



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Versuch Nanoplasmonik

Dunkelfeldspektroskopie von plasmonischen
Nanorods

durchgeführt von

Simeon Schmitt
(simeon.schmitt@uni-bayreuth.de)

und

Tom Sosniok (tom.sosniok@uni-bayreuth.de)

betreut von

Michael Seidel

WS 2023/24

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Fragen zur Vorbereitung | 2 |
| 2.1 Anwendungen Plasmonik | 2 |
| 2.2 Plasmonenmoden | 2 |
| 2.3 Dunkelfeldmikroskopie | 3 |
| 2.4 Messung plasmonischer Eigenschaften | 4 |
| 2.5 Vor- und Nachteile von Dunkelfeldspektroskopie | 4 |
| 2.6 Hintergrundkorrigiertes Dunkelfeldspektrum | 4 |
| 3 Auswertung | 6 |
| 3.1 Vergleich von Hell- und Dunkelfeld Aufnahmen | 6 |
| 3.1.1 Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops | 6 |
| 3.1.2 Hell- und Dunkelfeld Aufnahmen | 7 |
| 3.2 Dunkelfeldspektren | 11 |
| 3.2.1 Plots der Spektren | 11 |
| 3.2.2 Berechnung von ΔL und n_{eff} | 12 |
| 3.2.3 Diskussion von n_{eff} und ΔL | 13 |
| 4 Schluss | 14 |

1 Einleitung

Der Versuch Nanoplasmonik beschäftigt sich, wie der Name schon erahnen lässt, mit den plasmonischen Eigenschaften von Nanostrukturen. Kurz zusammengefasst bezeichnet man als Plasmonen die kollektive Schwingungen von Leitungsbandelektronen in Metallen. Diese Schwingungen können durch ein äußeres periodisches elektrisches Feld angeregt werden, dabei schwingen die Elektronen kohärent mit dem elektrischen Feld. Das besondere an Plasmonen in Nanostrukturen ist, dass sich durch die geringe räumliche Ausdehnung Randbedingungen an die Schwingungen ergeben, die nur stehende Wellen zulassen. Diese Moden kann man als Fabry-Perot Oszillatormoden ansehen. Anwendungen finden Nanoplasmonen in der Biosensorik oder zukünftig vielleicht auch in der Produktion von Mikroprozessoren und Computerchips, darüber aber in den Fragen zur Vorbereitung mehr.

Um die mit herkömmlichen Messmethoden schwer messbaren plasmonischen Eigenschaften unserer Probe zu untersuchen, benutzen wir ein besonderes Mikroskop und zwar ein Dunkelfeldmikroskop. Die Versuchsdurchführung selbst kann man in zwei Teile trennen: Im ersten Teil vervollständigen wir den Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops und Vergleichen Unterschiede zwischen Hell- und Dunkelfeldaufnahmen und im zweiten Teil ergänzen wir den Versuchsaufbau um ein Spektrometer mit dessen Hilfe wir dann die tatsächlichen plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel analysieren können.

2 Fragen zur Vorbereitung

2.1 Anwendungen Plasmonik

Eine wichtige Anwendung der Plasmonik liegt in der Biosensorik. Da die Resonanz der Absorption von stabförmigen Nanopartikeln von deren Länge und dem effektiven Brechungsindex abhängt, kann man die Länge der Nanopartikel so wählen, dass man bei einer leichten Veränderung des Brechungsindexes eine Resonanz erreicht. Ein uns allen bekanntes Beispiel sind Covid-19-Schnelltest. Durch das Anbinden von Coronaviren an Rezeptoren welche sich auf den Nanostrukturen befinden, ändert sich der effektive Brechungsindex in der Umgebung der Nanopartikel und man erhält eine Resonanz in der Absorption, die wir optisch wahrnehmen können [1].

Plasmonen könnten außerdem für eine neue Art von Computerchips genutzt werden: Der Informationstransport via Licht ist dank der Hilfe von Glasfasern heutzutage kein Problem mehr, es ist jedoch leider nicht möglich Licht auch noch für die Steuerung von Mikroprozessoren oder Nanochips zu verwenden, da diese mittlerweile auf Größenordnungen unterhalb des Beugungslimits arbeiten. Möglicherweise könnte man in Zukunft jedoch dieses Limit umgehen, indem man Licht nutzt um Plasmonen in Metallen anzuregen. Der Vorteil der sich hieraus ergibt ist, dass das Licht so unter dem Beugungslimit „eingesperrt“ wird und in Wellenleitern eingeführt wird [2].

2.2 Plasmonenmoden

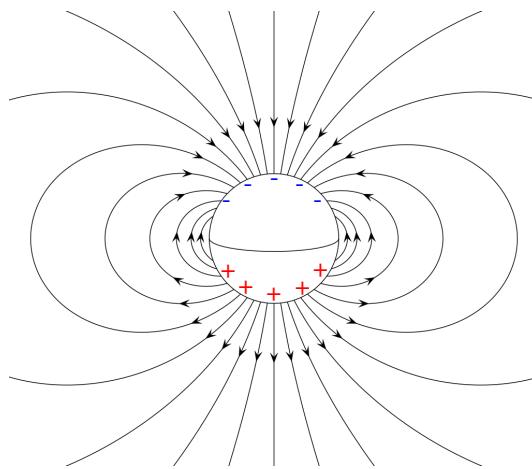


Abbildung 2.1: Feld- und Ladungsträgerverteilung der plasmonischen Grundmode für ein kugelförmiges Nanopartikel. Modifiziert von [3].

In der plasmonischen Grundmode werden die freien Elektronen durch das Lichtfeld zu kohärenter Schwingung angeregt. Durch die so entstandene Ladungsverschiebung wird ein elektrisches Feld aufgebaut, welches dem Feld eines elektrischen Dipols entspricht, siehe Abb. 2.1 (Moden, die nicht nur ein Diplomiert sondern auch noch ein Quadrupolmoment besitzen, können durch Laser-Licht nicht angeregt werden).

Abbildung 2.2 zeigt zur Veranschaulichung neben den Verlauf der Grundmode auch noch den Verlauf von zwei höher energetischen Plasmonenmoden.

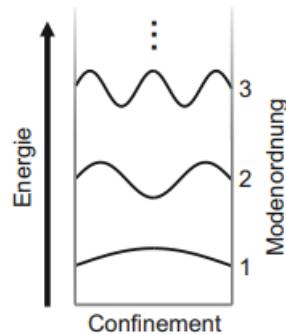


Abbildung 2.2: Moden eines Nanopartikels. Graphik entnommen aus [1].

2.3 Dunkelfeldmikroskopie

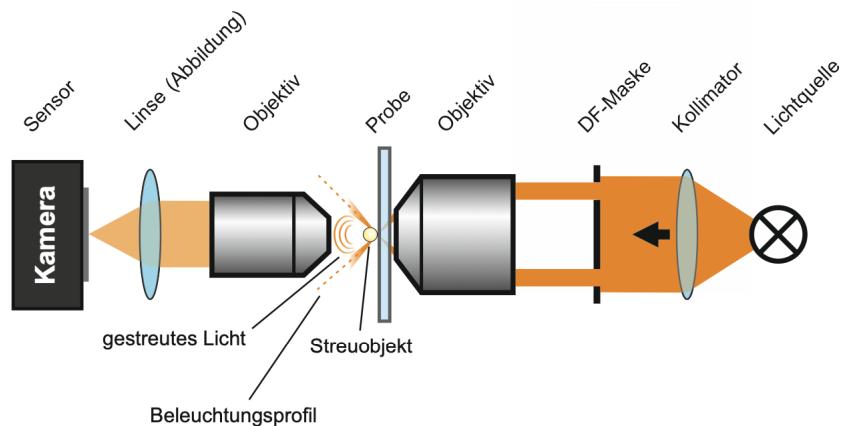


Abbildung 2.3: Aufbau für Dunkelfeldmikroskopie [1].

Der Aufbau für die Dunkelfeldmikroskopie ist in Abb. 2.3 gezeigt. Hier wird das Licht nun zunächst kollimiert. Anschließend wird eine inverse Loch-

blende (DF-Maske) angewandt. Mittels zweier Objektive wird das Licht nun auf die Probe fokussiert und anschließend wieder eingefangen um letztendlich mit einer Linse auf die Kamera fokussiert zu werden. Durch diesen Aufbau erreicht kein direktes Erregerlicht die Kamera, wodurch die Probe dunkel erscheint. Ist nun ein Nanopartikel auf der Probe, so kann das daran gestreute Licht von der Kamera eingefangen werden.

2.4 Messung plasmonischer Eigenschaften

Die Dunkelfeldmikroskopie basiert darauf, dass man nur einen ganz bestimmten Teil des Lichts von der Lichtquelle detektiert und zwar genau den Teil, der an der Probe gestreut wird [4]. Da die Nanorods ungefähr auf der gleichen Längenskala wie die Wellenlänge des Erregerlichts liegen, kann man die Streuung mittels der Mie-Streuung beschreiben.

Aussagen über die plasmonischen Eigenschaften der Nanorods kann man dadurch machen, dass die Longitudinalmoden der Nanorods als Fabry-Perot-Moden interpretiert werden können. Stehende Wellen entstehen dadurch, dass Oberflächenplasmen an der Oberfläche der Nanorods entlanglaufen und an deren Enden reflektiert werden. Für die Wellenlänge der m-ten Resonanz eines perfekten Resonators der Länge L gilt:

$$\lambda \cdot m = n_{eff} \cdot 2L(m) \quad (1)$$

wobei n_{eff} der effektive Brechungsindex ist [1].

2.5 Vor- und Nachteile von Dunkelfeldspektroskopie

Wie in Abschnitt 2.3 in der Versuchsbeschreibung beschrieben, führen einzelne Nanostrukturen (hier die Nanorods) nur zu marginalen Transmissionsänderungen, weshalb man die optischen Eigenschaften dieser Strukturen nur sehr schwer mit Absorptionsspektroskopie messen kann. Mit der Dunkelfeldspektroskopie ist die Messung der optischen Eigenschaften aber möglich, da nur das von der Probe gestreute Licht detektiert wird. Um ein noch stärkeres Signal bei der Dunkelfeldspektroskopie zu erhalten ist es sinnvoll nicht nur einen Nanorod sondern ein Ensemble an Nanorods als Sample zu verwenden.

2.6 Hintergrundkorrigiertes Dunkelfeldspektrum

Während des Versuchs nehmen wir drei unterschiedliche Spektren auf: das Streuspektrum der Nanorods I_N , das Lampenspektrum der Beleuchtungseinheit I_L als Referenzspektrum und ein Spektrum ohne Beleuchtungseinheit

I_D . Um ein hintergrundkorrigiertes Dunkelfeldspektrum I_{hk} zu erhalten, muss man die drei Spektren wie folgt miteinander Verrechnen:

$$I_{hk} = \frac{I_N - I_D}{I_L - I_D} \quad (2)$$

3 Auswertung

3.1 Vergleich von Hell- und Dunkelfeld Aufnahmen

3.1.1 Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops

Ein zentraler Bestandteil der Tätigkeiten während des Versuchstags bestand darin, den Aufbau eines Dunkelfeldmikroskops zu vervollständigen und das Mikroskop einsatzbereit zu machen. Der folgende Abschnitt soll deshalb die von uns durchgeführten Arbeitsschritte beschreiben.

Im ersten Schritt haben wir ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur vor die Probe in den Strahlengang eingebracht. Um die Probe in die Fokusebene des Objektives zu rücken, haben wir das reflektierte Licht über einen Stahlteiler mit einer Kamera detektiert und den Abstand zwischen Objektiv und Probe solange verändert bis die Kamera ein scharfes Bild der Probenoberfläche gezeigt hat. Da wir nun ein scharfes Bild der Probe hatten, konnten wir nach den für den Versuch wichtigen Bereich der Probe suchen und zwar den Bereich der Probe in dem sich die Nanorod Ensembles befinden. Dies hat zwar einige Zeit gedauert, jedoch konnten wir die Nanorods mit Hilfe unseres Betreuers letztendlich doch ausfindig machen. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau des Mikroskops nach Einbringen des Objektives und den prinzipiellen Strahlengang zur Ausrichtung der Probe

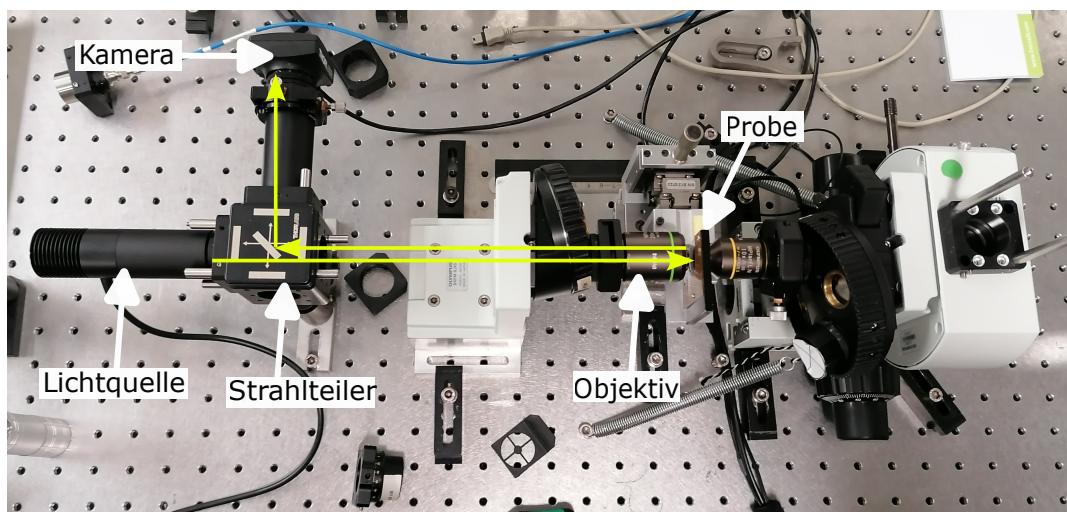


Abbildung 3.1: Aufbau des Dunkelfeldmikroskops nach den ersten Arbeitsschritten. Zusätzlich ist in gelb der prinzipielle Strahlengang eingezeichnet der genutzt wird, um die Probe zu fokussieren.

Im nächsten Arbeitsschritt muss das hintere Objektiv so ausgerichtet werden, dass die Probe ebenfalls in der Fokusebene des hinteren Objektives liegt. Hierfür haben wir zunächst den Stahlteiler entfernt und die Kamera hinter dem zweiten Objektiv platziert, das Mikroskop arbeitet jetzt also in Transmission. Um die Probe in die Fokusebene des hinteren Objektives zu bringen haben wir den Abstand zwischen Objektiv und Probe so lange verändert, bis die Kamera ein scharfes Bild angezeigt hat.

Nun da beide Objektive auf die Nanorods fokussiert sind, kann noch ein Polarisator vor der Lichtquelle angebracht werden, welcher es später ermöglicht longitudinale und transversale Plasmon Resonanzen separat anzuregen. Das einschieben einer Blende vor dem ersten Objektiv ermöglicht das Umschalten vom Hellfeld hin zum Dunkelfeld. Abbildung 3.2 zeigt den vollendeten Aufbau des Dunkelfeldmikroskops.

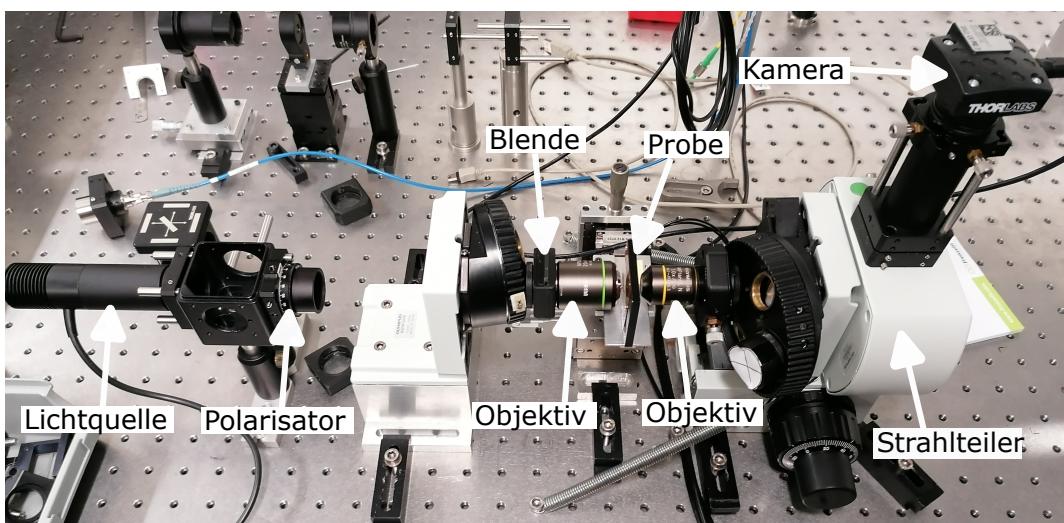


Abbildung 3.2: Vollendeteter Aufbau des Dunkelfeldmikroskops. Die Blende vor dem ersten Objektiv ermöglicht ein Umschalten zwischen Hell- und Dunkelfeld. Der Strahlteiler vor der Kamera wird dafür benutzt, um gleichzeitig Bilder von der Probe machen zu können als auch um das gestreute Licht über weitere folgende Spiegel in ein Spektrometer leiten zu können.

3.1.2 Hell- und Dunkelfeld Aufnahmen

Um die Unterschiede zwischen den Hell- und Dunkelfeldaufnahmen zu veranschaulichen, sind in Abbildung 3.3 jeweils 2 Aufnahmen der Nanorod-Ensembles im Hellfeld (Abb. 3.3 a. und b.) und 2 Aufnahmen der Nanorod-Ensembles im Dunkelfeld abgebildet (Abb. 3.3 c. und d.), dabei ist für beide

Felder jeweils die erste Aufnahme bei 0° polarisiertem Erregerlicht und die zweite Aufnahme bei 90° polarisiertem Erregerlicht durchgeführt worden.

Wenn man zunächst die Aufnahmen der Hellfelder betrachtet, erkennt man, dass die Nanorod-Ensembles als Anordnung leicht abgedunkelter Rechtecke zu sehen sind. Auf den Aufnahmen sieht man des Weiteren im linken unteren Bereich jeweils eine kreuzförmige Markerstruktur die als Referenz zur Orientierung dient. Außerdem ist am oberen Rand des beleuchteten Bereichs eine nicht regelmäßige Struktur zu erkennen, bei der es sich um eine Verschmutzung handelt. Erwähnt sollte außerdem werden, dass beide Aufnahmen bei gleicher Lichtintensität aufgenommen wurden, der Helligkeitsunterschied röhrt vermutlich daher, dass je nach Ausrichtung des Polarisators (0° oder 90°) mehr oder weniger Erregerlicht herausgefiltert wird.

Betrachtet man nun die Aufnahmen der Dunkelfelder, so erkennt man deutliche Unterschiede zu den Hellfeldaufnahmen. Da man im Dunkelfeld nur das an Objekten gestreute Licht detektiert, sieht man in den Aufnahmen keinen zusammenhängenden beleuchteten Bereich, dafür sieht man vor allem in Abb. 3.3 c. die Nanorod-Ensembles sehr deutlich. Neben den Ensembles sind auch wieder die Markerstruktur und die größere Verschmutzung zu sehen, dieses mal jedoch als helle Flecken. Darüber hinaus sind aber auch weitere kleine helle Flecken zu sehen, welche von kleineren Verunreinigungen auf der Probe stammen. Auf beiden Bildern ist außerdem ein sichelförmiger Bereich am unteren Rand hell beleuchtet. Diese Beleuchtung ist eigentlich unerwünscht und kommt nicht von der Streuung an einem Objekt, sondern vermutlich daher, dass die Blende nur lose in den Strahlengang eingebracht wurde, deshalb nicht perfekt ausgerichtet werden konnte und somit ein Teil des ungestreuten Erregerlichts trotzdem in die Kamera gelang. Wenn man die Helligkeit der beiden Bilder miteinander vergleicht, erkennt am wie bei den Hellfeldaufnahmen, dass die Aufnahme mit 0° Polarisation etwas heller ist als die Aufnahme mit 90° Polarisation. Betrachtet man nun speziell den Helligkeitsunterschied zwischen den Nanorod-Ensembles, sieht man, dass der Unterschied größer ist als wenn man den Helligkeitsunterschied zwischen der Referenzstruktur oder den Verunreinigungen vergleicht.

Dieser größere Helligkeitsunterschied hängt mit der Ausrichtung der Nanorods relativ zur Polarisationsrichtung des Erregerlichts zusammen. Wie in der Versuchsbeschreibung schon erwähnt können für stabförmige Nanopartikel longitudinale und transversale Elektronenschwingungen durch ein äußeres elektrisches Feld angeregt werden. Dabei ist die Resonanz der longitudinalen Schwingungen größer als die Resonanz für die transversalen Schwingungen (siehe Abb. 3.4). Aus dieser Tatsache und aus dem Unterschied zwischen den Helligkeiten können wir schließen, dass die Nanorods in Abbildung 3.3 näherungsweise horizontal orientiert sind.

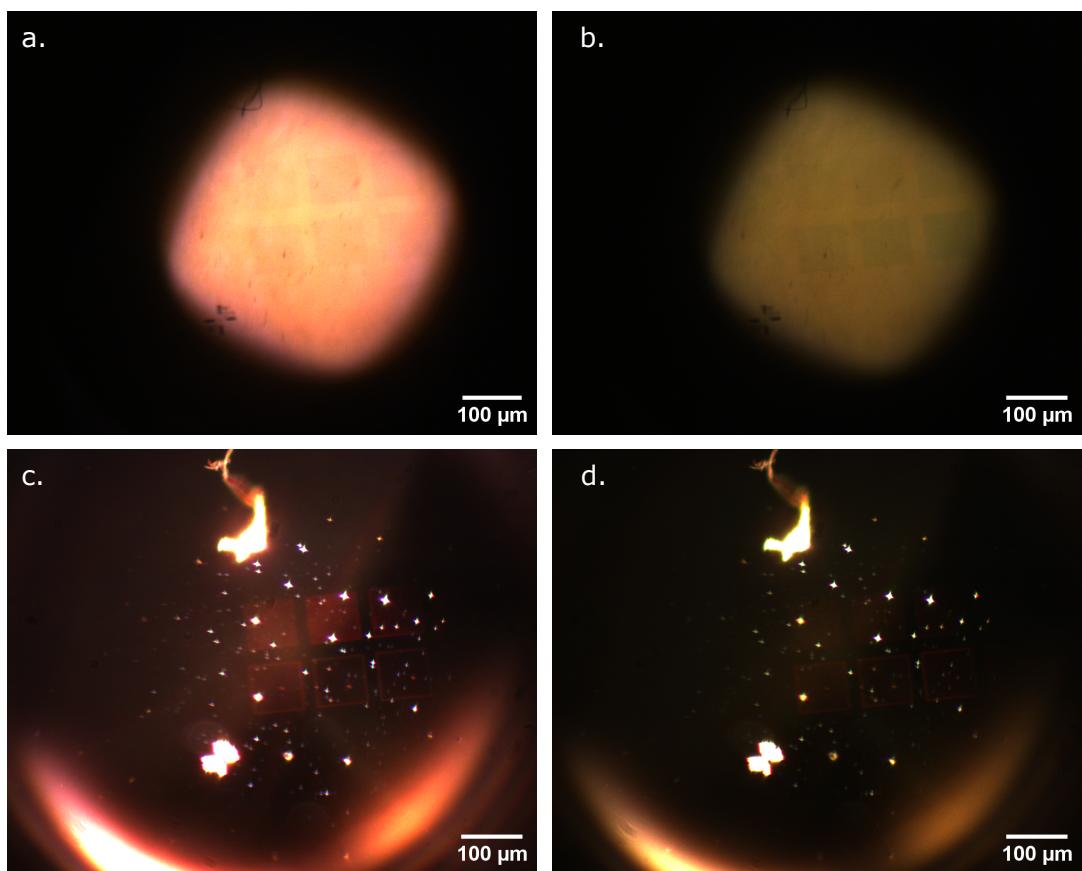


Abbildung 3.3: Aufnahmen der Nanorod-Ensembles im Hell- und Dunkelfeld. Die Graphiken a. und b. zeigen Aufnahmen im Hellfeld für a. 0° und b. 90° Polarisation des Erregerlichts. Analog zeigen die Graphiken c. und d. Aufnahmen im Dunkelfeld für c. 0° und d. 90° Polarisation des Erregerlichts.

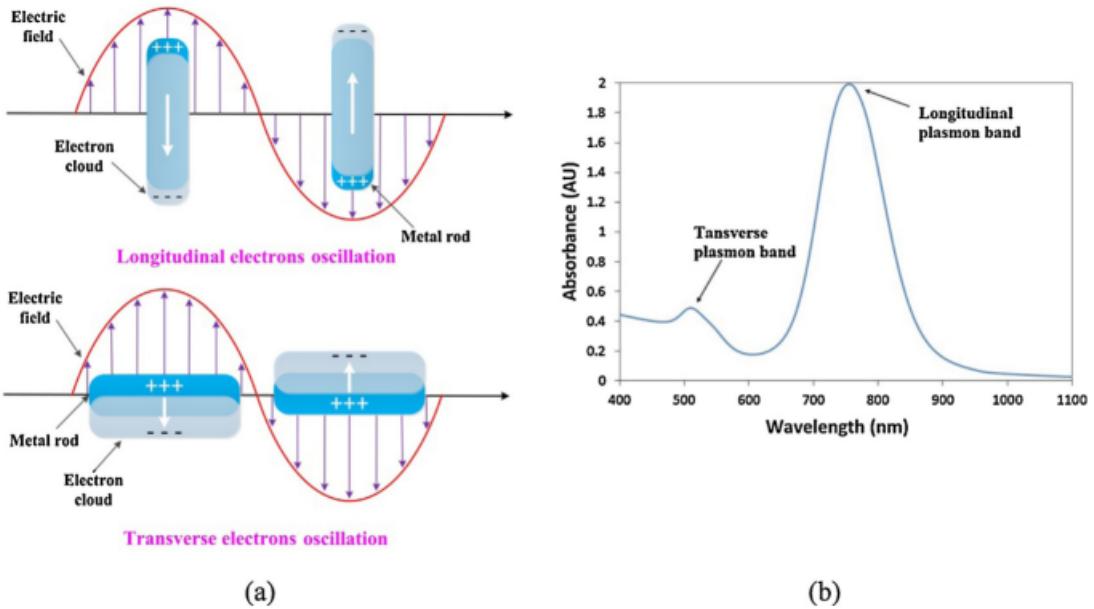


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der LSP-Resonanz von der Ausrichtung der Nanorods relativ zum erregenden Elektrischen Feld. (a) Die Verschiebung von freien Elektronen durch ein äußerer elektrisches Feld führt zu longitudinalen oder transversalen Elektronenoszillationen. (b) Absorptionsquerschnitt der Resonanzen. Für stabförmige Nanopartikel ist die longitudinale Resonanz stärker als die Transversale. Die Graphik wurde übernommen aus [1].

3.2 Dunkelfeldspektren

3.2.1 Plots der Spektren

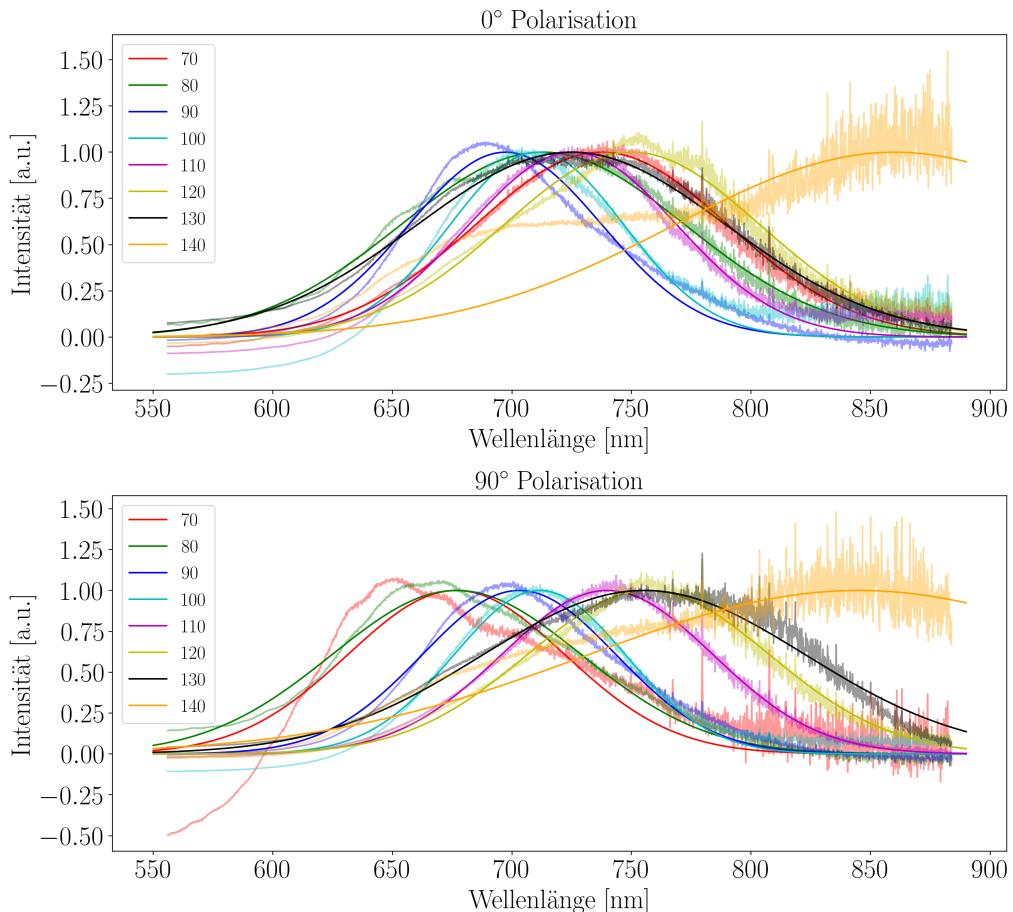


Abbildung 3.5: Darstellung der hintergrundkorrigierten Dunkelfeldspektren bei einer Polarisation von 0° (oben) und 90° (unten). Die verschiedenen Farben stehen für die verschiedenen Rod-Längen.

Zur besseren Sichtbarkeit wurden schon Gausskurven an die Spektren gefititet, welche im späteren Kapitel noch wichtig werden.

Zum Plotten der Spektren wurde dabei jeweils die Formel, die bereits in den Fragen zur Vorbereitung vorgestellt wurde, genutzt:

$$I_{hk} = \frac{I_N - I_D}{I_L - I_D} \quad (3)$$

Dabei ist I_N das Streuspektrum der Nanorods, I_L das Spektrum der Lampe

und I_D das Spektrum ohne Beleuchtungseinheit. Geplottet ist dann das hintergrundkorrigierte Dunkelfeldspektrum I_{hk} .

Die verschiedenen Farben in Abb. 3.5 stehen dabei für die verschiedenen Rod-Längen. Die dazugehörigen Längen sind dabei jeweils in [nm] in der Legenden angegeben. Was hier schon direkt erkennbar ist, ist dass die Peaks des Spektrums für unterschiedliche Längen bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen.

Dies ist auch zu erwarten, da für die Wellenlänge einer Resonanz bei Longitudinalmoden

$$\lambda \cdot m = n_{eff} \cdot 2L(m) \quad (4)$$

gilt. Die Wellenlänge ist also abhängig von der Länge des Resonators.

3.2.2 Berechnung von ΔL und n_{eff}

Die Gaussfits, die verwendet wurden, um die Peakwellenlängen zu bestimmen, sind bereits in Abb 3.5 dargestellt. Diese Peakwellenlängen der 0° Polarisations-Spektren kann man gegen die Rodlänge plotten (Abb. 3.5) und mit Hilfe eines Fits so den effektiven Brechungsindex η_{eff} und die effektive Längenänderung ΔL bestimmen.

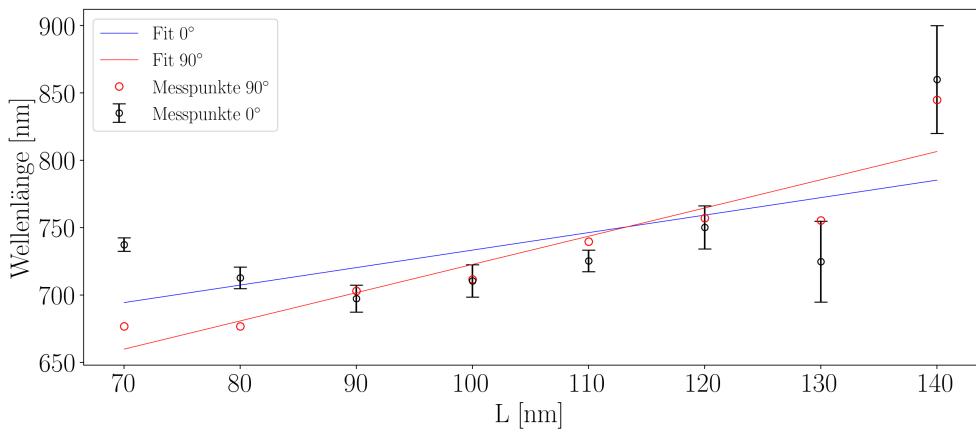


Abbildung 3.6: Dargestellt sind die Positionen der Peaks in Abhängigkeit von der Rodlänge L für 0° (blau) Polarisierung. Die Fehlerbalken der Messwerte für 0° sind dabei die Unsicherheit. Ergänzend sind in rot die gleichen Messwerte für 90° eingezeichnet (ohne Fehlerbalken).

Zum fitten benutzt man die Formel

$$\lambda \cdot m = n_{eff} \cdot 2(L(m) + \Delta L) \quad (5)$$

Durch den Fit erhält man folgende Werte für ΔL & n_{eff} :

$$\Delta L = (475, 2 \pm 93, 3) \text{ nm} \quad (6)$$

$$n_{eff} = 0,65 \pm 0,11 \quad (7)$$

3.2.3 Diskussion von n_{eff} und ΔL

Wie schon erwartet sehen wir in Abb. 3.5 bei einer Polarisataion von 0° eine Wellenlängenabhängigkeit der Peaks. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 3.6 geplotted und es wurde versucht eine Gerade durch diese Messpunkte zu fitten. Leider passt dieser Fit nicht sehr genau an die Messdaten. Es fällt auch schon im Plot der Spektren auf, dass eine große Lücke zwischen dem letzten und allen andren Spektren vorliegt. Diese Lücke sollte eigentlich durch die Spektren bei anderen Rod-Längen gefüllt sein. Die Peak Positionen würden dann auch besser an einen Geraden-Fit passen.

Betrachtet man nun die Spektren bei 90° in Abb. 3.5, fällt auf, dass die Peaks hier ebenfalls wellenlängenabhängig sind. Dies ist unerwartet, da man eine solche Abhängigkeit nur bei 0° Polarisation erwarten würde. Diese Wellenlängenabhängigkeit ist ebenfalls in Abb. 3.6 eingezeichnet. Hier fällt nun auch auf, dass die Werte besser einer Geraden ähneln, weshalb ebenfalls ein Fit erstellt wurde. Dieser Fit ergibt nun für ΔL & n_{eff} :

$$\Delta L = (244, 9 \pm 27) \text{ nm} \quad (8)$$

$$n_{eff} = 1,05 \pm 0,19 \quad (9)$$

Erwartet wäre hier $1 < n_{eff} < 2$ und $\Delta L \approx 100 \text{ nm}$. Die Werte bei 90° liegen also deutlich näher an den Erwartungen. Da die Ergebnisse bei 0° überhaupt nicht mit den Erwartungen übereinstimmen, liegt es nahe, dass die Polarisatior eventuell falsch eingestellt war. Die Polarisationsrichtung ist zwar auf dem Polarisator eingezeichnet, er lässt sich jedoch auch in sich selbst drehen. Dies kann dazu geführt haben, dass die Polarisatior, wenn man davon ausging, dass sie 90° war, eigentlich nahe 0° lag. Dies würde erklären, warum bei 90° eher die erwartete Abhängigkeit vorliegt, und bei 0° überhaupt nicht.

4 Schluss

In diesem Versuch haben wir gelernt, wie Dunkelfeldspektroskopie funktioniert, und was deren Vorteile sind. Wir konnten dabei direkt sehen, wie sich das erzeugte Bild zu dem von Hellfeldspektroskopie unterscheidet. Im zweiten Versuchsteil haben wir uns mit den plasmonischen Eigenschaften von Nanopartikeln auseinander gesetzt indem wir Spektren der Nanorods bei verschiedenen Polarisationsrichtungen des Erregerlichts aufgenommen haben. Wahrscheinlich ist uns bei der Einstellung der Polarisierung leider ein Fehler unterlaufen, da, wie in der Auswertung bereits besprochen, unsere Spektren nicht unseren Erwartungen entsprechen. Dies hat auch dazu geführt, dass unsere berechneten Ergebnisse für den effektiven Brechungsindex n_{eff} und die Verlängerung der Resonanzwellenlänge ΔL von den erwarteten Ergebnissen abweichen.

Literatur

- [1] Unbekannt, “Versuch Nanoplasmonik Dunkelfeldspektroskopie von plasmonischen Nanorods,” *Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene*,
- [2] Unbekannt, *Der Zauber der Plasmonik*, URL: <https://www.spektrum.de/magazin/der-zauber-der-plasmonik/872681>, Besucht am 20.11.2023.
- [3] *Dipol (Physik)*, URL: [https://de.wikipedia.org/wiki/Dipol_\(Physik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Dipol_(Physik)), Besucht am 20.11.2023.
- [4] A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti und F. Vallée, “Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects,” *Chemical Society Reviews*, Jg. 43, Nr. 11, S. 3921–3956, 2014.