\omega_1 - \omega_2 \right)^2 + g^2}.$$
 (2.45)

Die neuen Eigenfrequenzen ω_{\pm} kann man sich dabei wie folgt vorstellen: Bei Anregung der ω_{-} -Mode bewegen sich die Federschwinger so, dass beide Massenstücke in Phase sind. Die Feder zwischen beiden Massestücke ist dabei gänzlich entspannt bzw. weder gestaucht, noch gestreckt. Bei Anregung der der ω_{+} -Mode hingegen bewegen



Abbildung 2.9: Anregung der Schwingungsmoden im gekoppelten Oszillator. a) Anregung der energetisch niedrigen Schwingungsmode zeigt eine gleichphasige Bewegung der Massestücke, wodurch die Feder zwischen den Massestücken nicht ausgelenkt wird. b) Anregung der energetisch höheren Schwingungsmode führt zu einer gegenphasigen Bewegung der Massestücke, wodurch die Feder zwischen den Massestücken maximal ausgelenkt wird. Abbildung angelehnt an [7].

sich die Massestücke gegenphasig, wobei die Feder zwischen den Massestücken maximal gestaucht und gestreckt wird. Da durch Stauchung und Streckung der Feder in der gegenphasigen Bewegung mehr Energie für die Anregung benötigt wird als bei der gleichphasigen, bildet, rückbezogen auf die Plasmon-Exziton-Kopplung, bei Anregung mit Licht ω_+ das energetisch höhere Plexziton-Polariton (UP-Polariton) und ω_- das energetisch niedrigere Plexziton-Polariton (LP-Polariton) aus. Im Falle eines ungekoppelten Systems (g = 0), bilden sich nach Gleichung (2.45) die ursprünglichen Eigenfrequenzen ω_1, ω_2 der ungekoppelten Federschwinger wieder aus.

Den Zusammenhang zwischen der Aufspaltung $\Delta = \omega_{+} - \omega_{-}$ der neuen Resonanzfrequenzen und den Eigenfrequenzen ω_{1}, ω_{2} der entkoppelten Komponenten kann gut mit Abbildung 2.10 gezeigt werden. Trägt man in ein Diagramm $\frac{\omega}{\omega_{2}}, \omega \in \{\omega_{\pm}, \omega_{1/2}\}$ gegen $\frac{(\omega_{2}-\omega_{1})}{\omega_{2}}$ auf, dann erkennt man an der Stelle $\omega_{1} = \omega_{2}$ eine deutliche Aufspaltung der Frequenzen. Während die Differenz der Resonanzfrequenzen des gekoppelten Systems zu der des entkoppelten Systems an der Stelle ein Maximum annimmt, wird Δ minimal. Dieses Minimum wird als Kopplungsstärke Ω bezeichnet, welches über $\Omega = 2g$ mit der Kopplungskonstante verknüpft ist. Die Kopplungsstärke, auch Rabi-Frequenz genannt, gibt die Rate an, mit der Energie zwischen Plasmon und Exziton ausgetauscht wird. Für $\omega_{1} \ll \omega_{2}$ bzw. $\omega_{2} \ll \omega_{1}$ konvergieren die Resonanzfrequenzen des gekoppelten Systems zu den Eigenfrequenzen der ungekoppelten Komponenten, was in Gleichung (2.45) daran zu erkennen ist, dass die g mit zunehmender Differenz $\omega_{2} - \omega_{1}$ eine stets geringere Gewichtung hat.

Ist die Dämpfung des Systems nicht vernachlässigbar, dann ändert sich Gleichung (2.45) durch Einsetzen der Dämpfungsterme $m_i \gamma_i x_i, i \in \{1, 2\}$ in den Gleichungen



Abbildung 2.10: Resonanzfrequenz des gekoppelten Oszillaotrs (rot-blaue Linie) in Abhängigkeit der Eigenfrequenz des ungekoppelten Oszillators (gestrichelte Linie). Es ist eine deutliche Aufspaltung der Frequenz an der Resonanzstelle $\omega_1 = \omega_2$ zu erkennen. Abbildung aus [7].

(2.34),(2.35) zu [18]

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + i\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{4} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} + i\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{4}\right)^2 + g^2}.$$
 (2.46)

Die Größen γ_1 , γ_2 können dabei mit der spektralen Halbwertsbreite von Plasmon und Exziton identifiziert werden (Vgl. Abschnitt 2.5). Ist die Dämpfung der einzelnen Komponenten in dem gekoppelten System so groß, dass der Kriechfall eintritt, dann ist das System nicht mehr in der Lage, eine vollständige Periode durchzuführen. Das ist also genau dann der Fall, wenn es nachdem Energieübertrag von Plasmon zu Exziton keinen weiteren Energieaustausch mehr gibt. Das System wird dann als schwach gekoppelt bezeichnet [18]. Alle anderen Systeme, deren Dämpfung niedriger ist und in denen der Energieaustausch primär zwischen den Plasmon und Exziton stattfindet, werden als stark gekoppelt bezeichnet. Die Entscheidung, ob ein stark oder schwach gekoppeltes System vorliegt, wird demnach über den Vergleich von der Kopplungskonstanten mit der Dämpfung von Plasmon γ_p und Exziton γ_e geführt. Dabei hat sich in der Literatur primär folgende Definition etabliert [25, 26, 27]:

$$2g > \frac{\gamma_p + \gamma_e}{2} \Leftrightarrow \frac{4g}{\gamma_p + \gamma_e} > 1 \tag{2.47}$$

Demnach muss die Kopplungsstärke des Systems größer sein als der Mittelwert der Dämpfung, um starke Kopplung zu erreichen. Je größer dabei g ist, desto eher

kann dieser Zustand erreicht werden. Da nach Stete et al. $g \propto \sqrt{\frac{A}{V}}$, wobei V das (Moden-)Volumen und A der Oberflächeninhalt des Nanopartikels ist, ist es für kleinere GNR einfacher, in ein stark gekoppeltes Regime einzutreten. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten Plasmon-Exziton-gekoppelter Systeme und Klassifizierung nach starker bzw. schwacher Kopplung ist zentraler Gegenstand dieser Arbeit.

2.4 Photooxidation

Damit die Kopplungsstärke bestimmt und die Plasmon-Exziton-Kopplung entsprechend starker oder schwacher Kopplung klassifiziert werden kann, ist nach Gleichung (2.45) und dem Kriterium (2.47) die Bestimmung der Resonanzfrequenz und Dämpfungskonstante von Plasmon und Exziton unabdingbar. Dazu wird das gängige Verfahren des Ausbleichens verwendet [10, 11, 24, 25], um das TDBC optisch unwirksam zu machen und die Plasmon-Exziton-Kopplung aufzuheben. Dazu wird eine Lichtquelle hoher Intensität eingesetzt. Da die GNR in der Regel weitesgehend vom Ausbleichen unberührt bleiben, ist es möglich, die Spektren der ausgebleichten Partikel erneut aufzunehmen, um dann die Resonanzposition und Dämpfungskonstante des Plasmons zu bestimmen. Dieser Abschnitt möchte nach [10] eine Vorstellung davon geben, welche Vorgänge zum Ausbleichen des TDBC führen. Sie gibt im Anschluss einen Ausblick dafür, wie das Ausbleichen des TDBC verringert und sogar unterdrückt werden kann, da vor allem während Aufnahme Plasmon-Exzitongekoppelter Spektren Ausbleichprozesse unerwünscht sind.

Der Grund für das Ausbleichen liegt in der Photooxidation von TDBC begründet [10]. Unter Photooxidation versteht man einen Oxidationsprozess, der unter dem Einwirken elektromagnetischer Strahlung entsteht. Wird ungekoppeltes TDBC elektromagnetischen Wellen ausgesetzt, dann können Exzitonen angeregt und auf den höheren energetischen Singulet-Zustand S_1 angehoben werden (Abbildung 2.11). Farbstoffe wie die Cyanine können neben der Relaxation in den Grundzustand S_0 in den metastabilen Triplett-Zustand T_1 fallen. Dieser ist im Gegensatz zu S_1 deutlich langlebiger, wodurch eine höhere Wahrscheinlichkeit besteht, dass atmosphärischer Triplett-Sauerstoff ${}^{3}O_{2}$ mit dem Anregungszustand interagiert und ein Ladungsoder Energieaustausch stattfindet. Die daraus entstehenden Reaktionsprodukte sind unter anderem ${}^{1}O_{2}$, $H_{2}O_{2}$, HO oder HO₂, welche allesamt hoch reaktiv sind und damit die chemische Struktur von TDBC in der Art verändern können, dass das TDBC seine optischen Eigenschaften verliert [10].



Abbildung 2.11: Photooxidation des TDBC. a) Dier Lichtquelle bewirkt durch Photooxidation sukzessives Ausbleichen des TDBC, sodass die Plasmon-Exziton-Kopplung aufgelöst wird. b) Energieniveauschemata von TDBC und TDBC ummantelte GNR. Angeregt werden im TDBC die Exzitonen, im TDBC-GNR die Plexzitonen. Die geraden Linien stellen die optischen Übergänge, die gewellten Linien nichtoptische Übergänge dar. Die Photooxidation setzt genau dann ein, wenn die Anregung S_1 bzw. D (über UP) in den Triplettzustand der Exzitonen relaxiert und dadurch mit 3O_2 über Ladungsoder Energieaustausch reagiert. Dadurch entstehen instabile Reaktionsprodukte, welche das TDBC und die Umgebung schädigen. Angelehnt an [10].

Im Falle des Plasmon-Exziton-gekoppelten Systems finden ähnliche Prozesse statt. Dort werden bei Exposition von Licht die Plexzitonen-Polaritonen angeregt bzw. erzeugt. Nach Gleichung (2.45) bilden sich dabei zwei Zustände aus: das UP und LP. Beides sind Singulett-Zustände, welche einen Abstand entsprechend der Rabi-Frequenz Ω besitzen. Neben den beiden Zuständen existiert ein Niveau D angeregter Exzitonen, welche durch strukturelle Unordnungen nicht mit den Plasmonen koppeln, sodass diese extra angeregt werden können [10]. Dies geschieht, indem ein Relaxationsprozess vom UP nach D stattfindet. Dieser Übergang ist im Gegensatz von UP bzw. LP strahlungsfrei und somit im Spektrum nicht zu erkennen. Vom Zustand D ist es wiederum möglich in den Triplett-Zustand T_1 zu relaxieren, wodurch die Triplett-Exzitonen mit dem atmosphärischen Triplett-Sauerstoff reagieren [10]. Demnach entsteht auch bei dem Plasmon-Exziton-gekoppelten System ein Ausbleichen des TDBC, wodurch die Kopplung entsprechend aufgelöst wird.

Munkhbat et al. haben gezeigt, dass Lichtquellen im sichtbaren Bereich bereits ausreichend sind, um die Photooxidation auszulösen [10]. Der Einsatz grüner und roter Laser sowie thermische Lichtquellen wie die Halogenlampe eines Mikroskops sind aufgrund der hohen Intensität sehr effektiv. Problematisch wird es, wenn die Photooxidation unerwünscht ist, bspw. bei der Aufnahme von Spektren TDBC ummantelter GNR. Um den Effekt zu verringern bzw. die Photooxidationsrate zu verringern kann die Intensität der Lichtquelle gemindert werden, indem die Eingangsleistung reduziert sowie Blenden oder Filter zwischen Lichtquelle und Partikel eingesetzt werden. Zengin et al. haben bei der Einzelpartikelspektroskopie von TDBC ummantelten Silbernanpartikel mit Druckpistolen gasförmigen Stickstoff auf die Probe gerichtet [24]. Dadurch konnte die Konzentration von Sauerstoff in der Umgebung der Probe reduziert werden, sodass die Wahrscheinlichkeit der Photooxidation verringert wurde. Da der Zustand D der einzige ist, der T_1 überhaupt besetzen kann, kann Photooxidation sogar komplett verhindert werden, wenn D nicht existiert [10].

2.5 Spektrale Linienbreite

Ziel dieser Arbeit ist die Aufnahme von Einzelpartikelspektren zur Untersuchung Plasmon-Exziton-gekoppelter Systeme mit Beantwortung der Frage nach starker Kopplung. Dafür muss neben der Bestimmung der Resonanzfrequenzen der Plexzitonen auch die Dämpfungskonstante von Plasmon und Exziton ermittelt werden. Dies erfolgt über die Linienbreite der Spektren im ungekoppelten Fall. Der Begriff der natürlichen Linienbreite und die Bestimmung der Dämpfungskonstante wird nachfolgend vorgestellt.

Wie lange die Anregung eines Plasmons, Exzitons o.Ä. andauert kann anhand der Linienbreite der Anregung im Spektrum festgestellt werden. Je schmaler dabei das Frequenzband $\delta\omega$ der Anregung ist, desto größer ist die Lebensdauer τ . Dies kann unmittelbar aus der Energie(E)-Zeit(t)-Unschärfe-Relation $\hbar\delta\omega \cdot \tau \approx \hbar$ mit \hbar als Plancksches Wirkungsquantum abgeleitet werden. Demnach bildet sich eine Intensitätsverteilung $I(\omega)$ um eine zentrale Frequenz ω_0 aus (Abbildung 2.12). Um die Länge des Frequenzbands zu bestimmen wird die (volle) Halbwertsbreite (engl. FWHM: Full Width at Half Maximum) bestimmt. Sie ist definiert als der Frequenzabstand $\delta\omega = |\omega_2 - \omega_1|$, bei der ω_1, ω_2 nur noch die Hälfte der Intensität von der zentralen Frequenz ω_0 besitzt, also $I(\omega_1) = I(\omega_2) = 0, 5 \cdot I(\omega_0)$. Dass die Halbwertsbreite mit der Dämpfungskonstanten bzw. Lebensdauer der Anregung verknüpft ist, wird nachfolgend anhand eines mechanischen Oszillators demonstriert. Dazu denkt man sich wie in Abschnitt 2.3 die Anregung als Schwingung einer mechanischen Feder mit einem Massestück der Masse m und der Federkonstanten k. Die Energieabstrahlung der Anregung durch entsprechende Emission führt dabei zu einem Energieverlust des Systems, was beim mechanischen Federschwinger einer gedämpften Schwingung mit Dämpfungskonstante γ gleicht. Die sich daraus ergebene Differentialgleichung



Abbildung 2.12: Definition der Halbwertsbreite einer Verteilung.

lautet

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0, \tag{2.48}$$

wobei $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$ die Eigenfrequenz des ungedämpften Federschwingers ($\gamma = 0$) entspricht. Die Lösung der Differentialgleichung kann wie im Falle des gekoppelten Oszillators über den Exponentialansatz gelöst werden, die Lösung ist [28]

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left[\cos(\omega t) + \left(\frac{\gamma}{2\omega}\right) \sin(\omega t) \right]$$
(2.49)

mit $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}$. Dabei stellt ω die Frequenz der gedämpften Schwingung dar. Ist die Dämpfung gegenüber der Anregungsfrequenz klein, dann kann ω zu ω_0 angenähert werden, sodass sich die Gleichung (2.49) vereinfacht zu

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega t).$$
 (2.50)

Anwenden der Fouriertransformation auf (2.50) führt zu [28]

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} \mathrm{d}t.$$
 (2.51)

Um auf die Intensität I der optischen Anregung zu gelangen, wird das Produkt aus Amplitude A und seiner komplex-konjugierten Form A^* gebildet, da $I \propto A \cdot A^*$. Für Frequenzen nahe der Eigenfrequenz ω_0 ergibt sich die Intensitätsverteilung [28]

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} I_0, \qquad (2.52)$$

wobei ω_0 die Resonanzposition der Anregung und I_0 die Gesamtintensität unter der Kurve darstellt. Gleichung (2.52) auch als Lorentz-Profil bezeichnet. Die Halbwertsbreite $\delta \omega$ entspricht dabei exakt der Dämpfungskonstanten γ und wird auch natürliche Linienbreite genannt. Je größer die Halbwertsbreite einer Anregung ist, desto größer auch die Dämpfungskonstante. Die Lebensdauer der Anregung entspricht dann dem Kehrwert der Dämpfungskonstanten und gibt an, nach welcher Zeit die Amplitude der Schwingung nur noch $\frac{1}{e}$ der ursprünglichen Amplitude besitzt.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 gezeigt sind die Resonanzstellen der LSP von GNR unter anderem davon abhängig, wie groß das Seitenverhältnis der GNR ist. Zwar werben Hersteller von Goldnanopartikeln wie Nanopartz mit einer Monodispersität, doch ist bei jeder Größe eine gewisse Unsicherheit vorhanden, sodass schon initial die LSP der GNR verschieden sein können. Des Weiteren können insbesondere bei der Zusammenführung von GNR und TDBC in Form eines Kern-Hülle-Systems unterschiedliche Konfigurationen auftreten, bspw. in der Schichtdicke des TDBC oder die Permittivität des umgebenden Mediums. Dies führt dazu, dass die Resonanzen der Plexzitonen verschiedener Partikel nie monodispers vorliegen. Nimmt man anstelle von Einzelpartikelspektren ein Kollektivspektrum auf, dann kann bei vermeintlich schwacher Kopplung gar nicht sicher entschieden werden, ob dies für alle Partikel gilt [24, 25]. Dies liegt in der inhomogenen Linienverbreiterung begründet (Abbildung 2.13). Werden nämlich mehrere Partikel gleichzeitig gemessen, dann überlagern sich die Intensitätsverteilungen der einzelnen Partikel, sodass die Superposition ein deutlich breiteres Spektrum wiedergibt. Da die Linienbreite ein Maß für die Dämpfung des Systems darstellt, kann die Dämpfung der einzelnen Partikel deutlich geringer sein. Dies führt dazu, dass bei Ensemblemessungen eine vermeintlich schwache Kopplung des Plasmon-Exziton-Hybrids festgestellt wird, obwohl eine starke Kopplung vorliegt. Dies ist die Hauptmotivation für die Arbeit, Einzelpartikelspektren aufzunehmen. Erst bei Aufnahme von Einzelpartikelspektren ist es möglich, eine sinnvolle Aussage über die Art der Kopplung zu fällen, insbesondere bei einem schwach gekoppelten Ensemble.


Abbildung 2.13: Verschiedene Arten der Linienverbreiterung. Links ist die homogene Verbreiterung abgebildet, wo das Messen mehrerer Partikel gleicher Resonanz ein Linienprofil hervorruft, dessen Ensemble dem der einzelnen Partikel entspricht. Rechts ist die inhomogene Verbreiterung abgebildet, welche eine Linienverbreiterung des Ensembles durch verschiedene Resonanzpositionen und Linienbreiten hervorruft. Das Linienprofil des Ensembles entspricht nicht dem der einzelnen Spektren.

3 Messmethoden

Ziel ist die Aufnahme von Spektren einzelner Plasmon-Exziton-gekoppelter Nanopartikel. Aufnahmen solcher Art erfordern ein besonderes Setup, was gleichzeitig mehrere Aspekte berücksichtigen muss. Zum einen müssen die Partikel für den Experimentator sichtbar und für optische Untersuchungen zugänglich gemacht werden. Zum anderen muss gewährleistet sein, dass ausschließlich das Spektrum eines einzelnen Partikels aufgenommen wird. Die Nanopartikel in dieser Arbeit haben eine Ausdehnung von 67 nm. Das maximale Auflösungsvermögen des menschlichen Auges beträgt rund 73 μ m [29]. D.h. Objekte, deren Abstand unter dieser Grenze fallen, sind vom menschlichen Auge nicht mehr zu unterscheiden bzw. Details in dieser Größenordnung sind nicht mehr zu erkennen. Für die Arbeit ist es relevant, Lichtsignale vermeintlich einzelner Partikel unterscheiden zu können, sodass diese gezielt angefahren und untersucht werden können. Demzufolge werden optische Instrumente eingesetzt, die eine visuelle Vergrößerung bieten. Eine Einführung gibt dazu Abschnitt 3.1.

Selbst bei unendlicher Vergrößerung des zu untersuchenden Objektes gibt es Grenzen, wonach sich das Auflösungsvermögen nicht weiter verbessern lässt. Sind Objekte kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts, dann treten verstärkt Beugungseffekte wie Beugungsringe auf. Werden Beugungsringe größer der nullten Beugungsordnung nicht auf einem Schirm, der Netzhaut oder durch ein Objektiv eingefangen, dann gehen Informationen wie der Detailgrad oder Abstände verloren. Eine herkömmliche Definition wird über das Abbe-Limit beschrieben, was in Abschnitt 3.2 vorgestellt wird.

Konventionell wird die Hellfeldmikroskopie angewandt, um Strukturen von Objekten zu untersuchen. Das Objekt wird sichtbar, indem es eingestrahltes Licht absorbiert oder streut und die Lichtintensität mindert, wodurch das Objekt in einem Kontrast zum hellen Hintergrund steht. Diese Methode wird problematisch, wenn besonders schwach absorbierende oder streuende Strukturen wie die eingesetzten Nanopartikel mikroskopiert werden sollen. Für Goldnanopartikel ist der Absorptionsquerschnitt proportional zum Volumen (Vgl. Abschnitt 2.1), wodurch sich durch den schwachen Kontrast einzelne Partikel nicht mehr vom Hintergrund unterscheiden lassen. Abhilfe verschafft die Dunkelfeldmikroskopie. Das Mikroskop wird mit einem Dunkelfeldkondensor ausgestattet, sodass Licht nicht direkt auf die Probe, sondern seitlich eingestrahlt wird. Licht gelangt nur noch dann ins Okular, wenn es an der Probe gestreut wird. Der Hintergrund erscheint dunkel. Die Dunkelfeldmikroskopie wird in Abschnitt 3.3 erläutert.

Das 100-fach-Objektiv bildet immer noch einen großen Bereich von mehreren Quadratmikrometern ab. Damit das Spektrometer nur ein Signal detektiert, wird ein Konfokalmikroskop zwischen Spektrometer und Dunkelfeldmikroskop zwischengeschaltet. Die Konfokalmikroskopie ist eine relativ neue Technik, wo ein digitales Bild von der Probe durch ein Rasterverfahren aufgenommen wird [29]. Eine Lochblende wird vor dem Detektor platziert, sodass nur noch ein punktförmiger Ausschnitt des ursprünglichen Bilds detektiert werden kann. Durch das Drehen eines Spiegels vor der Lochblende können andere Ausschnitte des Bereichs detektiert werden, wodurch beim zeilenweisen Abtasten wieder das Gesamtbild konstruiert werden kann. Wählt man nun den Ausschnitt eines einzelnen Signals, dann gelangt auch nur das Licht in den Detektor bzw. in das Spektrometer. Die Funktionsweise des Konfokalmikroskops wird in Abschnitt 3.4 genauer vorgestellt.

Mit Kombination von Dunkelfeld- und Konfokalmikroskop ist es prinzipiell möglich, Spektren einzelner Partikel aufzunehmen. Durch das Abbe-Limit ist bekannt, dass bei Aufnahme eines einzelnen Signals noch nicht ersichtlich ist, ob es von einem einzelnen Partikel stammt oder ob mehr Partikel gemessen wurden. Zur Verifizierung wird die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt, wodurch man in der Lage ist, das Abbe-Limit herabzusetzen und Strukturen im Nanometerbereich aufzulösen. Dazu wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie im keV-Bereich auf ein möglichst leitfähiges Substrat gerichtet, der an den einzelnen Partikeln gestreut wird. Da die de Broglie-Wellenlänge von Elektronen mit einer Energie von einem keV einer de Broglie-Länge der Dimension von Pikometern entspricht, können die Strukturen des Signals sichtbar gemacht werden. Das REM-Verfahren wird in Abschnitt 3.5 erklärt.

3.1 Optische Vergrößerung

Die Selektion vermeintlich einzelner Partikel wird zuerst visuell über das Auge vorgenommen. Dazu ist es notwendig, die Signale soweit zu vergrößern, dass diese unterschieden werden können. Fällt Licht von einem Objekt in das Auge, dann wird das Objekt auf der Retina abgebildet. Wie groß das Bild B ist, ist von der Ausdehnung G des Objekts und vom Abstand l zur Augenlinse abhängig und wird durch den Sehwinkel ausgedrückt:

$$\tan\left(\frac{\epsilon}{2}\right) = \frac{1}{2}\frac{G}{l} \Rightarrow \epsilon \approx \frac{G}{l} \tag{3.1}$$

Demnach bildet ein Objekt, das sich nah an der Augenlinse befindet, einen großen Sehwinkel und wird als Bild auf der Retina größer dargestellt als das Bild eines Objekts mit den gleichen Maßen in größerem Abstand zum Betrachter (Abbildung 3.1 a)). Um die optische Vergrößerung V eines Objekts G zu bestimmen, ermittelt man das Verhältnis von Sehwinkel ϵ von G mit dem Sehwinkel ϵ_0 des unvergrößerten Objekts G:

$$V = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{3.2}$$

Die Größe ϵ_0 stellt dabei den Sehwinkel G in einer Sehweite $l_0 = 25 \text{ cm}$ dar. Die Sehweite ist definiert als der Abstand zur Augenlinse, bei der die Linse entspannt bzw. nicht akkomodiert ist (entspricht maximaler Brennweite) [29]. Die Sehweite ist eine Bezugsgröße, um einheitlich Vergleiche durchzuführen.

Goldnanopartikel bilden einen Sehwinkel $\epsilon < 1'$ ab, wodurch sie unter den Rezeptorabstand und damit unter das Auflösungsvermögen des Auges fallen [29, 30]. Einzelne Partikel können damit nicht mehr identifiziert werden. Um Objekte optisch stark zu vergrößern und über den kritischen Sehwinkel zu heben, werden Linsensysteme eingesetzt. Abbildung 3.1 b) zeigt eine zwischen G_2 und Auge positionierte Sammellinse L. Befindet sich G_2 innerhalb der Brennweite von L, dann entsteht auf



Abbildung 3.1: Optische Vergrößerung am Auge. a) Vergleich der Sehwinkel von Gegenständen gleicher Ausdehnung in unterschiedlichem Abstand zur Augenlinse. Gegenstand G_2 hat einen größeren Sehwinkel als G_1 , sodass die Projektion G'_2 größer ist als G_1 . b) Vergleich der Sehwinkel von Gegenständen gleicher Ausdehnung gleichem Abstand zur Augenlinse mit und ohne Einsatz einer Linse. Gegenstand G_2 hat einen größeren Sehwinkel als G_1 , sodass die Projektion G'_2 größer ist als G_1 .

der Bildseite ein divergentes Strahlenbündel. Während dadurch kein reelles Bild auf der Retina abgebildet werden kann, ist auf der Gegenstandsseite ein vergrößertes, virtuelles Bild G'_2 entstanden. Dem Betrachter wird damit ein Objekt suggeriert, was in den physikalischen Maßen gar nicht vorliegt, wodurch G'_2 im Vergleich zu G'_1 , welches den Strahlenverlauf von G_1 ohne L kennzeichnet, deutlich größer erscheinen lässt. Dies resultiert in einem vergrößerten Sehwinkel ϵ_2 bzw. größeres Bild B_2 auf der Retina. Das in Abbildung 3.1 b) aufgestellte Linsensystem stellt die Funktionsweise einer Lupe dar mit einer Vergrößerung $V_L = \frac{l_o}{f_L}$, wobei f_L die Brennweite von L ist.

Komplexere Linsensysteme ermöglichen immense Vergrößerungen. Das für diese Arbeit verwendete Linsensystem ist das eines Mikroskops mit Unendlich-Optik (Abbildung 3.2). Dabei werden drei Linsen verwendet: das Objektiv L_1 , die Tubuslinse L_2 und das Okular L_3). Das Objekt G wird in den Brennpunkt von L_1 positioniert. Dadurch



Abbildung 3.2: Anordnung eines mikroskopischen Linsensystems. Der Gegenstand befindet sich auf dem Brennpunkt F_1 des Objektivs L_1 , wodurch ein paralleles Strahlenbündel entsteht. Erst mit der Tubuslinse L_2 wird das reelle, seitenverkehrte und vergrößerte Zwischenbild B' im Brennpunkt F_2 wieder zusammengesetzt. Da das Zwischenbild sich innerhalb der Brennweite des Okulars L_2 befindet, nimmt der Betrachter ein noch stärker vergrößertes, virtuelles Bild wahr.

entsteht ein paralleles Strahlenbündel, wodurch weder ein reelles, noch ein virtuelles Bild entstehen kann. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Mikroskop, wo die Tubuslinse fehlt, kann die Tubuslänge dadurch beliebig lang gewählt werden, wodurch weitere Einsätze wie Strahlenteiler, Blenden oder Filter möglich sind. Die Tubuslinse wandelt das parallele Strahlenbündel im Brennpunkt der Tubuslinse in ein reelles Zwischenbild B' zurück, es erscheint seitenverkehrt und vergrößert. Befindet sich B'innerhalb der Brennweite von L_2 , entsteht auf der Seite des Zwischenbilds ein stark vergrößertes, virtuelles Bild. Das Okular fungiert dann analog zu Abbildung 3.1 b) als Lupe, während das Objektiv die Vorvergrößerung liefert. Die Vergrößerung V_M des Mikroskops lautet [29]

$$V_M = \frac{f_2 l_0}{f_1 f_3},\tag{3.3}$$

wobei f_i die Brennweiten der Linsen darstellt. Okkulare bzw. Objektive niedriger Brennweite ermöglichen starke Vergrößerungen. Bei einem 100-fach-Objektiv mit $f_1 = 0, 16 \text{ mm}$ und 10-fach-Okular von $f_3 = 25 \text{ mm}$ Brennweite ergibt sich für eine Tubuslinse mit $f_2 = 16 \text{ cm}$ eine Sehwinkelvergrößerung von $V_M = 8437, 5$ (Vergleich $V_L = 10$ bei einer Lupe mit $f_L = f_3$).

3.2 Auflösungsvermögen

Auch wenn Vergrößerungen mit Faktor 10^4 theoretisch ausreichend sind, um 50 nm große Partikel über den kritischen Sehwinkel bzw. den Kleinstabstand von 73 μ m zu

heben, kann die Partikelstruktur nicht erkannt werden und es ist allenfalls nur ein Leuchtsignal erkennbar. Berücksichtigt wurde bisher nur das biologisch definierte Auflösungsvermögen, wo der Abstand der Rezeptoren als limitierender Faktor genannt wurde. Dieser Abschnitt zeigt eine weitere, physikalisch bedingte Limitierung des Auflösungsvermögens, wodurch auch ersichtlich ist, dass Vergrößerungen ab einem bestimmten Punkt nicht mehr sinnvoll sind.

Der wesentliche Aspekt, der zu einer Begrenzung des Auflösungsvermögens führt, ist die Beugung von Licht an Objekten. Zunächst wird die Abbe-Theorie vorgestellt, welche die Beugung von Objekten als Maß für das Auflösungsvermögen annimmt. Dazu werden Beugungsphänomene am klassischen Doppelspalt-Experiment gezeigt. Paralleles, monochromatisches Licht wird auf einen Doppelspalt gerichtet und dessen Interferenzmuster an einem Schirm mit, im Vergleich zur Spaltbreite, großem Abstand projiziert (Fernfeld). Der Doppelspalt kann dabei als Ränder eines Objekts betrachtet werden [29]. Die sich ergebenen Beugungsmaxima auf dem Schirm folgen dem funktionellen Zusammenhang

$$m \cdot \lambda = d \cdot \sin \alpha_m, \ m \in \mathbb{N}_0, \ \alpha_m \in [0, 90^\circ]$$
(3.4)

mit der Wellenlänge λ , dem Spaltabstand $d \neq 0$ und dem Beugungswinkel α_m der m-ten Beugungsordnung. Erkennbar an der Gleichung ist die Abhängigkeit des Beugungswinkels von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts sowie vom Abstand des Doppelspalts, was in unserem Fall die Objektlänge ist. Je größer dabei die Wellenlänge des einstrahlenden Lichts oder je kleiner das betrachtete Objekt ist, desto größer ist der Beugungswinkel. Möchte man den Spaltabstand bzw. die Objektlänge bestimmen, so muss mindestens ein Beugungsmaximum erster Ordnung auf dem Schirm abgebildet werden, da das Maximum nullter Ordnung keine Information darüber enthält ($m = 0 \Rightarrow 0 \cdot \lambda = d \cdot \sin(0) \Rightarrow d$ beliebig) [29]. Damit also ein Objekt mit der Ausdehnung d auf einem Schirm, der Netzhaut oder mit einem Objektiv erfasst werden kann, muss

$$\frac{\lambda}{d} \le \sin \alpha_{m=1} \Leftrightarrow \lambda \le d \tag{3.5}$$

gelten. Andernfalls werden Beugungsmaxima der ersten Ordnung oder größer nicht abgebildet. Somit muss die Wellenlänge kleiner sein als die Objektgröße, sodass diese für den Betrachter noch erkennbar sind. Das gilt insbesondere für Strukturen auf dem Objekt, die aufgrund der noch geringeren Distanz nicht erkennbar sind. Für Wellenlängen knapp unterhalb der Grenze sind die Beugungswinkel der ersten Ordnung sehr groß. Damit für mikroskopische Untersuchungen das Objektiv Licht solcher Winkel noch auffangen kann, muss entweder das Objektiv sehr nah an das Objekt herangeführt oder die Öffnung bzw. Objektivlinse sehr groß gewählt werden. Da bei Objektiven die Gegenstände knapp vor dem Brennpunkt positioniert werden, muss für das Verhältnis von Öffnungsdurchmesser D des Objektivs zur Brennweite f die Bedingung

$$\frac{D}{f} \ge 2 \cdot \sin \alpha_1 \tag{3.6}$$

gelten. Da das Verhältnis $\frac{D}{f}$ fest ist, kann anstelle dessen der halbe Öffnungswinkel $\theta = \arcsin\left(\frac{D}{2f}\right)$ angegeben werden, wodurch $\sin \theta \ge \sin \alpha_1$ gelten muss.

Führt man das Experiment nicht im Vakuum, sondern in einem dichten Medium durch, dann führt der erhöhte Brechungsindex n zu einer verringerten Wellenlänge λ_n bzw. zu einem verringerten Beugungswinkel. Es gilt

$$\lambda_n = \frac{\lambda}{n} \Rightarrow \frac{\lambda}{d} \le n \cdot \sin \alpha_1 \le n \cdot \sin \theta \tag{3.7}$$

Der Term $n \cdot \sin \theta$ wird auch als numerische Apertur NA bezeichnet und ist an Objektiven aufgeführt. Während Objektive ohne Zwischenmedium nur mit numerischer Apertur kleiner als eins operieren können, sind mit Immersionsöl versehene Objektive in der Lage, sowohl das Auflösungsvermögen als auch die Lichtausbeute wesentlich zu erhöhen. Dies ist nicht nur auf die reduzierte Wellenlänge des eingestrahlten Lichts im Medium zurückzuführen, sondern auch auf den Übergang des Mediums von Substrat zu Luft. Ab einem kritischen Winkel δ wird nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz das Licht an der Grenzschicht des optisch dichteren Mediums totalreflektiert (Abbildung 3.3). Dadurch wird der maximale Öffnungswinkel des Objektivs nicht genutzt und die Lichtstärke reduziert.

Damit also ein Objekt der Länge d aufgelöst werden kann, gilt:

$$d \ge \frac{\lambda}{n \cdot \sin \theta} = \frac{\lambda}{NA}.$$
(3.8)

Auf ein ähnliches Kriterium gelangt man, wenn man nicht die Beugung an Objekten, sondern an der Öffnung von Objektiven und Spalten diskutiert. Dies ist auch als Rayleigh-Kriterium bekannt. Fällt paralleles Licht einer punktförmigen Quelle auf das Objektiv eines Mikroskops, dann entstehen um die Lichtquelle Beugungsringe (Abbildung 3.4) [29]. Das Rayleigh-Kriterium besagt nun, dass zwei Objekte



Abbildung 3.3: Einfluss des Immersionsöls auf Lichtausbeute und Auflösungsvermögen. Das Immersionsöl vergrößert die numerische Apertur des Objektivs, wodurch Totalreflexion an den Grenzeflächen verhindert wird und Licht mit hohem Einfallswinkel noch in das Objektiv gelangt. Dadurch erhöht sich sowohl das Auflösungsvermögen, als auch die Lichtausbeute.

gleicher Lichtstärke und Wellenlänge genau dann noch voneinander unterscheidbar sind, wenn der Abstand der Maxima nullter Ordnung größer ist als der Abstand zwischen dem ersten Minimum und dem Maximum nullter Ordnung eines Objekts. Die Breite b des nullten Beugungsmaximums ist gegeben durch [29]

$$b \approx 2,44\lambda \cdot \frac{f}{D},$$
(3.9)

wobei λ die Wellenlänge des Lichts, f die Brennweite des Objektivs und D die Länge der Öffnung darstellt. Da f und D feste Eigenschaften des Objektivs darstellen, kann dieser wieder durch die numerische Apertur ersetzt werden, d.h.

$$b \approx 2,44 \cdot \frac{\lambda}{2NA} = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{NA}$$
 (3.10)

Das Minimum befindet sich an der, vom zentralen Maximum ausgehend, ersten Nullstelle der Intensitätsverteilung, was wiederum der halben Breite des Maximums nullter Ordnung entspricht. Demnach folgt für den Mindestabstand d_{min} der Zusammenhang

$$d_{min} \approx 0,61 \cdot \frac{\lambda}{NA}.$$
(3.11)

Befindet sich also das Maximum nullter Ordnung des einen Objekts gerade über das erste Minimum des anderen Objekts, dann ist bei Überlagerung der beiden Verteilungen das zentrale Minimum bzw. sind die beiden Maxima noch zu erkennen.

Bei Vergleich von Gleichung 3.8 mit 3.11 ist festzustellen, dass bis auf einen Vorfaktor beide Herleitungen zum Auflösungsvermögen identisch sind. Während das



Abbildung 3.4: Darstellung des Rayleigh-Kriteriums. a) Punktförmige Lichtquellen werden an Objektiven gebeugt, sodass ringförmige Beugungsscheiben entstehen. b) Führt man beide Lichtpunkte näher zusammen, dann überlagern sich die Intensitätsverteilungen, wodurch ein zentrales Minimum in der Superposition (rote Kurve) entsteht. c) Das Rayleigh-Kriterium ist erreicht, sobald sich das Maximum nullter Ordnung auf Höhe des ersten Minimums befindet. d) Die Beugungsscheiben können nicht mehr unterschieden werden. Abbildung angelehnt an [15].

Rayleigh-Kriterium eher als eine Definition bzw. Richtwert anzusehen ist, wo aus mathematischer Sicht bei Kenntnis der einzelnen Intensitätsverteilungen die Objekte de facto unendlich nah herangeführt werden können und eher durch praktische Hindernisse wie Signalrauschen limitiert werden, basiert das Abbe-Limit auf die Abbildung des ersten Beugungsmaximums, sodass das Abbe-Limit als stärkeres Kriterium angesehen werden kann.

Bei beiden Kriterien stellt sich jedoch heraus, dass selbst bei einer numerischen Apertur von 1,3 und die für das menschliche Auge niedrigste, noch wahrnehmbare Wellenlänge ein Auflösungsvermögen von ca. 200 nm besteht, was immer noch deutlich über der Grenze für die in dieser Arbeit untersuchten Partikel von 67 nm liegt. Somit sind für Partikel dieser Größenordnung nur die Signale nullter Ordnung für den Betrachter wahrzunehmen. Für die Aufnahme von Spektren ist das Erblicken der genauen Struktur der Partikel nicht nötig, da die Information zum Wirkungsquerschnitt in der nullten Beugungsordnung enthalten ist (erkennbar an der von der Wellenlänge abhängigen Intensität (Vgl. Gleichung (2.32), (2.33)).Voraussetzung allerdings ist, dass die Signale ausreichend beleuchtet werden und einen hohen Kontrast zum Hintergrund erzeugen müssen. Letztlich muss das Abbe-Limit doch überwunden werden, damit man einzelne Partikel verifizieren kann (Vgl. Abschnitt 3.5). Wie die Realisierung der drei Kriterien erfolgen kann, wird in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt.

3.3 Dunkelfeldmikroskopie

In den letzten Abschnitten wurden wesentliche Eigenschaften der Lichtmikroskopie in Hinblick auf Vergrößerung und Auflösungsvermögen gezeigt. Auch die bei Mikroskopen üblicherweise eingesetzten Lichtquellen wie die Halogenlampe bringen für diese Arbeit vorteilhafte Eigenschaften mit sich, da solche thermische Lichtquellen über das gesamte sichtbare Spektrum Licht emittieren, was für die Anregung der ummantelten Goldnanopartikel zur Aufnahme deren Spektren wesentlich ist. Problematisch hingegen ist der schwache Kontrast, der zwischen dem hellen Hintergrund und den schwach leuchtenden Nanopartikel einhergeht (Abbildung 3.5 a)). Abhilfe verschafft die Dunkelfeldmikroskopie, die, wie der Name suggeriert, auf eine Kontrastverstärkung durch einen dunklen Hintergrund setzt. Während im Hellfeld der Kontrast durch die Extinktion des eingestrahlten Lichts hervorgerufen wird, wird beim Dunkelfeld nur von den Proben (vorwärts-)gestreutes Licht von dem Objektiv aufgenommen.

Kernstück eines Dunkelfeldmikroskops ist der Dunkelfeldkondensor, welcher den üblichen Kondensor ersetzt. Ein Dunkelfeldkondensor verdeckt mit einer Blende den zentralen Strahlengang der Lichtquelle. Licht, welches an den Rändern der Blende durchgelassen wird, reflektiert an der Innenseite des Dunkelfeldkondensors durch eine Anordnung von Spiegeln in der Art, dass das austretende Licht unter einem großem Einfallswinkel zur optischen Achse der Probenebene einfällt. Der Öffnungswinkel bzw. die numerische Apertur des Dunkelfeldkondensors muss dabei größer sein als die numerische Apertur des Objektivs, damit bei Beleuchtung ohne Probe die aus dem Dunkelfeldkondensor austretenden Lichtstrahlen nicht ins Objektiv gelangen [13]. Das resultiert in einen schwarzen Hintergrund (Abbildung 3.5 b)). Befindet sich allerdings eine Probe an der Spitze des Lichthohlkegels, dann wird das Licht daran gestreut. Da die Streuung in der Regel ungerichtet ist, streut das Licht in alle Raumrichtungen, inklusive in der des Objektivs (Abbildung 3.5 c)). Möchte man Dunkelfeldkondensoren mit sehr flachem Austrittswinkel einsetzen, benötigt man ebenfalls Immersionsöl, da schräg austretendes Licht an der Grenzfläche des Dunkelfeldkondensors durch die Totalreflexion zurückgeworfen wird (Vgl. Abbildung 3.3).

Somit ist es möglich, selbst schwache Signale wie das Licht von Nanopartikeln sehr gut zu erkennen. Wie in Abschnitt 3.2 aufgeführt, können dabei Signale der nullten Beugungsordnung wahrgenommen werden. Trotz optimalen Setups gibt es Größenlimitierungen bedingt durch die Volumenabhängigkeit des Streuquerschnitts. Wäh-



Abbildung 3.5: Prinzip der Dunkelfeldmikroskopie. a) Beobachtung der Nanopartikel unter einem Hellfeld. b) Dunkelfelderzeugung über Einsatz eines Dunkelfeldkondensors. c) Licht wird an der Probe gestreut und wird vom Objektiv aufgefangen.

rend der Absorptionsquerschnitt linear zum Volumen V abnimmt, verringert sich der Streuquerschnitt mit dem Volumenquadrat (Vgl. Gleichung (2.32), (2.33)). Nach Olson [13] können Streuspektren von Partikel kleiner als 20 nm aufgrund der geringen Intensitäten de facto nicht mehr detektiert werden.

3.4 Konfokalmikroskopie

Mithilfe der Dunkelfeldmikroskopie gelingt es, Signale von Goldnanopartikeln kontrastreich darzustellen. Um das Ziel dieser Arbeit, die Aufnahme von Einzelpartikelspektren zu erreichen, muss das Sehfeld des Mikroskops eingeschränkt werden. Selbst bei einem 100-fach-Objektiv ist der betrachtete Ausschnitt mehrere Quadratmikrometer groß, sodass noch Streulicht anderer Partikel auf dem Substrat im Sichtbereich liegt und damit von einem Spektrometer mit erfasst wird. Zwar kann das Sehfeld über die Irisblende zwischen Lichtquelle und Probe eingeschränkt werden, doch würde das Zentrieren der Probe sich als schwierig und das Reduzieren auf Quadratmikrometer große Bereiche als gar unmöglich erweisen (ganz abgesehen von den Beugungserscheinungen an den Rändern der Irisblende).

Abhilfe verschafft die Konfokalmikroskopie. Die Konfokalmikroskopie ist eine Technik, die erst seit Voranschreiten der Computertechnologie angewendet werden kann [29]. Sie erzeugt von der Probe ein digitales Bild, indem, statt die ganze Probe auf einmal, pro Zeitpunkt nur ein Teil der Probe abgetastet bzw. detektiert wird. Das Gesamtbild erfolgt durch das zeilenweise Rastern der Probe und das anschließende Zusammenlegen der einzelnen Bildausschnitte. Dies wird über eine Lochblende



Abbildung 3.6: Konfokalmikroskopie zur Aufnahme von isolierten Signalen.

realisiert, die sich vor dem Eingang des Detektors befindet (Abbildung 3.6). Licht, welches von der Probe in das Objektiv gelangt, wird über einen drehbaren Spiegel auf eine Sammellinse vor der Lochblende umgelenkt. Je nach Position des Spiegels gelangt dabei das Strahlenbündel entweder direkt in die Öffnung des Detektors oder wird von der Lochblende aufgefangen. Das bedeutet, dass jegliches Licht außerhalb des Fokuspunkts nicht im Detektor registriert werden kann, wodurch Streulicht anderer Lichtquellen automatisch ausgeschlossen wird. Dadurch erhöht sich der Kontrast der Probe, wodurch schärfere Bilder entstehen [29]. Der Ausschnitt kann dabei soweit verkleinert werden, dass Aufnahmen im Quadratmikrometerbereich möglich sind, sodass nur noch einzelne Signale detektiert werden.

3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Nach dem Abbe-Limit ist es unter dem Lichtmikroskop nicht möglich zu entscheiden, ob aufgenommene Spektren des Signals von einem oder mehreren Partikeln stammen. Dies hat insbesondere das Rayleigh-Kriterium gezeigt, wo zwei identische Signale nicht mehr unterscheidbar sind, sobald das Maximum der nullten Ordnung des einen Signals mit dem ersten Minimum des anderen sich überlagert haben. Um das Auflösungsvermögen auf die Größe der Goldnanopartikel herabzusetzen werden anstelle von Licht Elektronen verwendet. Nach de Broglie können Elektronen Welleneigenschaften zugewiesen werden, sofern diese einen Impuls besitzen. Die Wellenlänge λ ergibt sich dann über die Beziehung $p = \frac{h}{\lambda} = mv$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse und v die Geschwindigkeit des Elektrons darstellt. Die Geschwindigkeit des Elektrons kann mithilfe des Energieansatzes bestimmt werden, bei dem durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung U die elektrische Energie E_{el} des anliegenden elektrischen Feldes in die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons umgewandelt wird. Es gilt der Zusammenhang

$$E_{el} = E_{kin} \Leftrightarrow eU = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{2U\frac{e}{m}}$$
(3.12)

mit $\frac{e}{m} = 1,758 \cdot 10^{11} \frac{C}{kg}$ als spezifische Ladung. Einsetzen von v in die de Broglie-Gleichung ergibt für die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2U\frac{e}{m}}}.$$
(3.13)

Für eine Beschleunigungsspannung von U = 25 kV ergibt sich damit eine Wellenlänge von $\lambda \approx 0,008 \text{ nm}$, was bei einer numerischen Apertur von eins dem Abbelimit entspricht (Vgl. Gleichung 3.8)². Dieser Wert stellt allerdings nur eine obere Grenze dar und kann praktisch nicht erreicht werden, da Beugungs- und Linsenfehler und Eigenschaften der Kathode das Auflösungsvermögen anheben [31]. Dennoch ist ein beachtliches Auflösungsvermögen im unteren zweistelligen Nanometerbereich möglich.

Die Sichtbarmachung der Goldnanopartikel ist mithilfe des Rasterelektronenmikroskops realisierbar, was nachfolgend erklärt wird. Elektronen werden durch Glühoder Feldemission eines v-förmigen Glühwendels bzw. einer speziellen Wolframspitze (Schottky-Emitter) erzeugt und in Richtung einer Lochanode beschleunigt [31]. Der entstandene Elektronenstrahl (Primärstrahl) wird anschließend von elektromagnetischen Linsen so fokussiert, dass dieser einen Querschnitt von wenigen Nanometern bis Mikrometern auf der Probe ausbildet [32]. Trifft der Primärstrahl auf die Oberflächenatome der Probe, dann können elastische und inealstische Streu- bzw. Stoßprozesse eintreten [31]. Während elastische Stöße lediglich eine Richtungsänderung der Primärelektronen hervorrufen, wie es bei der Wechselwirkung von Elektron

²Elektronen, die mit einer Spannung von 25 kV beschleunigt werden, erreichen fast ein Drittel der Lichtgeschwindigkeit. Dadurch nehmen relativistische Effekte zu, wodurch die eigentliche von der klassischen Geschwindigkeit zunehmend abweicht. Für das Auflösungsvermögen spielt das allerdings noch keine Rolle, da die de Broglie Wellenlänge lediglich um ca. 4% abweicht.

und Atomkern der Fall ist, können inelastische Stöße Sekundärelektronen aus dem Probenatom herausschlagen. Dabei werden aufgrund der hohen Energie des Primärstrahls Elektronen aus tieferen Schalen der Probe angeregt, wodurch zusätzlich die Brems- und charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, was zur Werkstoffanalyse verwendet werden kann. Da die Elektronen bei Austritt aus dem Material nur noch Energie im Elektronenvoltbereich besitzen, sind Eindringtiefen auf bis zu 10 nm limitiert [31, 32].

Für die Bilddarstellung der Probenoberfläche werden vornehmlich die Sekundärelektronen genutzt, welche die Austrittsarbeit des Materials überwunden haben und sich damit frei in der Probenkammer bewegen³. Die Elektronen werden vom Sekundärelektronendetektor, welcher sich mit in der Probenkammer befindet, registriert und vervielfacht. Die Signalstärke kann dabei erhöht werden, wenn vor dem Detektor ein positiv geladenes Gitter verwendet wird, wodurch die Sekundärelektronen angezogen werden. Das Bild des Rastelektronenmikroskops setzt sich dadurch zusammen, dass der Primärstrahl die Probe zeilenweise abtastet und jeweils die Anzahl registrierter Sekundärelektronen erfasst und farblich codiert. Dazu werden elektromagnetische Ablenkplatten auf Höhe der Strahlerzeugung verwendet. Die Anzahl der erfassten Elektronen hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab [31]. Zum einen ist sie vom Material abhängig. Atome mit großer Austrittsarbeit emittieren weniger Elektronen als Atome niedriger Austrittsarbeit⁴, da eine niedrigere Austrittsarbeit auch eine größere Eindringtiefe bedeutet. Auch ein Primärstrahl höherer Energie erhöht die Anzahl im Detektor registrierter Streuelektronen [32]. Zum anderen spielt der Winkel zwischen Primärstrahl und Oberflächennormale eine Rolle, da ein größerer Winkel in eine größere, vom Primärstrahl getroffene Fläche resultiert, wodurch mehr Oberflächenatome angeregt werden. Letztlich ist die Position des Sekundärelektronendetektors relevant, da bei asymmetrischer Position die vom Detektor angewandten Flächen weniger Elektronen den Detektor erreichen als der Detektor zugewandten Fläche, was in dem Bild in Form von Schatten zu erkennen ist. Die gesamte Kammer ist während der Untersuchung vakuumiert, damit der Primärstrahl nicht von Gasmolekülen abgelenkt und die Sekundärelektronen nicht eingefangen bzw. vom Detektor ferngehalten werden.

³Neben den Sekundärelektronen gibt es auch sogenannte Rückstreuelektronen, welche aus tiefer liegenden Regionen (ca. ein Drittel der Eindringtiefe des Primärstrahls) angeregt bzw. aus der Probe herausgeschlagen werden. Auch diese können detektiert werden, liefern allerdings ein Bild mit wesentlich geringerer Auflösung, da sie aus einem deutlich größeren Bereich auftreten als Sekundärelektronen [33]. Diese bleiben für die Arbeit unberücksichtigt.

⁴Unter der Voraussetzung, dass die angeregten Elektronen beider Atome den Schwellwert der Austrittsarbeit erreichen.



Abbildung 3.7: Prinzip der Elekronenrastermikroskopie (vereinfachte Darstellung, Abbildung angelehnt an [34]). Elektronen werden aus einer Kathode emittiert und in Richtung Lochanode auf Energien im keV-Bereich gebracht. Der entstandene Primärstrahl wird dabei über magnetische Linsen fokussiert auf die Probe gerichtet, wodurch bei den Probenatomen Sekundärelektronen herausgeschlagen werden. Diese werden von einem Sekundärelektronendetektor angesaugt und registriert. Die Bilddarstellung ergibt sich durch das zeilenweise Rastern der Probe, indem Ablenkplatten die Richtung des Strahls beeinflussen.

Mit Einsatz des Rasterelektronenmikroskops ist es möglich, Goldnanopartikel auf dem Substrat zu identifizieren und festzustellen, ob aufgenommene Spektren vermeintlicher Signale zu einem oder mehreren Partikeln gehören. Man könnte hierbei den Einwand bringen, dass man vor Einsatz optischen Mikroskopie das Rasterelektronenmikroskop einsetzen könnte. Für die Untersuchung von puren Goldnanopartikeln ist das durchaus denkbar, da durch das Herausschlagen der Elektronen keine wesentlichen strukturelle oder chemische Änderung der Partikel zu erwarten sind. Problematisch hingegen wird es bei TDBC, welches als Hülle die Goldnanopartikel ummantelt. Wie in Abschnitt 2.4 bereits erläutert, kann TDBC bei hohen Strahlungsintensitäten, Ionisationsprozessen und Erwärmung der Probe optisch unwirksam werden, wodurch eine Entkopplung des Plasmon-Exziton-Systems stattfindet [32].

4 Experimentelles Setup

Dieses Kapitel stellt das experimentelle Setup vor. Für die Arbeit werden als Probe auf einem ebenen, durchsichtigen Substrat platzierte, mit 5,5',6,6'-tetrachloro-1-1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)-benzimidazolocarbocyanine (Trivialname TDBC) ummantelte Goldnanorod (GNR) bezeichnet. Die Probenvorbereitung setzt sich dabei aus zwei Teilprozessen zusammen: die Ummantelung der GNR mit TDBC sowie die Platzierung der ummantelten Partikel auf dem Substrat.

Da Goldnanopartikel und TDBC bisweilen nur separat erhältlich sind, werden sie nach dem Verfahren von Lekeufack zusammengeführt [35]. Dabei wird TDBC, welches zunächst als Pulver vorliegt, mit einer Natriumhydroxid-Lösung ($c = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{1}$) und anschließend mit den in Wasser gelösten GNR vermengt [35]. Die so hergestellte Verbindung von TDBC und GNR ermöglicht die Ausbildung einer Plasmon-Exzitongetriebenen Kopplung. Die Zusammenführung der Komponenten wird in Abschnitt 4.1 erläutert.

Die TDBC ummantelten GNR werden anschließend auf dem Substrat platziert. Dadurch werden die zuvor in Lösung befindlichen Partikel immobilisiert, wodurch eine Aufnahme von Einzelpartikelspektren erst ermöglicht wird. Des Weiteren wird eine Linienverbreiterung durch den Doppler-Effekt verhindert. Die Substrate bestehen in der Regel aus für sichtbares Licht durchsichtigem Kalk-Natron-Glas, damit die Partikel im späteren Verlauf mikroskopiert werden können. Für die Aufnahme von REM-Bildern (Vgl. Abschnitt 3.5) wird ein mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glas verwendet. Die Vorstellung der Substrate erfolgt in Abschnitt 4.2.

Die Anlagerung TDBC ummantelter GNR erfolgt über elektrostatische Wechselwirkung. Unbehandelte Substrate besitzen eine nichtionische Oberfläche, sodass die elektrostatische Anziehung im Allgemeinen schwach ist und die Partikel an der Substratoberfläche nur bedingt adsorbieren. Dafür werden unter Einsatz eines Spincoaters mittels Layer-by-layer-Verfahren (LbL) Polymere gegensätzlicher Ladung eingesetzt, um dünne und stabile Polymer-Schichten zu erstellen, damit die ummantelten GNR daran anlagern [11]. Das LbL-Verfahren sowie das Spincoating werden in den Abschnitten 4.3 und 4.4 erläutert. Für die Fertigstellung der Proben wird auf der Seite mit den ummantelten GNR ein dünnes, ebenfalls durchsichtiges Deckglas gesetzt und fixiert, damit die Partikel nicht in Kontakt mit dem Immersionsöl des 100-fach-Objektivs geraten und ungewünschtes Mobilisieren und Aggregieren der Partikel verhindert wird (Abschnitt 4.5). Nach Fertigstellung der Probe wird diese spektral untersucht. Dafür wird zunächst ein Lichtmikroskop verwendet, wo Komponenten wie ein 100-fach-Objektiv und Dunkelfeldkondensor zur Sichtbarmachung der Goldnanopartikel bereitgestellt werden. An das System anschließend folgt eine konfokale Erweiterung, wo das Signal eines Partikels von anderen isoliert detektiert wird. Anschließend kann das Signal zum Spektrometer weitergeführt und Spektren im sichtbaren Bereich aufgenommen werden. Die Vorstellung des Mikroskopie-Setups erfolgt in Abschnitt 4.6.

Für die Verifizierung und Vermessung der Partikel wird die Probe unter dem Rasterlektronenmikroskop untersucht. Dabei können nur die Proben betrachtet werden, dessen Substrate eine ITO-Schicht aufweisen. Mithilfe eines durchnummerierten Gitters, welches bei Proben mit ITO-Substrat auf die Goldnanopartikel gelegt wird, können die Goldnanopartikel wiedergefunden werden. Dazu werden mit der Kamera und dem Konfokaldetektor aufgenommene Bilder mit dem REM-Bild verglichen und die Goldnanopartikel identifiziert. Die Vorgehensweise zur Aufnahme der REM-Bilder wird in Abschnitt 4.7 erläutert.

4.1 Ummantelung der Goldnanorods mit TDBC

Dieser Abschnitt behandelt die Zusammenführung der GNR mit dem Farbstoff TDBC nach Lekeufack [35] (mit leichten Abänderungen nach Aslan [36]). Ziel ist es mit der Ummantelung der GNR mit TDBC eine Kopplung von LSP (GNR) und Exzitonen (TDBC) zu bewirken, damit bei Exposition mit sichtbarem Licht eine Aufspaltung des Streuspektrums an der Resonanzstelle der Exzitonen erfolgt. Um dies zu erreichen werden Goldnanopartikel der Maße 40 nm \times 67 nm verwendet, da die LSPR der GNR sich im gleichen Spektralbereich wie die Resonanzfrequenz der Exzitonen befinden. Die GNR sind von der Firma Nanopartz erhältlich und liegen gelöst in deionisiertem Wasser vor [37]. Um die wesentliche Bindung von TDBC und GNR zu verstehen, werden nachfolgend die Komponenten bezogen auf ihrer chemischen Struktur vorgestellt.

Damit Goldnanopartikel ihre gewünschte Form und Größe beibehalten und nicht koagulieren, werden diese durch Trinatriumzitrat ($Na_3C_6H_5O_7$) als Ligandenhülle stabilisiert. Zitrat stellt durch seine drei Säuregruppen einen dreizähnigen Liganden dar. Somit besitzt Zitrat als Ligand drei potenzielle Bindungsstellen zu einem Zentralteilchen bzw. in unserem Fall an die Goldnanopartikel. Während die Natriumatome durch die H₂O-Moleküle dissoziiert vorliegen, lagern sich die Säuregruppen



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Goldpartikels mit einer Zitratligandenhülle.

via Physisorption an das Gold an [35]. Durch die Anlagerung mehrerer Zitrationen kommt es zur sterischen Hinderung. Die Gesamtladung des Goldnanopartikel-Zitrat-Komplexes ist leicht negativ (Abbildung 4.1).

Bei Zusammenführung von TDBC und GNR wird der Ligand sukzzessiv durch TDBC ausgetauscht bzw. ersetzt. TDBC ist ein Cyanin und ist in der Lage J-Aggregate auszubilden [23]. Das hier verwendete TDBC ist von der Firma FEW Chemicals und liegt in Pulverform vor [38]. Durch das Lösen in Wasser formieren sich die Monomere des TDBC zu J-Aggregaten und bilden im Spektrum das charakteristisch scharfe Fluoreszenzmaximum aus, die für diese Arbeit benötigt werden. Die Ausprägung des Fluoreszenzmaximums hängt dabei stark von der Konzentration der TDBC-Lösung ab [23], sodass für diese Arbeit eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{1}$ bis $10^{-3} \frac{\text{mol}}{1}$ verwendet wird⁵. Durch Ladungsverschiebung innerhalb des TDBC-Moleküls kommt es zur Ausbildung der negativ geladenen Sulfonsäuregruppen, die sich, wie zuvor der Citratligand, an die positiv geladenen Goldatomrümpfe des Nanopartikels anlagern. Des Weiteren entsteht parallel eine positive Ladung am Stickstoff der Aminogruppe, wodurch der neu gebildete TDBC-GNR-Komplex eine positive Ladung aufweist (Abbildung 4.2).

Wenn TDBC in Form von J-Aggregaten das Zitrat als Ligandenhülle ersetzt, dann besteht das Risiko, dass während des Austauschprozess GNR aggregieren. Um den Effekt zu minimieren, wird vor Zusammenführung der Komponenten *Polyoxyethylenesorbitan monolaurate Polyethylene glycol sorbitan monolaurate* (Trivialname Tween20)

⁵Höhere Konzentrationen an TDBC bewirken unerwünschte Aggregierungen zu linearen Ketten [35].



Abbildung 4.2: Strukturformel von TDBC. TDBC formiert sich in Wasser zu J-Aggregaten, die dann über die Stickstoffkationen die Citrate-Moleküle ersetzen und an die GNR adsorbieren.



Abbildung 4.3: Prinzip die abschirmenden Wirkung von Tween20. a) Bei fehlender Zitrathülle koagulieren die GNR. b) Strukturformel von Tween20. c) Via Van-der-Waals-Kräfte bindet das nichtionische Tensid an die GNR, welche als eine Art Puffer die GNR vor dem Koagulieren abhält.

dem GNR beigemengt. Tween20 ist ein nichtionisches Tensid, welches an die GNR anlagern kann und durch seine sehr große Molekülstruktur als eine Art Puffer fungiert, sodass Koagulieren der GNR nahezu verhindert werden kann (Abbildung 4.3) [36].

Somit wird pro Milliliter GNR rund 20 μ l Tween20 hinzugegeben. Das hier verwendete Tween20 ist von der Firma Sigma Aldrich erstanden und liegt als leicht viskose Substanz vor [39]. Die GNR-Tween20-Lösung wird in einem Vortexrüttler für wenige Sekunden vermengt und anschließend für rund zwei Stunden kühl gelagert [11]. Das Tween20 gilt dann als gut durchmischt, wenn keine Schlieren in der Lösung zu erkennen sind.

Das TDBC wird mit oben genannter Konzentration gelöst. Dabei wird TDBC nicht direkt in die GNR-Tween20-Lösung beigemengt, sondern zuvor in eine Natriumhydroxid-Lösung gegeben ($c = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{1}$), um einen pH-Wert von über sieben zu gewährleisten [35]⁶. Die TDBC-NaOH-Lösung wird für fünf Minuten in einen Magnetrührer

⁶Unabhängig von Lekeufacks Beitrag haben Aslan und Pérez-Luna in ihrer Publikation zur Che-

und für 15 min in eine Ultraschallwanne gegeben, um das Pulver vollständig in der NaOH-Lösung aufzulösen.

Im nächsten Schritt wird die TDBC-NaOH-Lösung mit der Tween20-Lösung im Verhältnis 1:1 vermischt, für 15 min in der Ultraschallwanne gestellt und für mindestens zwei Tage lichtgeschützt und bei Raumtemperatur stehen gelassen [11]. In der Zeit ersetzen die TDBC-Moleküle sukzessiv die Zitrat-Ionen, welche die neue Ligandenhülle der GNR bilden. Um einen möglichst vollständigen Austausch aller Liganden zu gewährleisten wird eine große Menge an TDBC eingesetzt. Damit überschüssige TDBC-Moleküle auf dem Substrat nicht mit aufgetragen werden, wird die Lösung zentrifugiert. Je nach Partikelgröße wird eine Umdrehungszahl von 3000 $\frac{1}{\min}$ für 30 min eingestellt, sodass am Ende ein Bodensatz mit GNR entsteht [11]. Der Exzess wird dann mithilfe einer Pipette entfernt und das Reagenzglas mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Der Prozess des Zentrifugierens wird ggf. wiederholt. Die Zusammenführung von GNR und TDBC in Form eines Kern-Hülle-Systems ist damit abgeschlossen.

4.2 Vorstellung der Substrate

Für diese Arbeit werden zwei verschiedene Substrate eingesetzt: Kalk-Natron-Glas und Indiumzinnoxid beschichtetes Glas (ITO). Beide Glassorten haben den Zweck bei mikroskopischen Untersuchungen Licht im sichtbaren Spektralbereich durchzulassen, damit das Signal der TDBC ummantelten GNR im Spektrometer detektiert werden kann. Während Kalk-Natron-Glas der Firma Carl Roth ein handelsüblicher Objektträger (ISO 8037/1) für mikroskopische Untersuchungen darstellt⁷ [40], erbringt ITO zusätzlich die Leitfähigkeit, die für die Aufnahme von REM-Bildern benötigt wird (Vgl. Abschnitt 4.7). Die Leitfähigkeit von ITO geht auf die Halbleiterstruktur von Indiumoxid (In₂O₃) und der Dotierung von Zinnoxid (SnO₂) zurück. Zinnoxid wird im Verhältnis 2:5 oder 1:10 als Störstelle im Indiumoxidkristall eingesetzt. Das in dieser Arbeit genutzte ITO ist von der Firma Sigma Aldrich und weist eine eine Schichtdicke von 20 nm bis 30 nm auf, was in einer Oberflächenleitfähigkeit von (30 Ω)⁻¹ bis (60 Ω)⁻¹ resultiert [41].

Die Substrate liegen bei Erhalt nicht steril vor und organische Reste können an den

misorption kolloidalem Gold gezeigt, dass Tween20 mit steigendem pH-Wert die Koagulation deutlich reduziert und ab einer leicht basischen Lösung sogar verhindert werden kann [36].

⁷Kalk-Natron-Glas kommt bei Anlieferung mit den Abmessungen 76 mm × 26 mm × 1 mm. Um eine gleichmäßige Beschichtung während des Spincoatings zu gewährleisten, wird das Substrat quadratisch zugeschnitten. ITO ist mit $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ bereits quadratisch.

Oberflächen angelagert sein. Organische Reste sind für die optischen Untersuchungen hinderlich, da sie sowohl bei Aufnahme der Einzelpartikelspektren als auch bei REM-Bildern das Signal erheblich beeinträchtigen können. Um dies zu vermeiden werden die Substrate in einem Färbekasten gewaschen. Dazu wird dieser mit Ethanol vollständig befüllt und in eine Ultraschallwanne für 15 min gegeben. Das Ethanol wird anschließend mit deionisiertem Wasser ausgetauscht und nochmals für 15 min in der Ultraschallwanne gestellt. Die Substrate werden dann in dem mit Wasser befüllten Färbekasten bis zur Weiterverarbeitung gelagert.

4.3 Das Layer-by-Layer-Verfahren

Für die Platzierung der ummantelten GNR werden Polvelektrolyte im Laver-bylayer-Verfahren eingesetzt. Um die positiv geladenen TDBC-GNR an das Substrat zu binden, müssen die Substrate die entgegengesetzte Ladung aufweisen. Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate besitzen eine nichtionische Oberflächenladung und sind, bezogen auf die chemischen Eigenschaften der TDBC-GNR, inert. Da die Physisorption zwischen den TDBC-GNR und den Substraten relativ schwach ist [11], werden Polyelektrolytschichten mit resultierender Ladung zwischen TDBC-GNR und Substratoberfläche eingesetzt. Polyelektrolyte sind ionisierbare Molekülketten, bestehend aus identischen, repetetiven Monomeren. Für diese Arbeit werden zwei Polyelektrolyte verwendet: Poly(ethyleneimine) (Trivialname PEI) und Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (Trivialname PSS). PEI ist ein basisches Polymer und besitzt primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen (Abbildung 4.4 b)). Bei Auflösung in Wasser wird PEI über die Stickstoffatome protoniert, d.h. ein Wasserstoffkation vom H₂O-Molekül lagert sich an das Stickstoffatom an und ein Hydroxid-Molekül (OH⁻) als Gegenion verbleibt. Somit ist die Gesamtstruktur des Polymers insgesamt positiv geladen. PEI ist von der Firma Sigma Aldrich bezogen und liegt bei Erhalt in 50 wt% wässriger Lösung vor [42]. Das Monomer hat eine molekulare Masse von 163,266 $\frac{g}{mol}$. Durch die stark verästelte Molekülstruktur des Monomers und die Aneinanderreihung zu langen Molekülketten zeichnet dem Polymer besonders gute Adsorptionseigenschaften aus [43]. Somit ist eine Bindung von PEI an die oben genannten Substrate möglich, ohne dabei den Substraten eine zusätzliche Oberflächenladung, bspw. durch Behandlung mit Piranha-Lösung, zu verleihen. PSS ist ein saures Polymer der Phenylgruppe, bestehend aus einem Benzolring und der funktionalen Sulfonatgruppe NaSO₃ (Abbildung 4.4 b)). Wird PSS in Wasser gelöst, dann dissoziiert das an dem einfach gebundenem Sauerstoff vorhandene Natriumkation der Sulfonatgruppe, eine negative Restladung verbleibt. PSS ist ebenfalls von Sigma Aldrich erstanden und liegt bei Erhalt in Pulverform vor [44]. Es besitzt eine molare



Abbildung 4.4: a) Intrinsische Ladungskompensation: Polyanionen gehen eine direkte Bindung ein. b) Strukturformel von PSS und PEI c) Extrinsische Ladungskompensation: Polymere gehen eine indirekte Bindung über an die Polymere anlagernde Ionen ein.

Masse von 206, $2 \frac{g}{mol}$.

Die vorgestellten Polymere werden für das Laver-by-laver-Verfahren benutzt, welches die Idee der Ionenpaarbindung verfolgt. Ziel ist, eine direkte Bindung des Polykations bzw. des H⁺-Ions von PEI mit dem Polyanion bzw. dem O⁻-Ion von PSS, um starke Coulomb-Wechselwirkungen herzustellen, die zu stabilen Schichten führen. Diese Form der Polymerbindung wird als intrinsische Ladungskompensation bezeichnet (Abbildung 4.4 a)) [45]. Hingegen kann es auch passieren, dass die Polyelektrolyte eine indirekte Bindung über anlagernde Gegenionen einnehmen, was extrinsische Ladungskompensation genannt wird (Abbildung 4.4 d)). Die intrinsische und extrinsische Ladungskompensation sind spontane Reaktionen, d.h. sie laufen bei Raumtemperatur selbstständig und ohne Energiezufuhr von außen ab. Entscheidend für den Ablauf einer spontanen Reaktion ist sowohl die Minimierung der Enthalpie, indem bspw. eine Ionenbindung eingegangen wird, als auch die Maximierung der Entropie durch Zufuhr an Molekülen oder Freisetzung von Ionen. Beide Bedingungen sind hier erfüllt, wenn die verschiedenen Polymerlösungen zusammengeführt werden. Geht dabei eine extrinsische Ladungskompensation in eine intrinsische über, dann erhöht sich die Entropie durch die Freisetzung der Gegenionen an den Polyionen und die Enthalpie verringert sich durch die eingegangene Ionenbindung. Die intrinsische Ladungskompensation kann weiter gefördert werden, wenn nach Anlagerung der Polymerschicht zusätzlich deionisiertes Wasser eingesetzt wird, um sämtlicher Exzess (Ionen, ungebundene Polymere) auszuwaschen. Es verbleibt eine einlagige, homogene und stabile Polymerschicht [45].



Abbildung 4.5: a) Polykationen (PEI) werden auf das Substrat aufgetragen und lagern an das Substrat. b) Exzesse an Ionen und Polymeren werden fortgespült c) Polyanionen (PSS) werden aufgetragen. Cl⁻-Ionen brechen intrinsisch gebundene Verbindungen vom Polykation wieder auf. d) Extrinsische und intrinsische Ladungskompensation zwischen geladenen Polymeren. e) Fortspülen der Ionen führt zu intrinsischer Ladungskompensation. f) Platzierung der TDBC ummantelten GNR auf den Polymerschichten (TDBC violett).

Für diese Arbeit wurde 1 wt% an PEI und PSS separat in deionisiertem Wasser gelöst und mit Natriumchlorid 206, $2 \frac{g}{mol}$ vermengt. Der Zugabe an NaCl erfüllt dabei drei wesentliche Zwecke. Zum einen erhöht in Wasser gelöstes NaCl die Menge an freiwerdenden Ionen, was die Entropie der Polymerlösungen vergrößert und intrinsische Ladungskompensation begünstigt [46]. Zum anderen werden bei Auftragen der nächsten Polymerschicht die Ionen die intrinsische Ladungskompensation bereits adsorbierter Polymerschichten partiell wieder aufgeborchen, damit diese für das neu zu adsorbierende Polymer zur Verfügung stehen [47]. Des Weiteren erhöht sich wesentlich die Ionenstärke in der Lösung, welche einen maßgeblichen Einfluss auf die Konformation der Polyelektrolyte ausübt (Abbildung 4.6). Unter Konformation wird die räumliche Anordnung der der Atome eines Moleküls verstanden. Sind Polymere und deren Gegenionen in Wasser gelöst, dann bilden sich Bereiche unterschiedlicher Ladungskonzentration. Dabei ziehen Ionen wie bspw. Cl⁻ polares Wasser an und schirmen das Anion wie ein Dielektrikum von der äußeren Umgebung ab. Je größer dabei die Konzentration und die Ladungszahl der Ionen im Lösungsmittel ist, desto größer ist die Ionenstärke bzw. die Abschirmung [43]. Im Polyion bewirkt die Abschwächung der Coulombwechselwirkung eine verringerte Abstoßung zwischen den geladenen Segmenten, sodass dass Polyion sich mit zunehmender Ionenstärke knäu-



Abbildung 4.6: Konformation in Abhängigkeit der Ionenstärke. a) Die Konzentration an geladenen Ionen in Wasser ist gering, sodass sich die geladenen Segemente des Polymers durch Coulombabstoßung gerade ausrichten. b) Die Ionenstärke ist durch Zufuhr weiterer Ionen stark erhöht, sodass die Abschirmung via Hydration eine Abschwächung der Coulombwechselwirkung zwischen den geladenen Segmenten bewirkt. Das Polymer knäuelt und Schlaufen entstehen.

elt. Geknäuelte Strukturen ermöglichen eine kompaktere Struktur und eine größere Filmdicke, die Molekülketten bilden Schlaufen aus. Dadurch sind die Polymere in der Lage, sich gegenseitig zu durchdringen und es existieren Monomer, die noch nicht an Substrat- bzw. Polymerschichten gebunden sind. Somit ist es möglich, stabile Monoschichten zu erschaffen, die großflächig genug sind, damit Substrate, Polymere und Nanopartikel an diese Schichten anlagern können [43].

4.4 Spincoating

Die Realisierung des Layer-by-layer-Verfahrens erfolgt mit dem Spincoating. Wie der Name vermuten lässt werden die Polymere während der Rotation des Substrats aufgetragen. Im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren wie das Dip- oder Spraycoating bietet das Spincoating die Möglichkeit kostengünstig und zeiteffizient dünne, homogene Multischichten auszubilden [45]. Der Spincoater besteht aus einer abgeschlossenen, aber nicht hermetisch versiegelten Kammer mit einem zentralen Sockel, der in Rotation versetzt werden kann. Der Sockel besitzt in der Mitte eine Öffnung, die mit einer Vakuumpumpe verbunden ist. Bei Platzierung des Substrats auf dem Sockel wird diese Öffnung verdeckt, sodass bei angeschalteter Vakuumpumpe unter dem Substrat ein Unterdruck entsteht, der das Substrat ansaugt und fixiert. Direkt über dem Sockel befinden sich drei Einlässe, wo Flüssigkeiten wie PEI, PSS und H₂O auf das Substrat aufgeträufelt werden können. Letztlich gibt es einen Zugang, welcher gasförmigen Stickstoff in die Kammer gibt.

Zuerst wird das Substrat aus dem mit Wasser gefüllten Färbekasten entnommen. mit einer Stickstoffpistole getrocknet und auf den Sockel des Spincoaters gelegt bzw. mit der Vakuumpumpe fixiert. Die Kammer wird geschlossen und mit Stickstoff befüllt. Der Stickstoff sorgt für eine homogenere Atmosphäre und bietet den Vorteil, dass während der Beschichtung weniger atmosphärischer Sauerstoff in der Probe eingeschlossen wird. Sauerstoff ist ein Oxidationsmittel, welches insbesondere im Zusammenhang mit der Photooxidation genannt werden muss, da Photoxidation im Rahmen des Ausbleichens von TDBC in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt (Vgl. Abschnitt 2.4). Das Substrat wird nun auf eine Umdrehungszahl von $3000 \frac{1}{\min}$ beschleunigt. Anschließend werden möglichst senkrecht und zentral zum rotierenden Substrat die Polymerlösungen und destilliertes Wasser in alternierender Reihenfolge aufgetragen (Abbildung 4.7). PEI adsorbiert durch seine große Molekülstruktur gut an Metallen und Metallkomplexen, darunter auch Kalk-Natron-Glas bzw. ITO. Zuerst wird PEI aufgetragen, indem sechs Tropfen (entsprechen etwa $100\,\mu$ l) der Polymerlösung auf das Substrat beträufelt wird. Während des Auftragens verteilt sich durch die Zentrifugalkräfte die Lösung gleichmäßig über das gesamte Substrat. Nach rund fünf Sekunden werden sechs Tropfen destilliertes Wasser nachgegeben, damit der Exzess an Ionen fortgespült und mehr Polykationen eine intrinsische Ladungskompensation mit dem Substrat eingehen können. Das Beträufeln mit Wasser muss in dem Moment stattfinden, bei dem die Polymerlösung sich noch auf dem Substrat befindet, da sonst die extrinsisch gebundenen Polykationen bereits vom Substrat weggeschleudert wurden. Der Exzess an Ionen und ungebundenen Polymeren wird dann mit dem Spülvorgang und der Rotation entfernt. Es verbleiben intrinsisch geladenene, monolagige Polymerschichten mit einer Schichtdicke von wenigen Nanometern [11]. Nachdem keine Flüssigkeit auf dem Substrat zu erkennen ist, wird die nächste Polymerlösung gegensätzlicher Ladung nach dem gleichen Prinzip aufgetragen. Da PEI positiv geladene Segmente besitzt, wird darauf folgend PSS eingesetzt, welches eine negative Ladung aufweist. Auch hier werden sechs Tropfen PSS zentral auf das Substrat aufgetragen, gefolgt von sechs Tropfen H₂O nach kurzer Wartezeit. Prinzipiell kann dieser Vorgang des Auftragens gegensätzlich geladener Polymerschichten beliebig oft wiederholt werden, sodass ein Schichtsystem von über $1 \,\mu \mathrm{m}$ Dicke entsteht [45]. Genutzt werden Multischichtsysteme bspw. zur Verschiebung der LSPR der GNR nach der Fröhlich-Bedingung in Gleichung 2.19, indem



Abbildung 4.7: Illustration des Spincoatings. Alternierend werden Polyionen gegensätzlicher Ladung (rote Tropfen Polykationen (PEI), blaue Polyanionen (PSS)) aufgetragen, um so stabile Schichtungen auf Basis der Coulombwechselwirkung hervorzurufen. Damit mehr Polymere eine intrinsische Ladungskompensation eingehen und damit mehr Polymere haften bleiben, wird H₂O (graue Tropfen) zur Spülung eingesetzt, was für ein Lösen der Ionen an an den Polyionen und die damit einhergehende Entropieerhöhung sorgt.

durch die Verdrängung von Luft durch die Polymerschichten sich die dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums verändert [11].

Für die in dieser Arbeit eingesetzten Substrate ist der Prozess des Spincoatings identisch, d.h. auch ITO-Substrat wird zuerst mit PEI beschichtet, gefolgt von PSS. Es ist lediglich darauf zu achten, dass die hier verwendeten ITO-Gläser nur auf einer Seite beschichtet sind. Die mit ITO beschichtete Seite muss in der Kammer nach oben zeigen⁸. Nachdem der Exzess an (Polyan-)Ionen durch die Rotation weggespült wurde und das Substrat getrocknet ist, ist der Spincoating-Prozess abgeschlossen. Das Substrat ist für den letzten Schritt, die Platzierung der TDBC-GNR, vorbereitet.

 $^{^8 \}rm Die mit ITO$ beschichtete Seite kann durch ein Multimeter bestimmt werden. Der gemessene Widerstand beträgt je nach Abstand der Kontakte bis zu $60\,\Omega.$

4.5 Fertigstellung der Probe

An das Spincoating anknüpfend werden die TDBC-GNR auf das mit Polymeren beschichtete Substrat aufgetragen. Da die oberste Polymerschicht aus PSS besteht, welches eine negative Gesamtladung aufweist, können die nach außen hin positiv geladenen TDBC-GNR via elektrostatischer Wechselwirkung anlagern. Die mit NaCl veränderte Konformation der Molekülketten und die damit einhergehende Ausbildung von Schlaufen begünstigt die Anlagerung der TDBC-GNR, indem sie eine größere Oberfläche des PSS schafft.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung einzelner, mit TDBC ummantelter Partikel auf starke Kopplung. Um dies zu erreichen sollte die Flächenkonzentration der Partikel auf dem Substrat nicht größer als 20 pro $100\,\mu\mathrm{m}^2$ sein [13], damit der mittlere Abstand der Partikel das Abbe-Limit in der Regel nicht unterschreitet (Vgl. Abschnitt 3.2). Sonst würde ein erhöhtes Risiko bestehen, dass bei vermeintlicher Aufnahme eines Einzelpartikelspektrums tatsächlich mehr Partikel gleichzeitig gemessen werden. Neben der Konformation der Polymere spielen im Wesentlichen zwei Aspekte eine Rolle zur Beeinflussung der Partikelkonzentration auf dem Substrat: die Konzentration der TDBC-GNR-Lösung und die Einwirkzeit der Lösung auf dem Substrat. Laut Herstellerangabe beträgt die Partikelkonzentration an GNR in Lösung $3,78 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{ml}}$ bzw. es liegt eine optische Dichte von eins vor [37]. Die Konzentration eignet sich hervorragend, um Kollektivspektren aufzunehmen (sowohl in Lösung aufgenommene Extinktionsspektren, als auch auf Substrat platzierte (Vgl. [11]). Damit die von Olson et al. vorgeschlagene Partikeldichte nicht überschritten wird, wurde die TDBC-GNR-Lösung auf 10 % ihrer Eingangskonzentration gestreckt. Die Abschätzung der Partikeldichte in Lösung berücksichtigt dabei bereits vermeintliche Abweichungen durch das Entfernen des TDBC-Exzess nach dem Zentrifugieren, da beim Auffüllen mit destilliertem Wasser die TDBC-GNR-Lösung auf den gleichen Füllstand gebracht wurde wie vor dem Zentrifugieren (Vgl. Abschnitt 4.1, letzter Absatz). Des Weiteren beeinflusst die Einwirkzeit der TDBC-GNR-Lösung auf dem Substrat die Partikelkonzentration auf dem Substrat. Je größer die Einwirkzeit ist, desto mehr TDBC-GNR können an PSS anlagern. Dies ist auf die Diffusion in der Lösung zurückzuführen.

Mit einer Pipette werden $100 \,\mu$ l an TDBC-GNR-Lösung auf dem Substrat verteilt und für circa 20 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Üblicherweise wird während der Einwirkzeit eine schmale Abdeckung für das Substrat genutzt, um Verdunstungsprozesse zu verlangsamen. Nach Ablauf der Einwirkzeit wird die Abdeckung entfernt und der Uberschuss an Lösung wird mit destilliertem Wasser fortgespült. Das Substrat wird anschließend von beiden Seiten mit einer Stickstoff-Pistole getrocknet.

Für die Aufnahmen von Einzelpartikelstreuspektren wird ein Mikroskop mit Dunkelfeldkondensor in Kombination mit einem 100-fach-Objektiv verwendet. Sowohl der Dunkelfeldkondensor als auch das 100-fach-Objektiv benötigen bei Einsatz Immersionsöl, um eine maximale Lichtausbeute zu erhalten. Damit die TDBC-GNR nicht mit dem Immersionsöl in Kontakt geraten, was zu veränderten Spektren der Partikel führt, wird dem Substrat auf der Oberseite ein Deckglas mit den nahezu gleichen Flächenmaßen aufgesetzt. Verwendet werden Deckgläser der Marke Menzel mit einer Glasdicke zwischen 0, 13 mm bis 0, 16 mm. Dickere Deckgläser können für die Untersuchung nicht verwendet werden, da diese den Arbeitsabstand vom Öl-Objektiv überschreiten und damit die unter dem Deckglas befindlichen Partikel nicht mehr scharf aufgelöst würden. Das Deckglas besteht aus Borosilikatglas und ist ebenfalls für das sichtbare Spektrum durchlässig. Das Deckglas, was die gleiche Waschprozedur erfahren hat wie die Substrate, wird einfach auf die Oberseite des Substrats aufgetragen und anschließend an den Rändern mit handelsüblichem Klebeband fixiert. Es ist zu beachten, dass das Klebeband möglichst schmal ist, damit es später beim Mikroskopieren nicht in Kontakt mit dem Immersionsöl gerät. Sonst bestünde die Gefahr, dass das Ol über das Klebeband in den Zwischenraum von Substrat und Deckglas gelangt. Für diese Arbeit wurde durchsichtiges Klebeband der Marke Tesa verwendet mit einer Breite von 19 mm, welches für das Bekleben in der Breite halbiert wurde.

Die mit ITO beschichteten Substrate werden eingesetzt, um mit einem Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen von den Partikeln zu erhalten. Damit die spektral untersuchten Partikel wiedergefunden werden können, wird ein sogenanntes Finder-Netzchen eingesetzt. Finder-Netzchen sind mit Symbolen gekennzeichnete Gitter. Die Kennzeichen sind sowohl unter dem Mikroskop als auch unter dem Rasterelektronenmikroskop gut zu erkennen und bieten die notwendige Orientierung. Die hier verwendeten Finder-Netzchen sind von der Firma plano und besitzen einen Durchmesser von 3,05 mm bei einer Dicke von $13 \,\mu$ m bis $16 \,\mu$ m [48]. Die Finder-Netzchen werden vorsichtig mit einer Pinzette auf die mit Partikeln besetzte Seite des Substrats aufgesetzt und an den Rändern des Finder-Netzchens mit dünnem, durchsichtigen Klebeband auf dem Substrat fixiert. Hierbei ist zu beachten, dass das verwendete Klebeband dünn sein muss, damit bei Auftragung des Deckgla-



Abbildung 4.8: Auftragen des Findernetzchen auf das ITO-Substrat. a) Für die Arbeit verwendetes Findernetzchen der Firma plano (Abbildung von [49]). b) Verfahren zum Auftragen und Versiegeln des Findernetzchens. Zuerst wird das Findernetzchen zentral auf die Nanopartikel abgelegt. Anschließend werden zur Fixierung des Findernetzchens an den Rändern zwei dünne Klebestreifen verwendet, gefolgt von dem Deckglas. Das Deckglas wird an den Rändern ebenfalls mit zwei Klebebändern an das Substrat fixiert.

ses die Grenze des Arbeitsabstands vom Öl-Objektiv nicht überschritten wird. Des Weiteren darf das Klebeband nicht doppelseitig klebend sein, denn für die REM-Aufnahmen muss das Deckglas wieder entfernt werden. Die sehr fragile Struktur des Deckglases würde bei Entfernen sonst brechen. Nachdem das Finder-Netzchen aufgetragen wurde, kann wie oben verfahren und das Deckglas aufgesetzt werden. Der Herstellungsprozess der Probe ist damit abgeschlossen. Die Probe muss möglichst trocken und kontaktarm gelagert werden, damit Substrat und Deckglas nicht während der Lagerung beschmutzt werden.

4.6 Aufnahme von Einzelpartikelspektren

In diesem Abschnitt wird der Untersuchungsapparat vorgestellt, der zur Aufnahme von vermeintlichen Einzelpartikelspektren führt. Er beinhaltet die praktischen Handlungen, die man durchführen muss, um die in Abschnitt 3 vorgestellte Theorie umzusetzen. Der Untersuchungsapparat wird nach seinen Funktionen nach in drei Segmente gegliedert:

- 1. Lichtmikroskop Sichtbarmachung der Signale von Goldnanopartikeln
- 2. Konfokalmikroskop Isolation einzelner Signale
- 3. Spektrometer Aufnahme von Spektren

Abbildung 4.9 illustriert den Zusammenhang der drei Segmente bzw. den Verlauf des Lichtsignals, beginnend von der Lampe bis zum Spektrometer.



Abbildung 4.9: Experimentieranordnung zur Aufnahme von Einzelpartikelspektren, bestehend aus Lichtmikroskop, Konfokalmikroskop und Spektrometer. Skizziert ist der Strahlengang von der Lichtquelle über die Probe bis zu verschiedenen Zwischenstationen, um Lichtsignale zu identifizieren, isolieren und spektroskopieren. Der Strahlengang wird jeweils an römisch I und II umgeschaltet.

1. Lichtmikroskop Für das Erkennen einzelner Lichtsignale wird das inverse Labormikroskop TE2000-E der Firma Nikon verwendet⁹ [50]. Es ist eines der ersten Mikroskope, welches damals die Unendlich-Optik verwendet hat. Damit ist gemeint, dass die herkömmliche Tubuslänge von 160 mm beliebig verlängert werden kann, indem ein paralleles Strahlenbündel hinter dem Objektiv erzeugt wird, was sich erst vor dem Okular als reelles Zwischenbild wieder zusammensetzt. Dadurch kann der Strahlengang weiter manipuliert werden, sei es in Form von Filtern oder Umlenk-

⁹Als inverses wird ein Mikroskop bezeichnet, wenn die Anordnung von Objektiv und Lichtquelle entgegengesetzt des üblichen Aufbaus gerichtet ist. D.h. die Lichtquelle befindet sich oberhalb, der Objektivrevolver unterhalb des Objekttischs.

spiegeln.

Zuerst wird das Lichtmikroskop mit entsprechender Software hochgefahren und die Lichtquelle eingeschaltet. Es handelt sich dabei eine mit 100 Watt betriebene Halogenlampe, die zu den thermischen Lichtquellen gehört. Thermische Lichtquellen bilden nach dem Prinzip des schwarzen Strahlers kontinuierliche, temperaturabhängige Spektren aus. Für ein stabiles Spektrum muss der Halogenlampe eine gewisse Vorlaufzeit eingeräumt werden, damit sie auf Betriebstemperatur kommt. Das Spektrum erstreckt sich dabei von ferninfrarot bis zur anfänglichen UV-Strahlung, wodurch die Halogenlampe für Spektraluntersuchungen im sichtbaren Bereich geeignet ist. Etwaige Filter und Blenden vor dem Kondensoraufsatz sorgen dabei für ein hohes Maß an Kontrolle der Lichtintensität. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit zu erkennen, ist die korrekte Handhabung der Lichtleistung auch zwingend notwendig, da das auf der Probe befindliche TDBC anfällig für Photooxidation ist und ungewolltes Ausbleichen schon vor Beginn Aufnahme der Spektren ermöglicht. Die Probe wird somit unter abgeblendetem Licht auf dem Objekttisch platziert. Dabei ist beachten, dass das dünne Deckglas nach unten in Richtung Objektivrevolver zeigt. Nur wenn das dünne Deckglas nach unten gerichtet ist, kann das 100-fach-Objektiv zur Untersuchung benutzt werden, da der Arbeitsabstand weniger als 0,2 mm beträgt.

Nachdem die Lichtquelle eingeschaltet und die Probe auf dem Objekttisch fixiert wurde, erfolgt die Justierung des Dunkelfeldkondensors. Der Dunkelfeldkondensor, ebenfalls von der Firma Nikon erstanden [51], besitzt eine numerischen Apertur von $1, 20 \leq NA \leq 1, 43$ und kann für das Erreichen dieser Werte nur mit Immersionsöl betrieben werden. Das Immersionsöl ist von der Firma OLYMPUS und besitzt bei Raumtemperatur einen Brechungsindex n = 1,518 [52]. Über den Aufsatz der Flasche werden zwei Tropfen des Immersionsöls zentral auf den Dunkelfeldkondensor aufgetragen. Die Flüssigkeit sollte blasenfrei und möglichst vollständig die Linse des Dunkelfeldkondensors benetzen. Der Dunkfeldkondensor wird über dem Objekttisch auf den dafür vorgesehenen Sockel montiert und zur Probe hin soweit abgesenkt, bis das Immersionsöl Kontakt mit der Probe hat. Der richtige Abstand wird so eingestellt, indem bei Blick durch das Okular das Zentrum der Probe maximal beleuchtet wird¹⁰.

Letztlich wird das 100-fach-Objektiv vorbereitet. Das verwendete Objektiv ist eben-

¹⁰Zur Justierung sollte ein Objektiv geringer Vergrößerung verwendet werden, der die Projektion des Lichthohlkegels auf der Probe bei Heranführen des Dunkelfeldkondensors erkennen lässt. Der Einsatz vereinfacht dabei die Fokussierung.



Abbildung 4.10: Über das Okular aufgenommenes Bild der Probe unter einem 100fach-Objektiv. Zu erkennen sind unter anderem Lichtsignale von mit TDBC ummantelte Goldnanopartikel. Im Vordergrund befindet sich das für die REM-Aufnahmen relevante Findernetzchen, dass sich außerhalb der Fokusebene des Objektivs befindet.

falls von der Firma Nikon und erreicht bei Verwendung von Immersionsöl eine numerische Apertur von $0,5 \leq NA \leq 1,3$. Das vergleichsweise große Intervall ist damit erklärt, dass das 100-fach-Objektiv eine integrierte, verstellbare Blende besitzt, wodurch die numerische Apertur angepasst werden kann. Sie wird dabei so eingestellt, dass der Hintergrund dunkel bleibt¹¹. Nachdem ein Tropfen des Immersionsöls auf die Linse des Objektivs aufgetragen wurde, schraubt man das Objektiv in den Objektivrevolver und kann für die Untersuchung verwendet werden. Damit ist die Justierung des Lichtmikroskops abgeschlossen. Zu erkennen sind nun stark vergrößerte Lichtsignale unter dunklem Grund (Abbildung 4.10).

2. Konfokalmikroskop Im nächsten Schritt wird ein Konfokalbild der Probe aufgenommen. Hat man sich für einen Spot auf der Probe entschieden, den man genauer untersuchen möchte, so wechselt man den Strahlengang vom Okular zum Konfokalmikroskop (Abbildung 4.9, römisch I). Das Konfokalmikroskop D-ECLIPSE C1 ist von der Firma Nikon¹² und ist direkt an den unteren Ausgang des Lichtmikroskops montiert. Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, wird das Konfokalbild durch zeilenweises Rastern der Probe zusammengesetzt, weil eine 100 μ m große Lochblende vor dem Konfokaldetektor nur einen eingeschränkten Bereich der Probe auf dem

¹¹Bei größerem Öffnungsdurchmesser trifft seitlich einstrahlendes, nicht von der Probe gestreutes Licht vom Dunkelfeldkondensor in das Objektiv.

 $^{^{12}}$ Diese Version ist nicht mehr erhältlich. Das Nachfolgemodell ist das C2+.

Detektor abbilden lässt. Über eine Software kann der drehbare Spiegel angesteuert werden, wodurch man einen beliebig kleinen Bereich der Probe rastern und auf dem Monitor sichtbar machen kann. Für die Arbeit werden dabei zwei verschiedene Einstellungen verwendet. Zum einen wird der gesamte Bereich des Bildausschnitts, welcher auch beim Blick durch das Okular zu erkennen wäre, bei minimaler Abtastastfrequenz bzw. maximaler Beleuchtungszeit gescannt, wobei die Empfindlichkeit des Detektors so eingestellt wird, dass ein zum Hintergrund kontrastreiches Bild der Lichtsignale entsteht (Abbildung 4.11 a)). Dies hat den Zweck der besseren Kartografierung der zu untersuchenden Partikel, da diese wiedergefunden werden müssen, sei es zur Detektion nach dem Ausbleichen der Proben oder bei Aufnahme der REM-Bilder. Der Kontrast kann dabei verstärkt werden, indem man mehrere Scans des Bildausschnitts vornimmt und einen Durchschnitt der Lichtintensitäten bildet, um das Rauschen des Bildhintergrundes zu minimieren. Zum anderen nutzt man die Aufnahme zur gezielten Beobachtung eines Lichtsignals. Hat man sich bei Betrachtung des Realbilds der Probe (Abbildung 4.10) für ein Signal entschieden¹³, dann kann nach dem ersten Vollbild-Scan der Scanbereich mittels Software verkleinert werden (Abbildung 4.11 c)). Die Software überführt jeden gemessenen Punkt des Konfokalscans in Koordinaten, sodass bei Verkleinerung des Scanbereichs der drehbare Spiegel nur noch den ausgewählten Bereich abtastet, sodass das Konfokalbild des neuen Ausschnitts vergrößert dargestellt wird. Dabei handelt es sich nicht um eine digitale Vergrößerung, wo jeder Pixel des Bilds vergrößert wird, sondern um eine Vergrößerung bedingt durch feineres Abtasten bzw. längere Beleuchtungszeit pro Koordinate des kleineren Bildausschnitts. Somit bleibt auch bei starken Vergrößerungen der Kontrast zwischen Signal und Hintergrund weitgehend erhalten. Für die Untersuchung eines einzelnen Signals wird ein nahezu punktförmiger Ausschnitt gewählt, wodurch das Konfokalbild gänzlich mit dem Signal ausgefüllt ist (Abbildung 4.11 c)). Andere Signale werden bei der Rasterung nicht mehr detektiert, der Strahlengang beinhaltet nur noch die Information des betrachteten Partikels.

3. Spektrometer Zur Aufnahme des Spektrums wird das Signal vom Konfokaldetektor zum Spektrometer geschaltet (Abbildung 4.11, römisch II). Da sich der drehbare Spiegel und die Lochblende vom Konfokalmikroskop räumlich getrennt vom Konfokal-Detektor befinden, kann das Signal umgeleitet werden, ohne dabei die eigentliche Fokussierung des Aussschnitts zu verlieren. Über einen Glasfaseranschluss

¹³Bei Detektion des Lichtsignals geht jegliche Information über die Wellenlänge des Signals verloren, da nur die Lichtintensität der zu beobachtenden Stellen registriert wird. Dadurch können Lichtsignale farblich nicht mehr unterschieden werden, wodurch es empfehlenswert ist, Realbildaufnahmen zu tätigen.



Abbildung 4.11: Konfokalbild einer Probe mit hoher Partikelkonzentration. a) Zu sehen sind die Lichtsignale der Partikel in einer Parzelle des Findernetzchens (schwarz schattierter Rahmen) mit den Lichtsignalen der Partikel. Die rote Kolorierung ist detektorbedingt. b) Vergrößerter Ausschnitt der Parzelle. c) Der Ausschnitt kann so klein gewählt werden, dass ein vermeintlich punktförmiges Rastern möglich ist. Dies ermöglicht eine völlige Isolation eines Lichtsignals von anderen.

gelangt das Signal in das Spektrometer, welches von der Firma Andor Solis erstanden ist. Das Spektrometer besteht aus zwei Teilen: dem Spektographen Kymera 328i-B1-SIL [53] und der CCD-Kamera Newton EMCCD. Während der Spektrograph mittels eines Gitters das Signal spektral zerlegt, fängt die CCD-Kamera das Signal auf. Die Detektoren zählen über die verbaute Halbleitersensorik die auftretenden Photonen bzw. die aus dem Halbleiter ausgebildeten Elektronen. Die Position der Sensoren wird dann einer Wellenlänge zugeordnet, wonach bei Zusammenführung der gezählten Elektronen mit der Wellenlänge sich das Spektrum zusammensetzt.

Spektren nicht selbstleuchtender Objekte sind maßgeblich von der Intensitätsverteilung der Lichtquelle abhängig. Ist die Intensität der Lichtquelle nicht gleichverteilt, was der Regelfall ist, dann werden die Partikel schon eingangs in verschiedenen Frequenzbereichen unterschiedlich stark angeregt. Dadurch werden relevante Kenndaten eines Spektrums wie Minima und Maxima sowie Linienbreiten verfälscht. Des Weiteren verfälschen auch externe Signale wie die Raumbeleuchtung oder Streulicht des Substrats, die zusätzlich in den Detektor gelangen [13]. Um das Spektrum $I_S(\lambda)$ des Signals zu korrigieren, muss ein Hintergrund- $I_H(\lambda)$ und Referenzspektrum $I_R(\lambda)$ aufgenommen werden. Das Referenzspektrum bildet dabei das Spektrum der Lampe ab, während das Hintergrundspektrum etwaige Signale ohne Vorhandensein der Lichtquelle detektiert¹⁴. Das von Hintergrund und Referenz bereinigte Signal $I(\lambda)$

¹⁴Für die Aufnahme des Referenzspektrums muss der Dunkelfeldkondensor entfernt werden, da sonst kein Licht in den Detektor gelangt. Die Lichtintensität der Lampe und die Lichtdurchlässigkeit des Substrats sehr hoch ist, kann die Extinktion des Substrats vernachlässigt und

ergibt sich über den Zusammenhang [13]

$$I(\lambda) = \frac{I_S(\lambda) - I_H(\lambda)}{I_R(\lambda) - I_H(\lambda)}.$$
(4.1)

Die Spektrometer-Software von Andor Solis bietet einen integrierten Modus, wo nach einmaliger Aufnahme von Referenz und Hintergrund das Spektrum des bereinigten Signals entsprechend obiger Gleichung sich direkt anzeigen lässt, sodass man sofort Schlüsse auf das beobachtende Objekt ziehen kann. Alle in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren sind einem Spektralbereich zwischen 450 nm und 700 nm aufgenommen bei einer Beleuchtungszeit von 60 Sekunden¹⁵. Mithilfe der integrierten Kühlung von bis zu -60 C sind so gute Signale detektierbar ohne dabei zu viel Zeit zu verlieren, da durch die Beleuchtung die Lichtquelle der Ausbleichprozess voranschreitet. Bedingt durch den prinzipiellen Aufbau der Dunkelfeldmikroskopie handelt es sich stets um vorwärts gerichtete Streuspektren der Partikel.

4.7 Aufnahme von REM-Bildern

Nach der spektralen Untersuchung der Probe erfolgt die Verifizierung und Vermessung der Partikel unter dem REM. Dazu wird das Deckglas der Probe entfernt, wodurch der Primärstrahl den Partikeln zugänglich gemacht wird. Die auf dem Substrat platzierten Klebestreifen verhindern dabei das Verrutschen des Findernetzchens. Die Unterseite des Substrats muss zusätzlich mithilfe von Ethanol vom Öl befreit werden, da Verunreinigungen in einer Hochvakuumkammer sich von der Probe lösen und das REM beschmutzen [32].

Es ist zu betonen, dass nur die mit ITO beschichteten Substrate verwendet werden dürfen, da sonst der Primärstrom nicht vom Substrat abfließen kann. Die Folge wäre eine elektrostatische Aufladung der Probe, wodurch zusätzlich Sekundärelektronen aus dem Material austreten und Abbildungsartefakte entstehen [32]. Dies führt zu einer Verschlechterung der Bildqualität und kann bei Erreichen zu großer Ladungsmengen den Primärstrahl ablenken oder Partikel vom Substrat lösen. Da ITO nur als Schicht auf dem Substrat aufgetragen ist, der Kontakt für den Abfluss des Primärstroms aber sich an der Unterseite befindet, wird mit Silberleitpaste eine Verbindung zwischen Ober- und Unterseite des Substrats hergestellt.

damit auf eine Leerprobe verzichtet werden.

¹⁵Für das Anwenden der Gleichung ist es nötig, dass alle Spektren die gleiche Beleuchtungszeit besitzen. Damit bei Aufnahme des Referenzspektrum die Sättigungslinie des Detektors erreicht wird, müssen Graufilter zur Dämpfung der Intensität eingesetzt werden.

Nachdem die Silberleitpaste getrocknet ist, kann die Probe in der Hochvakuumkammer platziert werden. Dazu wird die Probe auf den Probenhalter gesetzt, welcher dann über eine Schleuse in die Probenkammer geführt wird. Die Hochvakuumpumpe wird anschließend eingeschaltet. Nachdem der notwendige Unterdruck hergestellt ist, wird von der Kathode aus der Elektronenstrahl erzeugt und die Probe entsprechend abgetastet. Je nach Vergrößerung wird eine höhere Beschleunigungsspannung gewählt und Ablenkspulen so ausgerichtet, dass ein unverzerrtes, kontrastreiches Bild entsteht.
5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit vorgestellt und diskutiert. Ziel der Arbeit war die Untersuchung einzelner Plasmon-Exziton-gekoppelter Systeme auf starke Kopplung. Es sollte die Frage beantwortet werden, ob unter einem vermeintlich schwach gekoppelten Ensemblespektrum ummantelter Nanopartikel sich stark gekoppelte, einzelne Partikel befinden. Dazu wurden mit TDBC ummantelte GNR mit einer Ausdehnung von rund 67 nm verwendet und (vorwärtsgerichtete) Streuspektren des gekoppelten sowie des entkoppelten Systems aufgenommen. Aus den Spektren wurden anschließend die relevanten Kenndaten wie Resonanzposition und Linienbreite bestimmt, woraus mit Gleichung (2.45) die Kopplungskonstante abgeleitet werden konnte. Letztlich ist nach Kriterium (2.47) die Kopplungskonstante mit den Linienbreiten bzw. Dämpfungskonstanten ins Verhältnis zu setzen um zu entscheiden, ob das System stark oder schwach gekoppelt ist.

Für die Arbeit wurden insgesamt 30 Spektren vermeintlich einzelner Partikel aufgenommen und analysiert. Dabei traten im Kern wiederholt zwei Typen von Einzelpartikelspektren auf, die in Abbildung 5.1 dargestellt sind. Während die blauen Kurven jeweils ein Plasmon-Exziton gekoppeltes Spektrum zeigen, stellen die orangen Kurven das entkoppelte Spektrum eines Plasmons dar. Bei Betrachtung der blauen Kurven fällt auf, dass beide gekoppelten Spektren zwei Maxima ausbilden, getrennt von einem lokalen Minimum bei rund 2,1 eV. Dieses Minimum entspricht zum einen der Resonanzposition des Exzitons, zum anderen der ungefähren Position des Plasmons im orangen Spektrum. Die Aufspaltung des blauen Spektrums an der Resonanzstelle von Plasmon und Exziton zeigt, dass die Spektren von einem Plasmon-Exziton gekoppelten System stammen müssen. Die Maxima stellen jeweils das hochenergetische Plexziton-Polariton (UP) und das niederenergetische Plexztion-Polartion (LP) dar. Besonders auffällig in der Darstellung sind die unterschiedlichen Ausprägungen der Maxima in den gekoppelten Spektren. Während Abbildung 5.1 a) ein sehr dominantes LP mit einem schwachen UP-Maximum aufweist, zeigt b) nahezu gleich große Maxima mit einer vergrößerten Linienbreite beim UP. Der Grund für die verschiedenen Ausprägungen in den beiden Spektren ist im jeweiligen Plasmon zu finden. Bei Vergleich beider Plasmonen zeigen sich unterschiedliche Resonanzpositionen und Linienbreiten. Während das Plasmon aus Abbildung 5.1 a) eine Resonanzposition bei $\omega_{P,a} = 2,05 \,\mathrm{eV}$ mit einer Linienbreite von $\gamma_{P,a} = 0,18 \,\mathrm{eV}$ ausbildet, besitzt das Plasmon aus b) seine Resonanz bei $\omega_{P,b} = 2,14 \,\mathrm{eV}$ mit einer Linienbreite von $\gamma_{P,b} = 0,27 \,\mathrm{eV}$. Unter der Annahme, dass die Exzitonen in den Spektren eine konstante Resonanzfrequenz $\omega_E = 2, 1 \text{ eV}$ und Linienbreite von $\gamma_E = 0,047 \text{ eV}$ aufwei-



Abbildung 5.1: a), b) Beispiele für die in dieser Arbeit gemessenen Spektren einzelner, gekoppelter Plasmon-Exziton-Systeme (blaue Kurve) und entkoppelte Systeme (orange Kurve).

sen¹⁶ [25], erkennt man in Abbildung 5.1 a) eine zum Exziton rotverschobene, in b) eine blauverschobene Plasmonposition. Somit hängt es primär von der Position des Plasmons relativ zum Exziton ab, inwieweit eine unterschiedliche Ausprägung der Plexzitonen vorliegt. Der Zusammenhang von Resonanzposition und Amplitude der Plexzitonen ist unter anderem in von Stete et al. [25] untersucht worden, als die Resonanzfrequenz des Plasmons durch Erhöhung der Permittivität stetig verändert wurde. Dort ist die Zunahme der Intensität und Linienbreite des LP bei Rotverschiebung des Plasmons deutlich zu erkennen.

Für die Bestimmung der Kopplungsstärke und Klärung der Frage nach starker Kopplung ist das Ermitteln der Resonanzposition und Linienbreite der Spektren unerlässlich. Um die spezifischen Kenndaten zu ermitteln, wurde eine Fitfunktion nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet (Abbildung 5.2). Das gekoppelte Spektrum kann sich dabei als Summe zweier Lorentzkurven und einer konstanten Funktion gedacht werden, da Plexziton-Anregungen Eigenschaften analog zu einem gedämpften Oszillator besitzen. Dabei wird die Lebensdauer der Anregung mit der Dämpfungskonstanten identifiziert. Selbiges gilt für das Plasmon im entkoppelten Spektrum, wo jedoch nur eine Lorentzfunktion verwendet wird. Die konstante Funktion berücksichtigt dabei etwaiges Hintergrundrauschen. Die Resonanzposition ω_0 und Linienbreite bzw. Dämpfungskonstante γ der Anregung entsprechen den Größen aus Gleichung (2.52). Möchte man hingegen Ensemblespektren analysieren, dann muss anstelle einer Lorentzverteilung die Gaußverteilung angesetzt werden. Dies liegt in der inhomogenen Linienverbreiterung des Spektrums begründet, wenn

¹⁶Diese Annahme muss getätigt werden, da es bisher nicht möglich ist, die Resonanzfrequenz des Exzitons einzeln zu messen. Die Kenndaten ergeben sich aus in Wasser gelöstem TDBC.



Abbildung 5.2: Vorstellung der Fitfunktion zur Analyse der Daten. Die Fitfunktion wird zur physikalischen Interpretation in drei Komponenten zerlegt. Die Lorentzfunktionen stellen die Plexzitonanregung, die Konstante etwaiges Hintergrundrauschen dar.

viele Partikel unterschiedlicher Resonanzen gleichzeitig gemessen werden. Werden ausreichend viele Partikel gemessen, dann nähert sich die Anregung einer gaußförmigen Verteilung an. Die Resonanzfrequenz der Kollektivanregung entspricht dabei dem Erwartungswert, die Linienbreite kann mit der vollen Halbwertsbreite (FWHM) identifiziert werden:

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma,\tag{5.1}$$

wobei σ die Standardabweichung der Gaußverteilung ist.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Arbeit vorgestellt. Der erste Abschnitt befasst sich mit dem Ausbleichenprozess, indem bei mehreren Partikeln zeitaufgelöste Spektren aufgenommen wurden, um eine Aussage über die Ausbleichdauer der Partikel zu fällen. Abschnitt 5.2 befasst sich mit der inhomogenen Linienverbreiterung, wo insgesamt 60 Spektren von Plasmon-Exziton gekoppelter Systeme detektiert und hinsichtlich ihrer Charakteristika (Resonanzposition, Linienbreite) untersucht wurden. Von den 60 Partikeln sind anschließend 30 ausgebleicht worden, wodurch eine Bestimmung der plasmonischen Eigenschaften des Partikels und damit eine Angabe über die Kopplungskonstante zur Beantwortung der Frage nach starker Kopplung ermöglicht wird. Dies wird in Abschnitt 5.3 diskutiert. Von den 30 Partikeln wurden letztlich 15 REM-Aufnahmen aufgenommen. Zum einen ist es dadurch möglich, die Nanopartikel auf dem Substrat zu identifizieren und zu schauen, inwieweit die gemessenen Signale von einem oder mehreren Partikeln stammen. Zum anderen kann die Geometrie der GNR mit untersucht werden, sodass man weitere Schlüsse über inhomogene Verbreiterung und die Abhängigkeit starker Kopplung vom Modenvolumen der Plasmonen ziehen kann. Die REM-Aufnahmen werden in Abschnitt 5.4 vorgestellt und diskutiert.

5.1 Zeitaufgelöste Spektren ausbleichender Proben

Dieser Abschnitt analysiert den zeitlichen Verlauf des Ausbleichens bzw. der Photooxdiation von TDBC und diskutiert die sich daraus ergebenen Konsequenzen für spektrale Untersuchungen von Plasmon-Exziton gekoppelter Systeme. Die Photooxidation ist ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Damit in Abschnitt 5.3 die Kopplungskonstante bestimmt werden kann und Aussagen über starke Kopplung getroffen werden können, muss die Resonanzfrequenz und Linienbreite des Plasmons bestimmt werden. Eine kosteneffiziente Methode stellt das Ausbleichen dar, da lediglich eine intensive Lichtquelle ausreicht, um die Photooxidation auszulösen. Üblicherweise wird dazu ein Laser eingesetzt, wie in vielen Arbeiten bereits gezeigt wurde [7, 25, 10, 24]. Dort wurde u.a. ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Intensität von $1 \frac{kW}{cm^2}$ wurde eingesetzt, um die Exzitonen im TDBC entsprechend anzuregen und den Photooxidationsprozess zu ermöglichen. Im Laufe dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass bereits die Lichtquelle eines Labormikroskops ausreicht, um das Ausbleichen zu initiieren bzw. zu beschleunigen. Abbildung 5.3 a) zeigt ein vermeintliches Einzelpartikelspektrum, welches bereits nach circa 20 min Beleuchtung unter dem Dunkelfeldmikroksop kein lokales Minimum der aufgespaltenen Spektren mehr aufweist. Nach spätestens 20 min ist dann keine weitere Veränderung des Spektrums mehr festzustellen, woraufhin der Schluss gezogen werden kann, dass spätestens zu dem Zeitpunkt eine vollständige Entkopplung des Systems vorliegt. Für die Untersuchung aufgespaltener Spektren TDBC ummantelter GNR erweist sich dies als besonders problematisch, da schon das Ausrichten der Probe auf dem Objekttisch, die Justierung des Dunkelfeldkondensors und des 100-fach-Objektivs das Ausbleichen sämtlicher Partikel im beleuchteten Bereich voranschreiten lässt. Spätestens bei Einsatz des Konfokalmikroskops und des Spektrometers wird allerdings die volle Leistung der Lichtquelle benötigt, damit man ein gutes und isoliertes Signal des vermeintlich einzelnen Partikels aufnehmen kann, wodurch das Ausbleichen während der Messung nicht weiter unterdrückt werden kann.

Um den zunächst unerwünschten Effekt der Photooxidation während der Suche nach aufgespaltenen Spektren von TDBC-ummantelten GNR zu verringern, wurden spezielle Filter eingesetzt. In dem Mikroskop ist eine Halogenlampe mit einer Eingangsleistung von 100 W verbaut. Nach dem Prinzip des schwarzen Strahlers entsteht bei



Abbildung 5.3: Darstellung mehrerer zeitaufgelöster Spektren. a) Ohne Einsatz von Filtern ist bereits nach 20 min kein Minimum mehr zu erkennen. b),
c) zeigen unter Einsatz von Filtern deutlich langlebigere Spektren Plasmon-Exziton-gekoppelter Systeme. d) Heatmap von c).

der thermischen Lichtquelle ein kontinuierliches Spektrum, welches sich von ultraviolett bis tiefinfrarot erstreckt mit einem Maximum im sichtbaren Bereich. Die Intensität des Lichts von der Lichtquelle, welches auf die Probe fällt, ist deutlich geringer. Während sich bei Bestrahlung der Lichtquelle ohne Dunkelfeldkondensor eine Intensität von rund 150 $\frac{mW}{cm^2}$ ergibt, reduziert sich diese bei Einsatz eines Dunkelfeldkondensor auf circa 40 $\frac{mW}{cm^2}$ 17. Um insbesondere die Infrarotstrahlung der Lichtquelle zu reduzieren, wird CALFLEX- und KG3-Glas als Wärmefilter zwischen Lichtquelle und Probe eingesetzt. Dadurch wird gewährleistet, dass hauptsächlich nur Licht im sichtbaren Bereich auf die Probe fällt, welches für die Messung relevant ist. Dadurch ergibt sich eine reduzierte Lichtintensität von 77 $\frac{mW}{cm^2}$ ohne Dunkelfeldkondensor bzw. 5 $\frac{mW}{cm^2}$ mit Dunkelfeldkondensor.

 $^{^{17}}$ Messung ohne Dunkelfeldkondonsors mithilfe eines Thermoelements im Spektralbereich von 190 nm bis 111 μ m. Messung mit Dunkelfeldkondensor mithilfe einer Photodiode mit Messbereich von ultraviolett bis infrarot.

Die Verringerung der Gesamtintensität des einfallenden Lichts ermöglicht eine verlangsamte Photooxidationsrate, was anhand der Spektren in Abbildung 5.3 b) bis d) zu erkennen ist. Für ein Signal b), dessen Spektrum vergleichbar ist mit dem von a), ist ein Minimum nach 20 min Beleuchtungszeit unter Einsatz der Filter noch sichtbar. In Fällen wie in c), wo die Maxima annähernd gleich groß sind, ist die Aufspaltung der Resonanzfrequenzen deutlich länger detektierbar. Abbildung 5.3 d) präsentiert dabei den Ausbleichprozess von c) in einer detaillierten Heatmap, wobei die Kolorierung die Intensität der Streuung zu einem bestimmten Zeitpunkt wiedergibt.

Die Ergebnisse zeigen, dass ein Ausbleichen während der Untersuchung nicht verhindert, sondern nur abgeschwächt werden kann. Demzufolge muss davon ausgegangen werden, dass vor allem bei mehreren Messungen einzelner Partikel auf demselben Beleuchtungsgebiet Partikel mit geringerer Aufspaltung bzw. Kopplungskonstante detektiert werden, je länger die Untersuchung andauert. Der Einsatz stärkerer Filter führt zu einem schwächeren Signal der Partikel, wodurch längere Messzeiten am Spektrometer durchgeführt werden müssen für ein Spektrum gleich guter Qualität. Der Einsatz einer mit gasförmigen Stickstoff versehenen Druckluftpistole zur Schaffung einer Sauerstoff reduzierten Umgebung, wie Zengin et al. in ihrer Arbeit einsetzte [24], hat zu keiner zusätzlichen Verlängerung der Lebensdauer der Partikel geführt. Dies ist vermutlich auf den Verschluss der Probe durch das Deckglas zurückzuführen, wo ohnehin der atmosphärischer Sauerstoff nicht in der Lage ist, die Partikel zu erreichen.

5.2 Inhomogene Verbreiterung

Ein Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der inhomogenen Verbreiterung des Kollektivspektrums. Angenommen wird, dass die einzelnen Partikel keine einheitlichen Resonanzpositionen und Linienbreiten ausbilden, wodurch bei Aufnahme mehrerer Partikel gleichzeitig eine inhomogene Verbreiterung des Kollektivspektrums eintritt. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden insgesamt 60 Spektren einzelner, mit TDBC ummantelte GNR aufgenommen und auf die Resonanzposition und Linienbreite der Plexzitonen untersucht. Für die Aufnahme der Spektren wurden dabei verschiedene Gebiete auf der Probe gewählt, da insbesondere die Gefahr des Ausbleichens der zuletzt aufgenommenen Partikel bestünde. Zur Vermeidung einer Stichprobenverzerrung wurden die untersuchten Partikel möglichst zufällig ausgewählt, indem die Partikel nur durch das monochromatische Konfokalbild ausgewählt wurden, sodass unterschiedliche Farbeindrücke bei einem Realbild kein Auswahlkri-



Abbildung 5.4: Vergleich verschiedener Plasmon-Exziton-gekoppelter Spektren. a) Heatmap von 60 verschiedenen Spektren. Rote Zonen zeigen Bereiche hoher Intensitäten, blaue Zonen entsprechend niedrige Intensitäten. b) Vergleich eines exemplarischen Einzelpartikelspektrums mit dem Summenspektrum der 60 Partikel aus a) sowie eines unabhängig aufgenommenen Kollektivspektrums.

terium mehr darstellen. Denn wie in Abbildung 4.10 auf Seite 65 sind bei Blick durch das Okular gleich mehrere Farbeneindrücke wahrzunehmen. Dies ist auf die verschiedenen gekoppelten Spektren, wie man es in den Diagrammen zuvor gesehen hat, zurückzuführen. Da das menschliche Auge auch kein gutes Spektrometer darstellt, wird auf den Farbeindruck verzichtet. Bei Betrachtung der Spektren unter dem Spektrometer hingegen wurden jedoch nur die Partikel in die Auswertung mit einbezogen, die mindestens ein lokales Minimum in dem erwarteten Bereich von 589 nm vorweisen konnten, da mit Vergleich von Abbildung 5.3 fehlende Minima ein Hinweis auf fortgeschrittenes Ausbleichen der Partikel ist.

Die Spektren sind in Abbildung 5.4 a) in Form einer Heatmap mit der Partikelnummer in der Ordinatenachse und der Streuung als Kolorierung aufgeführt. Deutlich erkennbar sind durch die rote Kennzeichnung die globalen Maxima der Spektren im Bereich zwischen 2 eV bis 2, 1 eV. Vor allem im Vergleich zur Heatmap in Abbildung 5.3 d) sind meistens keine zwei roten, getrennte Bereiche pro Spektrum zu erkennen, sondern ausgedehnte grün-gelbe Bereiche von 2, 1 eV bis 2, 2 eV mit einer Intensität halb so groß wie die globalen Maxima. Das lässt darauf schließen, dass ein Großteil der aufgenommenen Spektren eine Intensitätsverteilung aufweisen wie in Abbildung 5.1 a), d.h. sie besitzen eine asymmetrische Intensitätsverteilung mit einem dominanten LP hoher Intensität und einem rezessiven UP niedriger Intensität. Dazu im Vergleich gibt es nur wenige Spektren, welche eher Abbildung 5.1 b) entsprechen, wo beide Plexzitonen eine annähernd gleich große Intensität aufweisen.

Für die Aufnahme eines Kollektivspektrums wurden unverdünnte Proben verwendet (Vgl. Abschnitt 4.5). Um eine Abschätzung über die Anzahl der Partikel zu gegeben, die zum Kollektivspektrum beitragen, wurde ein eine Probe mit Findernetzchen verwendet und nur das Spektrum aus einem Quadrat des Findernetzchens gemessen. Die Anzahl der Partikel werden über das Konfokalbild ausgezählt. Es ergeben sich rund 850 Partikel auf einer Gesamtfläche von $2500\,\mu\mathrm{m}^2$. Die Zahl kann dabei als untere Grenze angesehen werden, da nach dem Abbe-Limit nicht garantiert werden kann, ob das Licht eines Signals nicht von mehreren Partikeln stammt. Das Kollektivspektrum wurde dann durch permanentes Abrastern der gesamten Fläche via Konfokalmikroskop aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 5.4 b) dargestellt. Mit aufgeführt ist ein exemplarisches Einzelpartikelspektrum sowie das Summenspektrum der 60 aufgenommenen Einzelpartikel. Zum besseren Vergleich wurden die Spektren in der Darstellung normiert. Dadurch kann man gut erkennen, dass die Ausprägung des UP vom Kollektivspektrum am größten ist, was sowohl die Resonanzposition als auch die Linienbreite angeht. Auch eine Verschiebung zu höheren Energien ist mit zunehmender Anzahl an gemeinsam gemessenen Partikeln festzustellen. Hingegen stark übereinstimmend sind alle Spektren bezüglich der Resonanzposition des LP. Die Form des Kollektivspektrums überrascht dabei nicht, da ein Großteil der einzelne Partikel eine ähnliche Form bzw. Intensitätverteilung aufweisen. Auch die UP-Position des Kollektivspektrum erscheint plausibel, wenn man diejenigen Partikel berücksichtigt, deren UP-Resonanz dominanter ist als die LP-Resonanz. Etwas verwunderlich hingegen erscheint die Abweichung des UP vom Summenspektrum zum Kollektivspektrum, da das höherenergetische Plexziton des Summenspektrums sichtbar rotverschobener ist als das des Kollektivspektrums. Ein Grund kann der Ausbleichvorgang sein, der während der Messung der einzelnen Partikel stattfindet. Aufnahmen von Kollektivspektren sind deutlich einfacher als Einzelpartikelspektren, da ein Suchen und Ausrichten auf einzelne Punkte der Probe nicht erforderlich ist. Demnach ist die Beleuchtungszeit außerhalb der Spektrometermessung der Partikel sehr kurz, sodass davon ausgegangen werden kann, dass nahezu kein Ausbleichprozess stattgefunden hat. Einzelpartikelspektren hingegen benötigen mehr Zeit zum Justieren, sodass trotz des Auswahlkriteriums, ein lokales Minimum in den Spektren zu erkennen, die Partikel bereits angefangen haben, auszubleichen. Um auch quantitativ die Frage nach der inhomogenen Verbreiterung zu beantworten, wurden sowohl für die Einzelpartikelspektren, als auch für das Summen- und Kollektivspektrum zu Beginn des Kapitels aufgeführte Fitfunktionen angesetzt, um die Kenndaten zu analysieren und zu vergleichen. Abbildung 5.7 zeigt dabei die Verteilung von Resonanzposition und Linienbreite des LP und UP in Form von



Abbildung 5.5: Verteilung der Resonanzposition und Linienbreite von UP und LP 60 aufgenommener Einzelpartikelspektren. MW stellt den Mittelwert, STBW die Standardabweichung der darunter befindlichen Verteilung an. Die Kenndaten des Summen- und Kollektivspektrums sind als senkrechte, gestrichelte Linien markiert.

Histogrammen an. Zu erkennen ist eine deutlich vergrößerte Linienbreite des Kollektivspektrums. Während die Linienbreite von 0, 207 eV größer ist als über 60% der gemessenen Spektren, ist die Linienbreite mit 0, 1 eV sogar größer als 85% der Einzelpartikelspektren. Das Summenspektrum zeigt ähnliche Tendenzen, doch vor allem beim LP entspricht die Linienbreite nahezu dem Erwartungswert der Verteilung. Bei Vergleich der Linienbreiten der Kollektiv- und Summenspektren mit der Verteilung der Resonanzfrequenzen zeigt sich allerdings, dass die Resonanzfrequenzen mit einer Spannweite von bis zu 0,06 eVeV eine nicht zu vernachlässigende Verteilung besitzt, wodurch die Tendenz der inhomogenen Verbreiterung bestätigt werden kann.

Dieser Abschnitt hat gezeigt, dass eine inhomogene Verbreiterung des Kollektivspektrums vorliegt. Dies gilt insbesondere bei Betrachtung des UP, welches breiter und blauverschobener ist als die Einzelpartikelspektren. Zwar muss das Ausbleichen der Partikel mit berücksichtigt werden, doch bestätigt zumindest der Vergleich zum Summenspektrum die entsprechende Verbreiterung. Inwiefern die gemessenen Signale vermeintlicher Einzelpartikel wirklich von einzelnen Partikeln stammen, oder ob durch das Abbe-Limit verdeckt mehrere Partikel gemessen wurden, ist für die Beantwortung der Frage nach inhomogener Verbreiterung unerheblich, da bei den gemessenen Signalen verschiedene Resonanzpositionen gemessen wurden.

5.3 Bestimmung der Kopplungsstärke

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Bestimmung der Kopplungskonstanten Plasmon-Exziton gekoppelter Systeme und geht der Frage der starken Kopplung nach. Dazu wurden insgesamt 30 vermeintlich einzelne Partikel spektral untersucht. Die Bestimmung der Kopplungskonstante g erfolgt nach Gleichung (2.45) aus dem klassischen Ansatz des gekoppelten Oszillators (Vgl. Abschnitt 2.3). Dafür ist die Ermittlung der Resonanzposition von LP, UP sowie vom Plasmon und Exziton nötig. Im ersten Schritt werden dazu die Spektren Plasmon-Exziton gekoppelter einzelner Partikel aufgenommen und anschließend für das Ausbleichen mindestens eine Stunde der Beleuchtung der Mikroskopielampe ausgesetzt, sodass am Ende die Spektren des entkoppelten plasmonischen Systems aufgenommen werden kann. Die Resonanzfrequenz und Linienbreite des Exzitons erfolgt aus der Aufnahme eines Extinktionsspektrums von in Wasser befindlichen TDBC gleicher Konzentration wie bei der Probenherstellung.

Die Aufspaltung der Plasmon- bzw. Exziton-Frequenz in die neuen Plexziton-Frequenzen kann am besten mit der Anticrossing-Darstellung nach Abbildung 2.10 aus Abschnitt 5.3 visualisiert werden, indem die Plexziton-Frequenzen in Abhängigkeit der gemessenen Plasmon-Frequenz aufgestellt werden. Das Ergebnis der Aufreihung ist in Abbildung 5.6 a) zu erkennen. Die blauen bzw. roten Punkte zeigen die Position von UP und LP, die durchgezogenen Linien die Positionen von Plasmon und Exziton an. Nach Stete et al. verläuft das Ausbleichen nicht ganz rückstandsfrei [11], d.h. die gemessene Plasmonresonanz des ausgebleichten Partikels gibt nicht die wahre Plasmonenresonanz wieder. Dies ist auf das verbleibende TDBC auf dem Partikel zurückzuführen, da ein Ausbleichen lediglich die Auslöschung des Exzitons, nicht aber des TDBC zur Folge hat. Dadurch sind die gemessenen Plasmonfrequenzen rotverschoben, was in Abbildung 5.6 a) daran erkennbar ist, dass sich die LP-Resonanzen deutlich näher an der Plasmonfrequenzen befinden als die UP-Resonanzen an der Exzitonfrequenz. Um den Korrekturterm $\omega_{p,k}$ zu ermitteln bietet sich die Bestimmung von q nach Gleichung (2.45) an. Dabei können drei leicht unterschiedliche Herangehensweisen vorgenommen werden. Entweder man nimmt nur eine der beiden Resonanzfrequenzen LP oder UP und bestimmt mit Einsetzen der Plasmon- und Exzitonfrequenz die Kopplungskonstante oder man geht über die Differenz $\Delta = \omega_{UP} - \omega_{LP}$. Die Bestimmungsgleichungen lauten jeweils wie folgt:

$$g_{\Delta} = \sqrt{\frac{\left(\omega_{UP} - \omega_{LP}\right)^2}{4} - \frac{\left(\omega_P - \omega_E\right)^2}{4}} \tag{5.2}$$

$$g_{UP} = \sqrt{\left(\omega_{UP} - \frac{\omega_P - \omega_E}{2}\right)^2 - \frac{\left(\omega_P - \omega_E\right)^2}{4}} \tag{5.3}$$

$$g_{LP} = \sqrt{\left(\frac{\omega_P - \omega_E}{2} - \omega_{LP}\right)^2 - \frac{(\omega_P - \omega_E)^2}{4}}.$$
(5.4)

Wenn man die Resonanzfrequenzen der gemessenen Daten und der des Exzitons in die Gleichungen einsetzt, müsste der Theorie nach (für vernachlässigbar kleine Dämpfungskonstanten) $g_{\Delta} = g_{LP} = g_{UP}$ gelten. Offensichtlich zeigt Abbildung 5.6 c) bei Auflistung der Kopplungskonstanten für jeden Punkt für jedes g, dass im Mittel stets $g_{LP} < g_{\Delta} < g_{UP}$ gilt. Der Abstand der Mittelwerte zueinander ist dabei so groß, dass das nicht mehr auf Messunsicherheiten der Daten zurückzuführen ist: es existiert eine systematische Messabweichung. Verschiebt man hingegen die Resonanzfrequenz des Plasmonen um $\omega_{p,k} = +0,0635 \,\text{eV}$, dann ergibt sich eine mittlere Kopplungskonstante von $g_{\Delta} = g_{LP} = g_{UP} = 0,07 \,\text{eV}$. Das Ergebnis der Verschiebung ist in 5.6 c),d) aufgeführt. Zu erkennen ist in b) nun eine symmetrische Darstellung der Punkte um die gekreuzten Linien sowie eine Aufspaltung der Frequenzen an der Stelle $\omega_P = \omega_E = 2,11 \,\text{eV}$. Es ergibt sich eine dafür eine mittlere Kopplungsstärke von Kollektivspektren gleicher TDBC-GNR-Konfiguration mit 0, 145 eV nahezu übereinstimmt.

Das Plasmon-Exziton gekoppelte System unterliegt starker Kopplung, wenn die Ungleichung $k = \frac{4g}{\gamma_p + \gamma_e} > 1$ erfüllt ist. Mit Kenntnis der Kopplungskonstante der einzelnen Partikel kann nun das Kriterium der starken Kopplung (Gleichung (2.47)) benutzt werden, indem zu den Kopplungskonstanten der einzelnen Partikel die Dämpfungskonstanten von Plasmon und Exziton hinzugezogen wird. Verwendet dabei wurde für für die Kopplungskonstante $g\Delta$, da es sich bei den Simulationen zu $\omega_{p,k}$ sich stets innerhalb der beiden anderen Kopplungskonstanten befand.

Das Histogramm in Abbildung 5.7 zeigt, dass ein Großteil der Partikel sich in einem stark gekoppelten Regime befinden. Dabei werden Werte von bis zu 1.8 angenommen. Besonders interessant ist der Vergleich mit dem Summen- und Kollektivspektrum, die aufgrund der inhomogenen Verbreiterung der Partikel eindeutig als



Abbildung 5.6: a) Anticrossing-Darstellung. Aufgetragen werden die Plexziton-Positionen gegenüber den gemessenen Plasmonpositionen. c) Bestimmung der Kopplungskonstanten nach drei verschiedenen Ansätzen. Bei den rein gemessenen Plasmonresonanzen tritt durch den Verbleib des TDBC am GNR eine systematische Messabweichung auf, wodurch sich die Kopplungskonstanten unterscheiden. d) Das Plasmon wird soweit verschoben, bis alle Kopplungskonstanten identisch sind. Dadurch ergibt sich in der Anticrossing-Darstellung b) eine symmetrische Verteilung der Plexzitonen um die gekreutzen Linien.



Abbildung 5.7: Anwendung der Kriterien zu starker Kopplung. Zu sehen ist für jedes untersuchte Partikel der Wert der Kopplung für unterschiedliche Kopplungskonstanten und Kriterien. Die schwarze gepunktstrichelte Linie stellt die Grenze für starke Kopplung dar. Ein Wert über eins bedeutet deutet auf ein stark gekoppeltes Regime hin.

schwach gekoppelt deklariert werden.

5.4 REM-Aufnahmen einzelner Partikel

Von den 30 spektroskopisch analysierten Partikeln wurde anschließend die Hälfte unter dem REM untersucht. Für die Aufnahmen von REM-Bilder wurden zwei Ziele verfolgt. Zum einen soll mit Absenkung des Abbe-Limits überprüft werden, inwieweit die von Olson et al. angegebene Grenze von 20 Partikeln pro $100 \,\mu\text{m}^2$ ausreicht, damit eine spektrale Untersuchung wirklich einzelner Partikel gewährleistet werden kann. Zum anderen ermöglichen REM-Aufnahmen die Vermessung der Partikel, wodurch unter anderem der Streuquerschnitt bestimmt und mit den experimentellen Daten verglichen und letztlich eine Aussage über die inhomogene Verbreiterung getroffen werden kann.

Zunächst werden die einzelnen Partikel hinsichtlich ihrer Position zueinander untersucht. Abbildung 5.8 zeigt ein $30 \,\mu m^2$ großen Ausschnitt der Probe, was circa 1,5% der für die Untersuchung interessanten Bereich ausmacht. Dabei zeigt Abbildung 5.8 a) das REM-Bild, wo insgesamt sieben Partikel zu erkennen sind. Abbildung 5.8 b) hingegen zeigt den stark vergrößerten Ausschnitt einer Bildaufnahme mit einer Fotokamera über das Okular, wo insgesamt vier verhältnismäßig intensive Leuchtpunkte zu erkennen sind. Bei Übereinanderlegen der beiden Bildausschnitte (Abbildung 5.8 c)) erkennt man, dass beide Ausschnitte identisch sind. Interessanterweise ist über das Kamerabild nicht mehr zu erkennen, dass bei jeweils vier Partikeln der Abstand



Abbildung 5.8: Vergleich REM-Aufnahme (a) mit einem Kamerabild (b) und entsprechender Überlagerung beider Bilder (c) zu Identifizierung von Partikel und Lichtsignal.

zueinander so dicht liegt, dass eine Unterscheidung derer nicht mehr möglich ist. Der Ausschnitt zeigt eindrucksvoll, dass ein Abstand von weniger als 1μ m nicht mehr ausreichend ist. Das Signal erscheint für den Fall oben rechts im Kamerabild noch ausgedehnt, für die dicht beieinander liegenden Partikel auf der linken Seite hingegen ist lediglich ein punktförmiges Signal festzustellen, dessen Farbeindruck verändert erscheint.

Besonders interessant dabei ist die Untersuchung der Spektren für die verschiedenen Fälle (Abbildung 5.9). Während a) das Spektrum eines einzelnen Partikels darstellt, sind in b) und c) die Spektren beider Partikel gleichzeitig aufgenommen worden. Bei Vergleich der drei Spektren zeigt sich, dass das Plasmon-Plexziton-Spektrum von a) mit einer Plamon-Linienbreite von $\gamma_{P,a}$, 0, 16 eV schmaler ist als das von b) und c) mit $\gamma_{P,b}(0, 0, 2 \text{ eV} \text{ und} \gamma_{P,c}(0, 21 \text{ eV}))$, was auf die Überlagerung der einzelnen Spektren der Partikel zu einem verbreiterten Spektrum zurückzuführen sein könnte. Fall d) hingegen unterscheidet sich dabei völlig von den Spektren der anderen Partikel. Zu erkennen ist ein stark rotverschobenes Spektrum, wo eine Aufspaltung der Resonanzfrequenzen nicht mehr zu erkennen ist. Der Grund liegt hierbei in der Uberlappung der Modenvolumina der verschiedenen Plasmonen begründet, wodurch eine Dipolinteraktion der beiden Partikel auftritt. Die gegenseitige Beeinflussung resultiert in ein rotverschobenes Spektrum der Plasmonen, wodurch die Exzitonen, welche sich bei einer Resonanzfrequenz von 2,11 eV befinden, nicht mehr mit dem Plasmon koppeln. Diese Annäherung wurde insgesamt bei zwei von 17 Spektren registriert. Die Partikeldichte der untersuchten Probe betrug dabei circa 100 pro

 $2500 \,\mu m^2$, was weit unterhalb der Empfehlung von Olson liegt. Dadurch erscheint die von Olson gesetzte Grenze als sinnvoll, da weniger als 10% der untersuchten Partikel zu dicht waren, als das man die Spektren zweier Partikel zusammen gemessen hätte.



Abbildung 5.9: Vergleich verschiedener Spektren von Partikeln in unterschiedlichen Abständen zueinander. a) Spektrum eines einzelnen Partikels, b) Spektrum zweier Partikel im Abstand kleiner als $1 \,\mu$ m. c) Spektrum zweier sich berührender Partikel. d) Spektrum zweier sich überlappender Partikel.

Über die Verifizierung einzelner Partikel hinaus konnten mithilfe der Analyse-Software Gwyddion die Partikel auf ihr Seitenverhältnis, Oberflächeninhalt A und Volumen V_P untersucht werden. Dadurch kann zum einen eine Aussage über die inhomogene Verbreiterung seitens der Plasmonen gegeben werden, da nach Gleichung (2.32) die Resonanzstelle vom Seitenverhältnis der Partikel abhängig ist. Zum anderen kann mithilfe des Partikelvolumens V_P eine Näherung zum Modenvolumen $V_{M,P}$ angegeben werden, wodurch die Proportionalität von g zum Partikelvolumen $g \propto \sqrt{\frac{A}{V}}$ für die vorliegenden Partikel überprüft werden kann.

Über die Software konnten die REM-Bilder eingescannt, ausgelesen und die längsten bzw. kürzesten Seiten bis auf zwei Stellen nach dem Komma ausgemessen werden. Dies ermöglicht die Bestimmung des Seitenverhältnisses mit großer Genauigkeit. Das Volumen und der Oberflächeninhalt hingegen wurde über einen zylindrischen Körper mit zwei Kugelhalbschalen an Grund und Deckfläche des Zylinders genähert und über die Angaben von Länge l und Breite d des Partikels entsprechend bestimmt. Die Auswertung der geometrischen Daten ist in Abbildung 5.10 aufgeführt. Zu erkennen ist in Abbildung 5.10 a) das Histogramm bezüglich des Seitenverhältnisses der untersuchten Partikel mit einem mittleren Seitenverhältnis von 1,78 bei einer Streuung von 0,16. Die vom Hersteller angegebenen Maße der GNR ergeben dabei ein Seitenverältnis von 1,65 und weicht demnach ab. Zugegebenermaßen ist eine Stichprobe von 15 Partikeln vergleichsweise wenig, um eine verlässliche Aussage über das mittlere Seitenverhältnis der Partikel wiederzugeben. Dennoch ist mit Vgl. von Abbildung 2.4 zu erkennen, dass Änderungen des Seitenverhältnisses einen großen Einfluss auf den Streuquerschnitt sphäroidischer Nanopartikel haben. Da GNR an sphäroidische Nanopartikel angenähert werden können, ist der Einfluss des Seitenverhältnisses maßgeblich für die Position und Linienbreite der Plasmonen. Dies erklärt letztlich auch die inhomogene Verbreiterung der Spektren.

Abbildung 5.10 zeigt den Zusammenhang von Volumen und Oberflächeninhalt gegenüber der Kopplungskonstante. Dabei zeigt sich, dass je größer der Oberflächeninhalt des Partikels in Relation zum Volumen ist, desto größer ist die Kopplungskonstante. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass bei kleiner werdenden Partikeln die Kopplungskonstante zunehmen muss. Dies kann mit einem positiven Korrelationskoeffizienten von 0,43 für die untersuchten Nanopartikel ebenfalls festgestellt werden und bestätigt die in [25] aufgeführte Annahme, dass es für Nanopartikel kleinerer Ausdehnung einfacher ist, in stark gekoppelte Regime einzutreten.



Abbildung 5.10: a) Histogramm des Seitenverhältnis der Partikel. b) Kopplungskonstante in Abhängigkeit von Volumen und Oberflächeninhalt. Erkennbar ist eine Zunahme eine Zunahme der Kopplungskonstante für kleiner werdende Partikel.

6 Fazit und Ausblick

Diese Arbeit stellt eine Möglichkeit dar, Einzelpartikelstreuspektren von TDBC ummantelten GNR aufzunehmen und hinsichtlich starker Kopplung zu klassifzieren. Dabei können nur einzelne Partikel Auskunft über starke oder schwache Kopplung geben, da Ensemblespektren durch die inhomogene Linienverbreiterung bedingt durch die unterschiedlich großen GNR eine meist höhere Dämpfungskonstante ausbilden, wodurch das System als schwach gekoppelt klassifiziert wird, obwohl die Plamon-Exziton-Kopplung einzelner Partikel stark koppeln. Dies war in dieser Arbeit der Fall, als 67 nm große GNR untersucht wurden.

Eine für die Arbeit zum Teil großes Hindernis war die unerwünschte Photoxidation, die dazu führte, dass das ummantelte TDBC ausgebleicht wurde, was zur Zerstörung des Exzitons führte. Es hat sich herausgestellt, dass, entgegen der Annahme für das Ausbleichen der Partikel einen Laser einzusetzen, die Intensität der Leuchtquelle durch den Dunkelfeldkondensor bereits ausreicht, um die Photoxidation des TDBC auszulösen. Die Photooxidation ist dabei ein wichtiger Prozess für die Bestimmung stark gekoppelter Systeme, da das Ausbleichen die Bestimmung der plasmonischen Resonanz und Linienbreite desselben Partikels ermöglicht. Nichtsdestotrotz mussten für die Beobachtung Filter eingesetzt werden, welche die Intensität der Lichtquelle verringert und den Spektralbereich auf den relevanten, sichtbaren Bereich des Lichts reduziert. Dadurch ist es möglich gewesen, gekoppelte Spektren länger zu beobachten, bevor diese dann während der Untersuchung vollständig ausgebleicht und entkoppelt wurden. Eine Konsequenz daraus kann sein, dass, um Photooxidation zu verhindern, der für den Prozess relevante Sauerstoff im Herstellungsverfahren entfernt wird. Da die Probenherstellung in einem üblichen Chemielabor unter atmosphärischen Bedingungen stattfand, ist Sauerstoff wahrscheinlich mit auf das Substrat gelangt, wodurch mit Aufsetzen des Deckgläschens dieser eingeschlossen wurde. Dies mag auch der Grund dafür gewesen sein, warum die in Zengins Arbeit [24] aufgeführten, mit gasförmigem Stickstoff befüllten Druckluftpistolen keine Verminderung der Photooxidation herbeiführen konnte, da in Zengins Untersuchung die Proben Kontakt mir der Außenumgebung hatte, wodurch ihre Partikel durch die Stickstoffumgebung einen verringerten Kontakt mit dem Sauerstoff hatten.

Nichtsdestotrotz bietet die Dunkelfeldspektroskopie eine Menge Potential, um weitere, noch kleinere Nanopartikel zu untersuchen. Stete et al. konnte nachweisen, dass Ensemble-Spektren von TDBC ummantelte GNR mit einem Durchmesser von 10 nm bereits eine starke Kopplung ausbilden [25]. Munkhbat et al. [10] haben in ihrem Artikel gezeigt, dass die die Beständigkeit des TDBC gegenüber stark gekoppelten Systemen zunimmt, wodurch eine Möglichkeit besteht, dass 10 nm breite Partikel deutlich besser untersuchbar hinsichtlich des Ausbleichens sind, als die in dieser Arbeit verwendeten.

7 Fachdidaktische Bezüge

Zusätzlich zum fachlichen Teil ist im Rahmen der Arbeit eine fachdidaktische Reflexion vorzunehmen. Trotz der Tatsache, dass die Arbeit einen starken Fokus auf die Grundlagenforschung zur Plasmonik und physikalischen Chemie besitzt, gibt es sehr viele Anknüpfpunkte für eine fachdidaktische Reduktion bzw. zur Schulphysik. Dies wird vor allem in der Methodik zur Untersuchung der einzelnen Nanopartikel deutlich, da diese fast durchgehend mit Strahlen- und Wellenoptik erklärt werden können. So findet sich in der Doppeljahrgangsstufe 9/10 das Themenkomplex Optische Geräte, wo neben dem Modell Lichtstrahl, die Bildentstehung bei einer Sammellinse auch der Strahlengang optischer Geräte wie bspw. das Mikroskop behandelt werden [54]. Daran anknüpfend ist die gymnasiale Oberstufe, welche Inhalte zu elektromagnetischen Wellen bereitstellt. An dem Kompetenzmodell anknüpfend, können im Bereich der Erkenntnisgewinnung die optischen Instrumente unter Anwendung der Wellenlehre vertieft werden, indem bspw. die Grenzen optischer Vergrößerung über das Auflösungsvermögen nach Abbe anhand eines Interferenzversuchs am Gitter in der Oberstufe gezeigt wird. Des Weiteren kann mit Einführung der de Broglie-Wellenlänge das Auflösungsvermögen optischer Geräte mit der Anwendung von Materiewellen das Rasterelektronenmikroskop verknüpft und motiviert werden. wo die Abbildung nanometergroße Objekte deutlich besser an affektive Aspekte der Schülerinnen und Schüler anschließen kann als bspw. die eher abstrahierte Elektronenbeugungsröhre [54].

Generell bietet das Thema Nanotechnologie ein breites Spektrum an Lerngelegenheiten für die Schülerinnen und Schüler, um physikalische Grundlagen zu verknüpfen und zu vernetzen. Da Schülerinnen und Schüler über ihre Smartphones, Computer und Spielekonsolen stets in Kontakt zu Nanotechnologien stehen, ist kontextorientierter Unterricht denkbar. So kann bspw. die Einführung des Hertzschen Dipols einer Antenne zur Entstehung elektromagnetischer Wellen mit der Dipolnäherung von Oberflächenplasmonen sphärischer Nanopartikel verbunden werden, um die Auswirkung der Oszillation beider Dipole zu vergleichen. Da insbesondere im Leistungskurs der Oberstufe die Analyse elektromagnetischer Spektren aufgeführt ist, kann auch eine quantitative Spektralanalyse des Signals von Nanopartikeln vorgenommen werden. Demnach können aufgrund der großen Präsenz von Strahlen- und Wellenoptik neben dem Kompetenzmodell auch sämtliche Basiskonzepte abgedeckt werden [54].

Fächerübergreifender Unterricht als besonderes Mittel zur Vernetzung verschiedener Fachbereiche und -inhalten sind in der Schule gern gesehene Methoden, die sich im Fall von Nanostrukturen anbieten. Demnach gibt es im Methodenteil große Überschneidungen zum Fach Biologie, wo das Mikroskop deutlich häufiger im Einsatz ist als in der Physik. Dort kann unter dem Kontext der Nanopartikel der Frage nachgegangen werden, wann Objekte mit dem Auge noch zu erkennen sind, ab wann man Hilfsinstrumente zur optischen Vergrößerung benötigt und ab wann selbst diese Instrumente mit Hinblick auf die Nanopartikel ihre Grenzen erreichen. Somit kann die Biologie über den Aufbau des Auges und dem biologischen Auflösungsvermögen mit dem physikalischen Auflösungsvermögen nach Abbe verknüpft werden. Es kann der Frage nachgegangen werden, inwiefern Nanopartikel gezielt dazu eingesetzt werden können, um Krebszellen durch Erwärmung zu vernichten. Letztlich kann zu den Kompetenzbereichen Bewertung und Kommunikation Ethik und Umweltbewusstsein einbezogen werden, indem analog zum Mikroplastik die Fragen nach den Risiken von in Massen hergestellte Nanopartikel für Mensch und Umwelt gestellt wird [55].

Literatur

- [1] Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, and Catherine Higgitt. The lycurgus cup-a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40:270–277, 12 2007.
- [2] Milton Kerker. The optics of colloidal silver: something old and something new. Journal of Colloid and Interface Science, 105(2):297 - 314, 1985.
- [3] Sztandera K, Gorzkiewicz M, and Klajnert-Maculewicz B. Gold nanoparticles in cancer treatment. *Molecular pharmaceutics*, 16,1:1–23, 2019.
- [4] Krishnendu Saha, Sarit S. Agasti, Chaekyu Kim, Xiaoning Li, and Vincent M. Rotello. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chemical Re*views, 112(5):2739-2779, 2012. PMID: 22295941.
- [5] Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Annalen der Physik, 330(3):377–445, January 1908.
- [6] Sebastian Schlücker. Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. Angewandte Chemie International Edition, 53(19):4756– 4795, 2014.
- [7] Phillip Gerald Schoßau. Untersuchung der Plasmon-Exziton-Kopplung in hybriden Nanopartikeln. Bachelorarbeit, Universität Potsdam, 2017.
- [8] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. van Duyne. Surface-enhanced raman spectroscopy. Annu. Rev. Anal. Chem., 2008.
- [9] Helmuth Horvath. Gustav mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 110(11):787–799, 2009.
- [10] Battulga Munkhbat, Martin Wersäll, Denis G. Baranov, Tomasz J. Antosiewicz, and Timur Shegai. Suppression of photo-oxidation of organic chromophores by strong coupling to plasmonic nanoantennas. *Science Advances*, 4(7), 2018.
- [11] Felix Stete, Wouter Koopman, and Matias Bargheer. Signatures of strong coupling on nanoparticles : Revealing absorption anticrossing by tuning the dielectric environment. 2017.
- [12] A. F. Koenderink. On the use of purcell factors for plasmon antennas. Opt. Lett., 35(24):4208-4210, Dec 2010.

- [13] Jana Olson, Sergio Dominguez-Medina, Anneli Hoggard, Lin Yung Wang, Wei Shun Chang, and Stephan Link. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 44(1):40-57, 2015.
- [14] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. Optical properties of metal clusters, volume 25. Springer Science & Business Media, 2013.
- [15] Felix Stete. Single particle spectroscopy using a scattering scanning near field optical microscope. Master's thesis, Universität Potsdam, 2014.
- [16] John David Jackson. Classical electrodynamics; 2nd ed. Wiley, New York, NY, 1975.
- [17] Stefan Alexander Maier. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2007.
- [18] Felix Stete. Gold at the Nanoscale Plasmon-Exciton Coupling and Optical Heating. PhD thesis, Universität Potsdam, 2020.
- [19] Oliver Benson. Vorlesungsskript: Elements of nanophotonics. https://www.physik.hu-berlin.de/de/nano/lehre/GastvorlesungMay 2009. Zugriffsdatum: 15.09.2020.
- [20] Robert L. Olmon, Brian Slovick, Timothy W. Johnson, David Shelton, Sang-Hyun Oh, Glenn D. Boreman, and Markus B. Raschke. Optical dielectric function of gold. *Phys. Rev. B*, 86:235147, Dec 2012.
- [21] S. Link, M. B. Mohamed, Mostafa A. El-sayed, Xiong Liu, Mark Atwater, Jinhai Wang, Qun Huo, Luis M Liz-marza, Rachel D Near, Steven C Hayden, Ronald E Hunter, Daniel Thackston, Mostafa A. El-sayed, Christopher J Orendorff, and Catherine J Murphy. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3073–3077, 1999.
- [22] G. Lanzani. The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics. Wiley, 2012.
- [23] Frank Würthner, Theo E. Kaiser, and Chantu R. Saha-Möller. J-aggregate: von ihrer zufälligen entdeckung bis zum gezielten supramolekularen aufbau funktioneller farbstoffmaterialien. Angewandte Chemie, 123(15):3436–3473, 2011.
- [24] Gülis Zengin, Göran Johansson, Peter Johansson, Tomasz J Antosiewicz, Mikael Käll, and Timur Shegai. Approaching the strong coupling limit in single

plasmonic nanorods interacting with j-aggregates. *Scientific Reports*, 3:3074, 2013.

- [25] Felix Stete, Wouter Koopman, and Matias Bargheer. Signatures of strong coupling on nanoparticles: Revealing absorption anticrossing by tuning the dielectric environment. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, pages 445–447, 2018.
- [26] Denis G. Baranov, Martin Wersäll, Jorge Cuadra, Tomasz J. Antosiewicz, and Timur Shegai. Novel nanostructures and materials for strong light-matter interactions. ACS Photonics, 5(1):24–42, 2018.
- [27] G. Khitrova, H. Gibbs, Mackillo Kira, S. Koch, and Axel Scherer. Vacuum rabi splitting in semiconductors. Nat Phys, 2:81-, 02 2006.
- [28] Wolfgang Demtröder and Wolfgang Demtröder. Linienbreiten und Profile von Spektrallinien. Laserspektroskopie, pages 41–65, 1991.
- [29] Wolfgang Demtröder, Berlin Heidelberg, New York, Hongkong London, Mailand Paris, Grundkurs Theoretische Physik, M S Dresselhaus, J. Melorose, R. Perroy, S. Careas, David J. Griffiths, Torsten Fließbach, Hans Walliser, and W von der Linden. Springer-Lehrbuch Experimentalphysik, volume 1. 2013.
- [30] Jürgen Nolting and Christoph Lempart. Bündelbegrenzung teil 3: Die köhlersche beleuchtung. Deutsche Optikerzeitung, 4:50–53, 04 2008.
- [31] Philipp Jaschinsky. Kombinierte Rasterelektronen- und Mehr-Spitzen-Rastertunnelmikroskopie als Methode zur Ladungstransportmessung im Nanometerbereich ". (August 2007):116, 2007.
- [32] H. Uphoff B. Lödding. Rasterelektronenmikroskopie rem. http://wirting-verbundstudium.de/faecher/werkstkd/ WT-Praktikum-Verbundstudium-Versuch05-REM_000.pdf. Zugriffsdatum: 08.09.2020.
- [33] Christian Albrechts-Universität zu Kiel. Materialanalytik Praktikum Rasterelektronenmikroskopie. https://www.tf.uni-kiel.de/servicezentrum/ neutral/praktika/anleitungen/b504.pdf. Zugriffsdatum: 08.09.2020.
- [34] Rainer Schwab. Das rasterelektronenmikroskop. https://www.youtube.com/ watch?v=uXjXx63Nb6k. Zugriffsdatum: 08.09.2020.

- [35] Diane Djoumessi Lekeufack, Arnaud Brioude, Anthony W. Coleman, Philippe Miele, Joel Bellessa, Li De Zeng, and Pierre Stadelmann. Core-shell gold jaggregate nanoparticles for highly efficient strong coupling applications. *Applied Physics Letters*, 96(25):1–4, 2010.
- [36] Kadir Aslan and Víctor H. Pérez-Luna. Surface modification of colloidal gold by chemisorption of alkanethiols in the presence of a nonionic surfactant. *Langmuir*, 18(16):6059–6065, 2002.
- [37] Nanopartz. Nanopartz gold nanorods. https://www.nanopartz.com/bare_ gold_nanorods.asp. Zugriffsdatum: 24.08.2020.
- [38] FEW CHEMICALS. Few chemicals gmbh: Special chemicals detail. https:// www.few.de/en/special-chemicals-detail/?scpid=105#my-slider/2. Zugriffsdatum: 25.08.2020.
- [39] FEW CHEMICALS. Tweenn 20viscous liquid | polyoxyethylenesorbitan monolaurate | sigma-aldrich. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ sial/p1379?lang=de®ion=DE. Zugriffsdatum: 25.08.2020.
- [40] CARL ROTH. Objektträger kanten geschnitten, ohne mattrand | objektträger, standard | mikroskopiezubehör | mikroskopie, histologie, instrumente | laborbedarf | carl roth - deutschland. https://www.carlroth.com/de/de/ objekttraeger-standard/objekttraeger-kanten-geschnitten/p/0656.1. Zugriffsdatum: 26.08.2020.
- [41] Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Indium tin oxide coated glass slide, square surface resistivity 30-60 ohm/sq, slide | sigma-aldrich. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/703184? lang=de®ion=DE. Zugriffsdatum: 26.08.2020.
- [42] Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Poly(ethyleneimine) solution analytical standard, 50 % (w/v) in h20 | sigma aldrich. https://www.sigmaaldrich. com/catalog/product/sial/p3143?lang=de®ion=DE. Zugriffsdatum: 26.08.2020.
- [43] Lutz Kröhne. Untersuchungen zur Anwendbarkeit von Polyelektrolytmultischichten für Drug-Eluting Stents zur lokalen Freisetzung von Paclitaxel. (April):168, 2009.

- [44] Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Poly(sodium 4-styrenesulfonate) average mw 70,000, powder | sigma-aldrich. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/ product/aldrich/243051?lang=de®ion=DE. Zugriffsdatum: 26.08.2020.
- [45] Mareike Kiel. Static and Ultrafast Optical Properties of Nanolayered Composites. Gold Nanoparticles Embedded in Polyelectrolytes. PhD thesis, Universität Potsdam, 2012.
- [46] Helmuth Mohwald Yuri Lvov, Gero Decher. Assembly, structural characterization and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinylsulfate) and poly(allylamine). Langmuir, 1993.
- [47] S. Mitzscherling, Q. Cui, W. Koopman, and M. Bargheer. Dielectric function of two-phase colloid-polymer nanocomposite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(44):29465-29474, 2015.
- [48] PLANO. Finder netzchen mit buchstaben | finder netzchen | tem grids & zubehör | produkte | plano - zubehör für elektronenmikroskopie. https://www.plano-em.de/produkte/tem-grids-zubehoer/ finder-netzchen/223/finder-netzchen-mit-buchstaben?number=NH7C. Zugriffsdatum: 26.08.2020.
- [49] PLANO. Finder netzchen mit buchstaben | finder netzchen | tem grids & zubehör | produkte | plano - zubehör für elektronenmikroskopie. https://www.plano-em.de/produkte/tem-grids-zubehoer/ finder-netzchen/223/finder-netzchen-mit-buchstaben?number=NH7C. Zugriffsdatum: 26.08.2020.
- [50] Nikon. Eclipse te2000 inverted microscope | nikon's microscopyu. https:// www.microscopyu.com/museum/eclipse-te2000-inverted-microscope. Zugriffsdatum: 26.08.2020.
- [51] Nikon. Kondensoren | accesoires | produkte | nikon instruments europe b.v. https://www.microscope.healthcare.nikon.com/de_EU/products/ accessories/condensers. Zugriffsdatum: 08.09.2020.
- [52] OLYMPUS. Immoil-f30cc | immersionsöl mit geringer autofluoreszenz | olympus life science. https://www.olympus-lifescience.com/de/optics/ immoil-f30cc/. Zugriffsdatum: 08.09.2020.
- [53] ANDOR. The kymera 328i. https://mrsec.utexas.edu/sites/default/ files/Kymera_328i_Hardware_Guide.pdf. Zugriffsdatum: 20.09.2020.

- [54] Bildungsministerium Berlin Brandenburg. Rahmenlehrplan physik berlin brandenburg, physik jahrgangsstufen 7 -10. https://bildungsserver. berlin-brandenburg.de/fileadmin/bbb/unterricht/rahmenlehrplaene/ Rahmenlehrplanprojekt/amtliche_Fassung/Teil_C_Physik_2015_11_16_ web.pdf. Zugriffsdatum: 04.10.2020.
- [55] Bildungsministerium Berlin Brandenburg. Rahmenlehrplan biologie berlin brandenburg für den unterricht in der gymnasialen oberstufe im land brandenburg. https://bildungsserver.berlin-brandenburg.de/fileadmin/bbb/ unterricht/rahmenlehrplaene/gymnasiale_oberstufe/curricula/2018/ RLP_GOST_Biologie_BB_2018.pdf. Zugriffsdatum: 04.10.2020.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Masterarbeit mit dem Titel Dunkelfeldspektroskopie am gekoppelten Plasmon-Exziton-Nanosystem selbstständig und ohne Hilfe Dritter verfasst wurde. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden nicht verwendet. Die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Abschnitte sind als solche kenntlich gemacht. Diese Masterarbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen und wurde auch nicht veröffentlicht.

Potsdam, 4. Oktober 2020

(Phillip Gerald Schoßau)