

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND

FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM FESTKÖRPERPHYSIK

Nanoplasmonik und Dunkelfeldmikroskopie

Melina Helfrich, melina.helfrich@tu-dortmund.de

Felix Landmeyer, felix.landmeyer@tu-dortmund.de

DURCHFÜHRUNG AM 06.06.2019

ABGABE AM 21.08.2019

1 Theorie

1.1 Einleitung

Ein Dunkelfeldmikroskop bietet die Möglichkeit sehr kleine Objekte und auch nahezu durchsichtige Strukturen abzubilden. Dabei macht es sich zu Nutze, dass jedes Objekt, wenn es mit Licht bestrahlt wird nicht nur das Licht absorbiert, sondern auch streut. Dieses gestreute Licht wird dann von einem Objektiv so eingefangen, dass das zuvor eingestrahlte Licht nicht zum Beobachter gelangt, sondern lediglich das Streulicht. So ein Dunkelfeldmikroskop wird im Rahmen dieses Versuches genutzt, um Gold- und Silbernanopartikel zu untersuchen.

1.2 Theoretische Grundlagen

Bei den, in diesem Versuch untersuchten Objekten, handelt es sich um metallische Nanopartikel. Metalle besitzen ein vollständig gefülltes Valenzband, darüber befindet sich ein nur teilweise gefülltes Leitungsband. Dementsprechend haben die Elektronen hier keinen festen Platz, sondern sind in der Lage sich, ähnlich wie in einem Gas, frei zu bewegen. Daher wird in diesem Zusammenhang auch oft von einem Elektronengas gesprochen. Kommt es zu einer kollektiven Schwingung der Elektronen relativ zu den positiven Ionenrumpfen, so spricht man von Plasmonen.

Hierbei wird wiederum zwischen Volumen-, Oberflächen- und Partikelplasmonen unterschieden. Bei Volumenplasmonen handelt es sich um longitudinale Wellen. Das hat zur Folge, dass sie allein durch Teilchenstöße angeregt werden können. Durch eine transversale Schwingung, wie es bei Licht der Fall ist, können Volumenplasmonen nicht angeregt werden. Die Oberflächenplasmonen hingegen sind in der Lage auch von Licht angeregt zu werden, weil sie ebenfalls einen transversalen Schwingungsanteil aufweisen. Bei den Partikelplasmonen handelt es sich um einen Spezialfall der Oberflächenplasmonen. Diese sind jedoch räumlich begrenzt, wodurch sich diskrete Energieniveaus ausbilden.

Eine Eigenschaft, die jedoch alle Plasmonen aufweisen ist, dass sie untereinander elektromagnetische Wechselwirkungen aufbauen können. Dadurch entstehen sogenannte Hybridsysteme. Die bei der Plasmonenhybridisierung entstehenden Systeme besitzen andere optische Eigenschaften, als die Partikel die dieses System bilden.

Mithilfe eines semiklassischen Modells lassen sich viele Eigenschaften der Partikelplasmonen beschreiben. Aufgrund der geringen Größe der Nanopartikel ist es dem Anregungslicht möglich diese zu durchdringen. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Ladungsträger innerhalb des Partikels. Das bedeutet die negativ geladenen Elektronen werden relativ zu den positiv geladenen Ionen verschoben. Dieser Vorgang ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

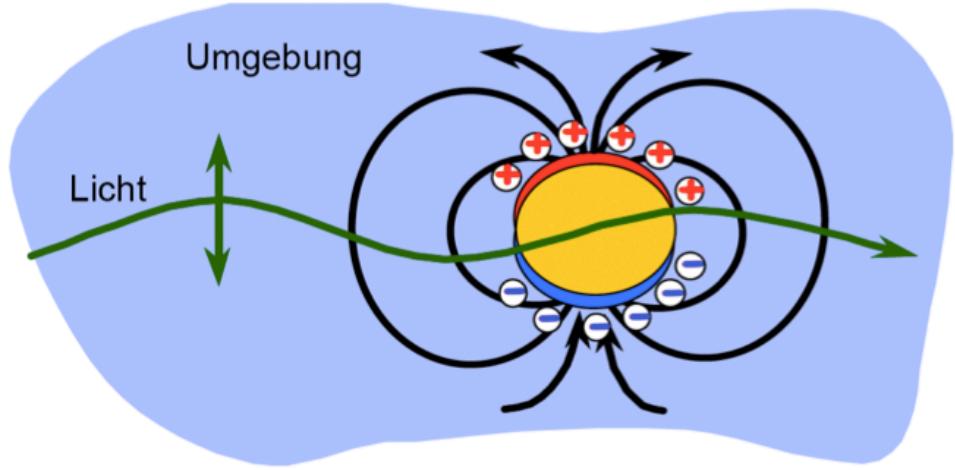


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Vorgangs der Ladungsträgerverteilung und des daraus resultierenden Feldes [1].

Dadurch bildet sich im Partikel selbst ein Feld aus, welches eine Rückstellkraft erzeugt. Diese Rückstellkraft und somit die Größe des Partikels ist ausschlaggebend für die Resonanzfrequenz eben jenes Partikels. Fällt nun Licht mit einer Frequenz ein, die nahe dieser Resonanzfrequenz ist, kommt es zu starken Schwingungen innerhalb des Partikels. Das bedeutet, dass Nanopartikel, wie sie hier beschrieben werden, nahe dieser Resonanzfrequenz am stärksten Licht absorbieren und streuen. Daran wird deutlich, dass die Größe des Partikels großen Einfluss darauf hat, in welcher Farbe die Partikel im Dunkelfeldmikroskop sichtbar werden. Ebenfalls mit der Größe verändert sich der absorbierte Anteil gegenüber dem gestreuten. Denn große Partikel streuen einfallendes Licht deutlich effizienter als kleinere Nanopartikel. Da die sichtbare Farbe eines Partikels jedoch hauptsächlich durch die Absorption bestimmt ist, wird die Streuung häufig vernachlässigt.

1.3 Mie-Theorie

Die Mie-Theorie befasst sich mit der Wechselwirkung zwischen einer elektromagnetischen Welle und einem sphärischen Partikel und welche Eigenschaften dieses Partikels Einfluss auf die Streuung haben. Dafür werden die Felder innerhalb und außerhalb des streuenden Partikels als eine Überlagerung von Partialwellen angenommen, die mit jeweiligen Streukoeffizienten gewichtet werden können. Dabei kann es zu resonanten Anregungen kommen, woraus eine erhöhte Lichtintensität resultiert. Besonders relevant ist die Mie-Theorie, wenn die Wellenlänge und das Objekt in einer Größenordnung liegen. Unter Verwendung der Maxwell-Gleichungen errechnet die Mie-Theorie Streukoeffizienten der Form

$$Q_{\text{sc}}^{(n)} = \frac{2}{x^2} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1)$$

und Extinktionskoeffizienten nach

$$Q_{\text{ext}}^{(n)} = \frac{2}{x^2} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n). \quad (2)$$

Dabei gibt der Größenparameter

$$\begin{aligned} x &= \frac{\hbar \omega r N_{\text{Medium}}}{\hbar c} \\ &= \frac{\pi d}{\lambda} \end{aligned}$$

das Verhältnis des Partikelumfangs d zur Wellenlänge des einfallenden Lichts an. Die Mie-Koeffizienten a_n und b_n haben die Form

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - \Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\Psi'_n(mx)} \quad (3)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - m\Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\Psi'_n(mx)}. \quad (4)$$

Dabei bezeichnet $m = \sqrt{\epsilon_r} = \frac{N_{\text{Partikel}}}{N_{\text{Medium}}}$ und Ψ_n und ξ_n die Riccati-Bessel-Funktionen. Anhand dieser Streukoeffizienten können dann wiederum die Wirkungsquerschnitte C_{abs} , C_{sc} und C_{ext} bestimmt werden.

2 Aufbau

Bevor mit der Durchführung begonnen werden kann, muss zunächst der Versuchsaufbau realisiert werden. Beginnend mit der Lichtquelle, die in diesem Versuch eine Weißlicht-LED ist, wird der einfallende Lichtweg aufgebaut. Damit das Licht der LED nicht direkt in den Detektor fällt, zeigt die LED in entgegengesetzte Richtung des Detektors. Das hat zur Folge, dass der emittierte Lichtstrahl zunächst über zwei Spiegel gelenkt werden muss. Es folgt eine Reihe von optischen Hilfsmitteln um das Licht zu fokussieren und eine möglichst hohe Lichtintensität zu erhalten. Dazu werden zwei umgedrehte Strahlaufweiter und Lochblenden verwendet. Daraufhin trifft das Licht auf eine Ringblende, sodass ein Lichtstrahl in Form von einem Ring mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Ringbreite von 300 μm entsteht. Dadurch kann das Licht an dem Detektor vorbei gebrochen werden. Nun passiert das Licht ein Mikroskopobjektiv mit einer Vergrößerung von 60 und Appertur von 0,9. Im Brennpunkt wird die zu untersuchende Probe eingespannt. Der kreisförmige Lichtstrahl bricht sich so im Brennpunkt wieder zusammen zu einem fokussierten Strahl. Bei den Proben handelt es sich um Gold- und Silbernanopartikel, die auf einem gläsernen Objektträger aufgebracht sind.

Nach der Probe befindet sich wiederum ein Mikroskopobjektiv, welches jedoch mit 0,5 eine geringere Appertur hat als das vorherige Objektiv. Dadurch soll gewährleistet sein, dass möglichst viel des emittierten Streulichtes eingefangen wird. Zuletzt ist eine CMOS-Kamera angebracht, um Echtfarbbilder aufzunehmen.

In einem weiteren Versuchsteil werden mithilfe eines Spektrometers Spektren aufgenommen. Dafür wird vor der Kamera ein Spiegel platziert, der das gestreute Licht auf eine Glasfaser fokussiert. In Abbildung 2 ist ein beschriftetes Bild des Aufbaus dargestellt.

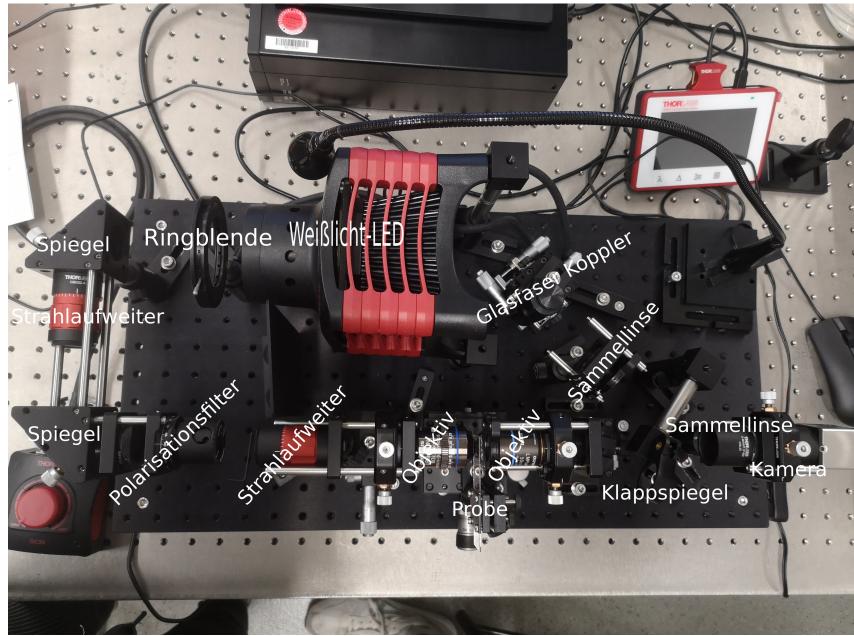


Abbildung 2: Beschrifteter Versuchsaufbau. Durch den klappbaren Spiegel lassen sich Echtfarbbilder und die Spektren der Proben aufnehmen.

3 Durchführung

Bevor mit den eigentlichen Messungen begonnen werden kann, müssen alle optischen Hilfsmittel die in diesem Versuch verbaut sind, so positioniert werden, dass auf dem Computerbildschirm die Nanopartikel zu sehen sind. An dem Objektträger der Probe lagern sich im Laufe der Zeit Staubpartikel an. Diese werden ebenfalls auf dem Bildschirm deutlich gemacht, wenn sie anstelle der Nanopartikel im Fokus der Objektive liegen.

Stimmt der Fokus kann mit der Messung begonnen werden. Das heißt, es werden für die Gold-Nanoröhrchen drei verschiedene Echtfarbbilder aufgenommen. Genauso werden jeweils drei Bilder mit den Silber-Nanopartikeln und den Gold-Sphären aufgenommen. Dabei ist zu beachten, dass bei dem Wechsel der Probe der Fokus und die Position der optischen Geräte gegebenenfalls angepasst werden muss.

Zusätzlich zu den Bildern werden Spektren für die Gold-Nanoröhrchen mithilfe des Spektrometers aufgenommen. Wichtig dabei ist es für jede Teilmessung eine Dunkelmessung (Untergrundmessung) durchzuführen. Das bedeutet ein Spektrum an einer Stelle aufzunehmen, an denen keinerlei Partikel zu erkennen sind.

In diesem Versuch werden vier verschiedene Teilmessungen durchgeführt. Zunächst wird eine große Ansammlung von Nanorods untersucht. Daraufhin wird ein Bereich ausgewählt in dem nur eine Hand voll Nanopartikel zu erkennen ist. Zum Vergleich wird eine ähnliche Stelle nochmal vermessen, wobei jedoch die Lochblende, die sich vor der Glasfaser befindet etwas enger eingestellt wird. In der letzten Teilmessung wird der Einfluss der Polarisierung des einfallenden Lichtes untersucht. Dafür wird das verwendete Glan-Prisma für eine Messung auf ca. 150° und für die andere Messung auf ca. 240° eingestellt und die Spektren aufgenommen.

4 Auswertung

4.1 Gold Nanoröhrchen Polarisation

Für die folgende Analyse wird der komplexe Brechnungsindex von Gold [2], sowieso das Spektrum der Weißlicht-LED [3] benötigt.

Die aufgenommenen Bilder und die Spektren der Gold Nanoröhrchen sind in Abbildung 3 dargestellt. Der Verlauf aller Intensitätsprofile ist annähernd gleich, lediglich der Peak bei ca. 660 nm ist für die Messungen der Nanoröhrchen stärker ausgeprägt. Auffällig ist, dass die Untergrundmessung bei hohen Wellenlängen eine höhere Intensität als die Messungen der Nanoröhrchen aufweist. Ebenso ist zu sehen, dass in der Untergrundmessung doch Streulicht eingefangen wurde, es ist ein leichter Schimmer am linken Bildrand zu sehen.

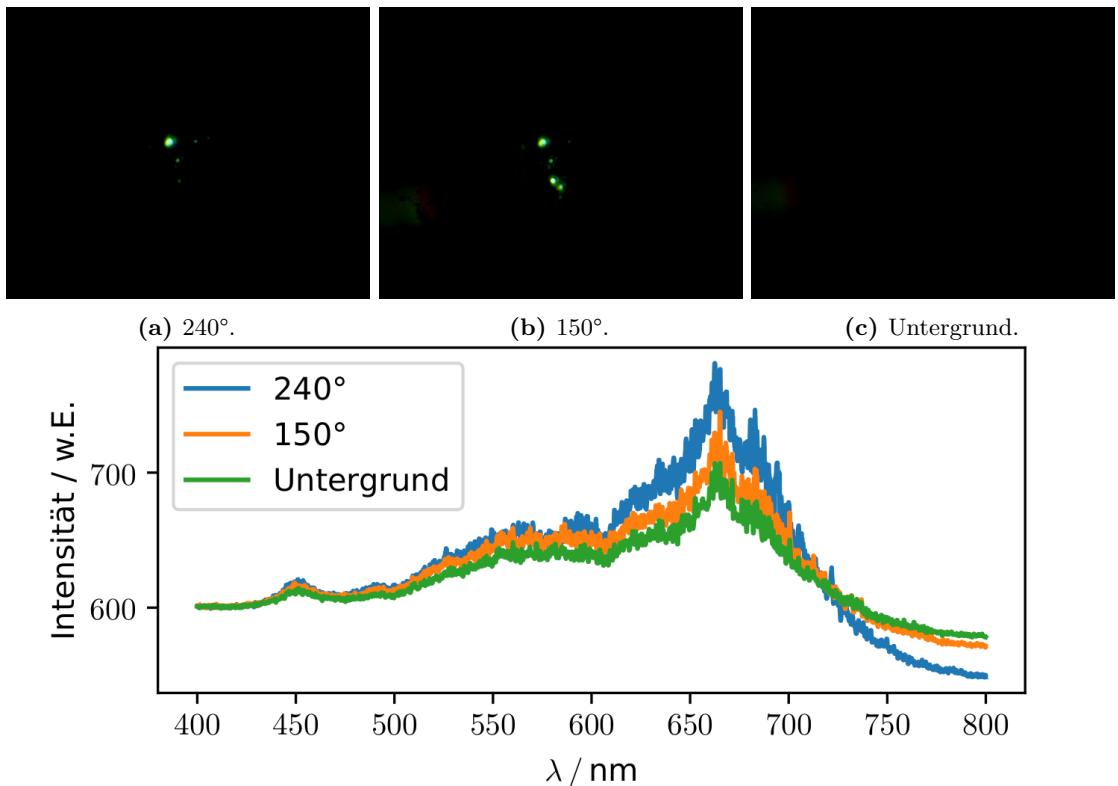


Abbildung 3: Intensitätsprofile des Streulichts für die Untergrundmessung und die Messungen bei 90° zueinander verschobener Polarisation.

Nach den beschriebenen Methoden aus Kapitel 1.3 wird der Streukoeffizient für beide Messungen berechnet. Für die Gesamintensität wird eine Superposition des LED-Spektrums und des Streulicht durch

$$I_{\text{mie}}(\lambda) = A \cdot Q_{\text{sc}}(\lambda, d) + B \cdot I_{\text{LED}}(\lambda) \quad (5)$$

angenommen. Nach dieser Gleichung wird für die Parameter A und B , welche die Amplitude der Kurven beschreiben, sowie den Radius d der Partikel ein Intensitätprofil berechnet. Da der Peak der Messkurven nicht mit den beschriebenen Funktionen von Q_{sc} beschrieben werden kann, werden viele Parameterkonstellationen für die Theoriekurve genutzt und die gewählt, welche die geringste Abweichung zu den Messkurven aufweist.

So werden für die beiden Messungen bei polarisiertem Licht die Parameter aus Tabelle 1 gefunden. Die Kurven, die sich nach Gleichung (5) ergeben, sind in Abbildung 4 mit den Messkurven dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Messkurven in hohem Maße dem Spektrum der LED folgen. Der große Peak bei 660 nm für beide Messungen lässt sich nicht durch die Theorie erklären. Die

Größe der Partikel liegt nahe an den Abmessung der Angabe in [1] von 25×60 nm. Jedoch sollten bei einer Drehung der Polarisation von 90° die berechneten Größen stärker voneinander abweichen. Eine Gegenüberstellung der berechneten Parameter ist in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Parameter der berechneten Kurven aus Abbildung 4.

Polarisation	A	d / nm	B
240°	1,0	20,0	21,32
150°	1,0	25,0	14,33

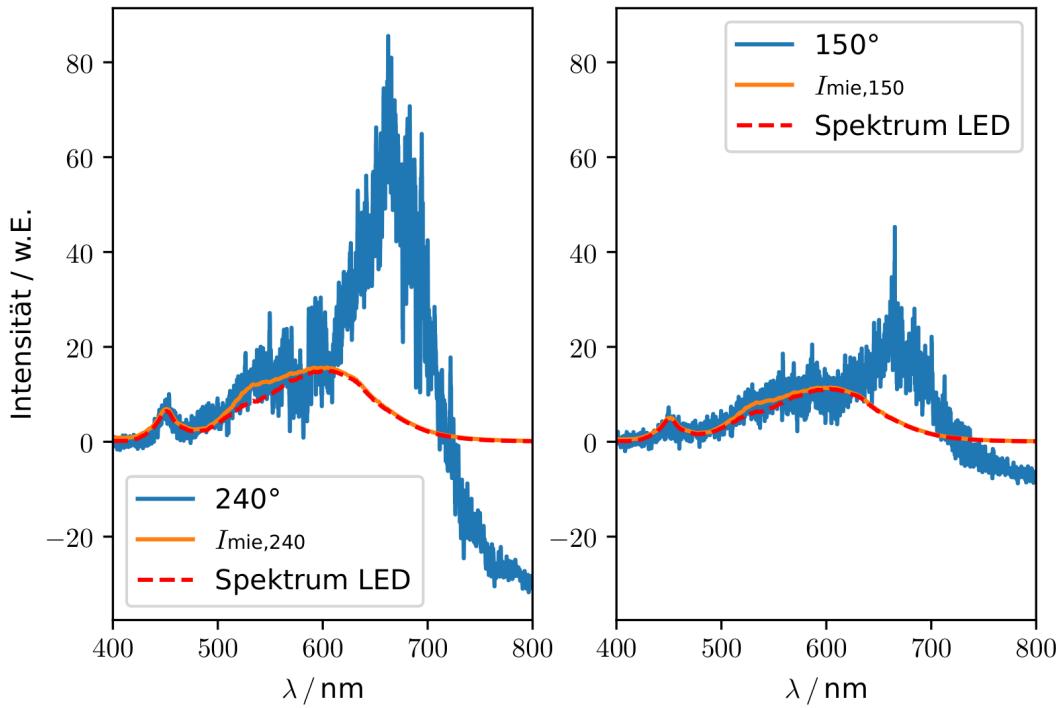


Abbildung 4: Gegenüberstellung der Theorie- und Messkurve.

Weiterhin sollen die Mie-Streuung Q_{sc} verglichen werden. Dazu werden diese in Abbildung 5 dargestellt und die Halbwertsbreite beider Kurven bestimmt. Wie schon in Abbildung 4 ist die Intensität der 150° Messung deutlich kleiner, als die der 240° Messung. Sowohl die Halbwertsbreiten als auch die Emissionswellenlänge bei maximaler Intensität sind annähernd gleich. In Tabelle 2 sind die Emissionswellenlänge bei maximaler Intensität, die Halbwertsbreite und die Dephasierungszeit $\tau = 2\Delta\lambda/c$ [4] dargestellt.

Tabelle 2: Daten der Halbwertsbreite der Streuspektren.

Polarisation	Emissionswellenlänge / nm	Halbwertsbreite / nm	τ / fs
240	536,5	48,9	0,33
150	535,0	48,1	0,32

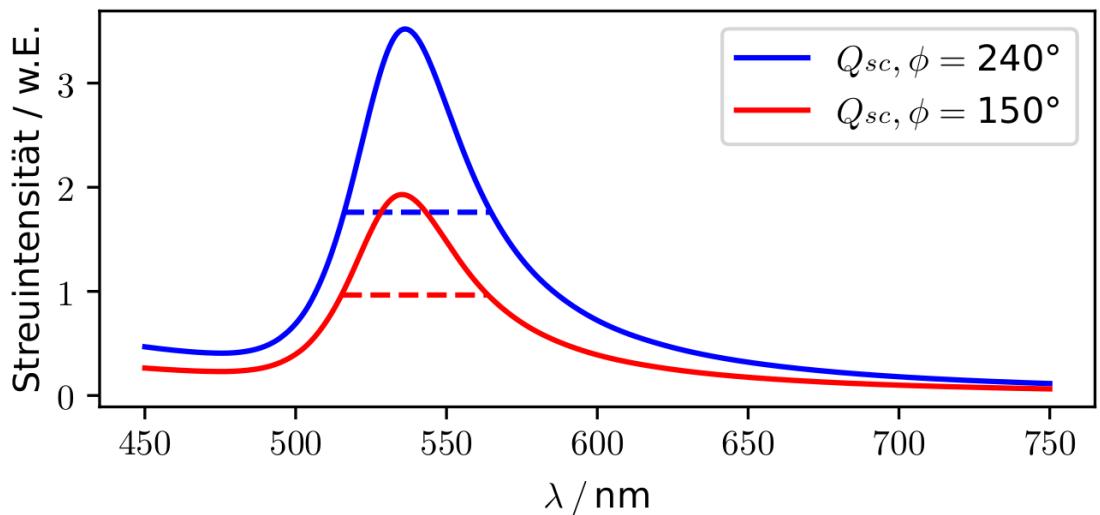
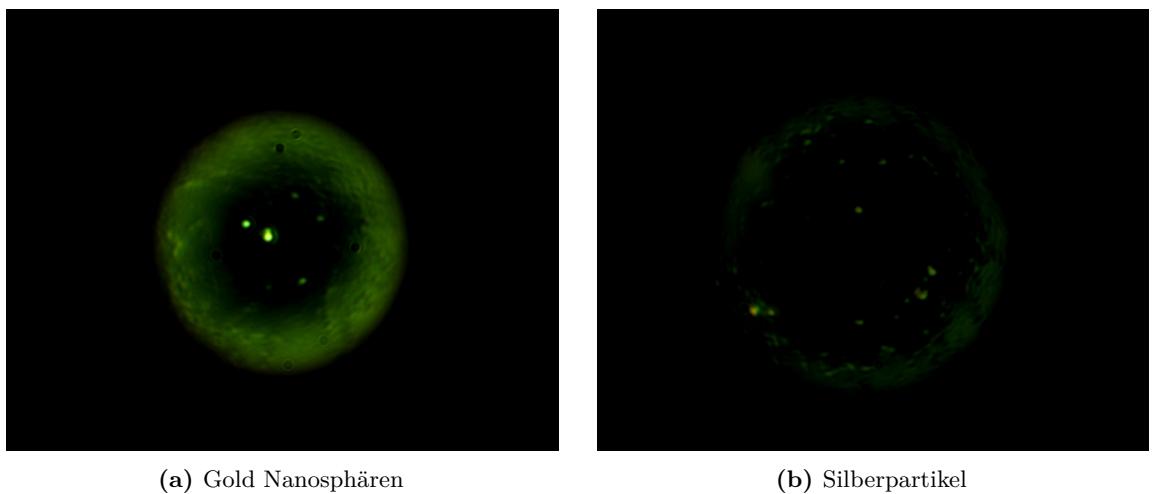


Abbildung 5: Vergleich der Mie-Streuung.

In Abbildung 6 sind die Aufnahmen der Goldsphären und Silberpartikel abgebildet. Auf diesen Bildern ist gut das, durch die Ringblende zu einem Kreis geformte, Licht der LED zu erkennen.



(a) Gold Nanosphären

(b) Silberpartikel

Abbildung 6

5 Diskussion

Die Aufnahmen zeigen, dass sich mit der Methode der Dunkelfeldmikroskopie plasmonische Teilchen auch unterhalb der Auflösungsgrenzen gut darstellen lassen. Hierbei ist es einfacher Nanoröhrchen, als Nanosphären, darzustellen. Ebenfalls ist an den Spektren zu sehen, dass noch sehr viel Licht der Weißlicht-LED in das Spektrometer gelangt.

Die Auswertung der Spektren der Gold Nanoröhrchen ist aufgrund des großen Peaks bei höheren Wellenlängen nicht besonders aussagekräftig. Aufgrund dieser Peaks konnte nur eine grobe Abschätzung der Mie-Streuung berechnet werden. Diese liefert jedoch Ergebnisse für die Größe der Nanoröhrchen, die relativ nahe an den Angaben aus [1] liegen. Zu erwarten wäre allerdings, dass eine der Polarisationsrichtungen die lange Achse der Stäbchen anregt und somit höhere Werte für die Größe d der Nanoröhrchen ermittelt werden.

Da die genutzten Funktionen zur Berechnung der Mie-Streuung nicht berücksichtigen, welche Form die Teilchen haben und von spährischen Nanopartikeln ausgehen, könnte dies ein Grund für die, nicht in den Theoriekurven auftauchenden Peaks bei höheren Wellenlängen sein. Bei nicht sphärischen Partikeln wie den Nanoröhrchen wäre eine Rotverschiebung durch die unterschiedlichen Achsenverhältnisse der Partikel gegeben [5, 4], dies könnte auch hier der Fall sein.

Die Dephasierungszeit weicht um etwa zwei Größenordnungen von Literaturwerten ab [4], dies ließe sich durch eine Mittelung über viele, zusammengelagerte Nanoröhrchen erklären.

Literatur

- [1] Jörg Debus. *Versuchsanleitung zum Versuch der Nanoplasmonik und Dunkelfeldmikroskopie*. 2019.
- [2] P. B. Johnson und R. W. Christy. *Optical Constants of the Noble Metals*. Dez. 1972. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- [3] Thorlabs. *Solis™ High-Power LEDs for Microscopy*. URL: https://www.thorlabs.com/newgroupage9.cfm?objectgroup_ID=8986 (besucht am 27.09.2019).
- [4] C. Snnichsen u. a. “Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods”. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (7 Jan. 2002), S. 077402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.077402. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.077402>.
- [5] Thomas Kalkbrenner. “Charakterisierung und Manipulation der Plasmon-Resonanz eines einzelnen Gold-Nanopartikels”. dissertation. Universität Konstanz, 2002. URL: <https://d-nb.info/967455693/34>.