

Mie-Streuung

Harald Krüger

11. Dezember 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	2
1.1	Dielektrische Funktion	2
1.2	UV-VIS Spektrometrie	2
1.3	Rasterkraftmikroskopie	3
1.4	Röntgenreflexion	3
2	Durchführung	3
3	Auswertung	4
3.1	UV-VIS-Spektrometer-Messung	4
3.1.1	UV-VIS-Spektrometrie an Luft	7
3.1.2	UV-VIS-Spektrometrie an verschiedenen Lösungen	8
3.2	Röntgenreflexionsmessung	10
3.3	AFM-Messung	11

1 Grundlagen

1.1 Dielektrische Funktion

Die dielektrische Funktion ε ist für die Untersuchung von der Streuung elektromagnetischer Strahlung an Materie von großer Bedeutung. Sie ist spezifisch für jedes Material, im allgemeinen komplex und frequenzabhängig. Unter der Annahme, dass die elm. Strahlung erzwungene Schwingungen der Ladungsträger anregt, kann die dielektrische Funktion mit

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{P12}}{\omega^2 - i\Gamma\omega}$$

angesetzt werden, wobei ω_P die Plasmafrequenz und Γ die Dämpfungskonstante der Schwingung ist. Der Realteil der dielektrischen Funktion beschreibt die Polarisierung, der Imaginärteil die Absorption. Der Brechungsindex $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ kann wiederum in Real- und Imaginärteil zerlegt werden und ergibt dann

$$\tilde{n} = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad .$$

Aus dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε lässt sich dann der klassische Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient κ schreiben als

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{Re}}}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{Re}}^2 + \varepsilon_{\text{Im}}^2}}{2}} \quad , \\ \kappa(\omega) &= \sqrt{-\frac{\varepsilon_{\text{Re}}}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{Re}}^2 + \varepsilon_{\text{Im}}^2}}{2}} \quad . \end{aligned} \tag{1}$$

Das Lambert-Beer-Gesetz gibt an, wie sich die Intensität nach Eindringen der Probe verhält.

$$I = I_0 \exp(-\gamma(\lambda)d)$$

Dabei ist I_0 die Anfangsintensität, d die Eindringtiefe in die Probe und

$$\gamma = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \tag{2}$$

der Extinktionskoeffizient.

1.2 UV-VIS Spektrometrie

Mit Hilfe der UV-VIS-Spektrometrie kann das Verhältnis I_0/I bestimmt werden. Dazu durchdringt ein Strahl einerseits die vorliegende Probe, andererseits eine Referenzprobe. Die verwendete Strahlung wird dabei im UV-VIS-Bereich durchgescannt. Der Vergleich der beiden am Detektor detektierten Intensitäten der beiden Strahlen aus den jeweiligen Strahlengängen liefert dann bei bekannter Absorptionstrecke den Extinktionskoeffizienten.

1.3 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (AFM, atomic-force-microscopy) fährt eine kleine Spitze über die Probe, aufgrund der Größe der Spitze von einigen Nanometern können mit der AFM Partikel in der selben Größenordnung vermessen werden. Es gibt zwei Betriebsmodi des AFM. Beim Kontaktmodus fährt die Spitze das Oberflächenprofil der Probe ab und wird dabei in der Höhe verschoben. Diese Verschiebung wird mit einem Laser detektiert. Ein Problem dieses Modus' ist die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Leicht instabile Oberflächen werden hierbei verschoben, sodass keine ordentliche Messung stattfinden kann. Der zweite Modus wird als Tapping-Mode bezeichnet. Hierbei wird die Spitze zu einer Schwingung angeregt, ohne die Probe dabei zu stören. Kommt die Spitze nah an die Oberfläche, so wird die Schwingung gedämpft. So lässt sich ein Höhenprofil der Probe messen.

1.4 Röntgenreflexion

Mit Hilfe der Methode der Röntgenreflexion kann die Größe von Nanopartikeln bestimmt werden. Röntgenstrahlen haben an Elektronen einen kleineren Brechungsindex als an Luft. Dadurch tritt Totalreflexion an der Oberfläche der Probe bei Winkeln kleiner als α_c auf. Bei größeren Winkeln als α_c wird ein Teil der Strahlung reflektiert, ein anderer transmittiert. Der transmittierte Anteil kann im folgenden an Nanopartikeln reflektiert werden. Die beiden reflektierten Strahlen interferieren. Bei Variation des Einfallswinkels wird am Detektor die Intensität der reflektierten Strahlung gemessen. Aus dem Interferenz lässt sich der Durchmesser d der Nanopartikel bestimmen. Er ergibt sich aus

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} ,$$

wobei Δq_z die Differenz der Wellenvektoren zweier Minima des Interferenzmusters ist.

2 Durchführung

Grundlage zur Bestimmung der Größe von Goldnanopartikeln bildet eine Goldlösung mit einer Konzentration an Goldpartikeln von $c_0 = 2,4 \text{ nmol/l}$. In die Lösung werden drei vorbehandelte Glasobjektträger gegeben und jeweils nach einer Zeit $t_1 = 45 \text{ min}$, $t_2 = 90 \text{ min}$ und $t_3 = 150 \text{ min}$ aus der Lösung herausgeholt. Je länger die Einwirkzeit beträgt, desto mehr Goldpartikel werden von der Glasoberfläche adsorbiert. Die beschichteten Objektträger werden im folgenden mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Die erste Messung wurde mit Hilfe eines UV/Vis-Spektrometers durchgeführt. Dazu wurde Probe P₁ in eine Plastikkuvette gegeben, die anschließenden in den Strahlengang des Spektrometers gestellt wurde. Ein zweiter vorbehandelter, aber nicht mit Goldpartikeln beschichteter, Objektträger wurde ebenfalls in eine Plastikkuvette gegeben und dient als Referenzprobe. Die Messung erfolgte ohne ein zusätzliches Lösungsmittel an Luft. Mit der Probe P₂ wurden neben der Messung in Luft noch Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln gemacht. Dazu wurden

die Küvetten aus Kunststoff gegen Glasküvetten ausgetauscht für die Lösungsmittel Nitromethan, Brombenzol und Toluol. Für Propandiol konnten wieder die Kunststoffküvetten genutzt werden. Die Probe P₃ wurde wieder nur in Luft vermessen. Als zweite Methode wurde die Kraftmikroskopie angewendet. Dazu wurde die Probe P₂ herangezogen. Zuletzt wurde die Methode der Röntgenreflexion angewendet. Dazu wurde die Probe P₃ in einem Röntgenreflektometer positioniert. Die Apparatur wurde zunächst kalibriert um im Anschluss daran die eigentliche Messung durchzuführen.

3 Auswertung

3.1 UV-VIS-Spektrometer-Messung

Die bei dieser Messmethodik ausgewerteten Daten stammen von Gruppe 2A. Ein Systematischer Fehler bei der Messung macht es uns unmöglich die selbst gemessenen Daten zur UV-VIS-Spektrometrie auszuwerten.

Zunächst wird Anhand der in der Versuchsanleitung tabellierten Werte für den Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten κ zur Bestimmung der dielektrischen Funktion ε genutzt (Abb. 1). Aus den beiden Größen lässt sich nach (1) die dielektrische Funktion in Real- und Imaginärteil auflösen. Diese sind nach einer linearen Interpolation in Abb. 2 dargestellt. Dabei wurde folgender Zusammenhang verwendet:

$$\begin{aligned}\operatorname{Re}(\varepsilon) &= n^2 - \kappa^2, \\ \operatorname{Im}(\varepsilon) &= 2n\kappa\end{aligned}$$

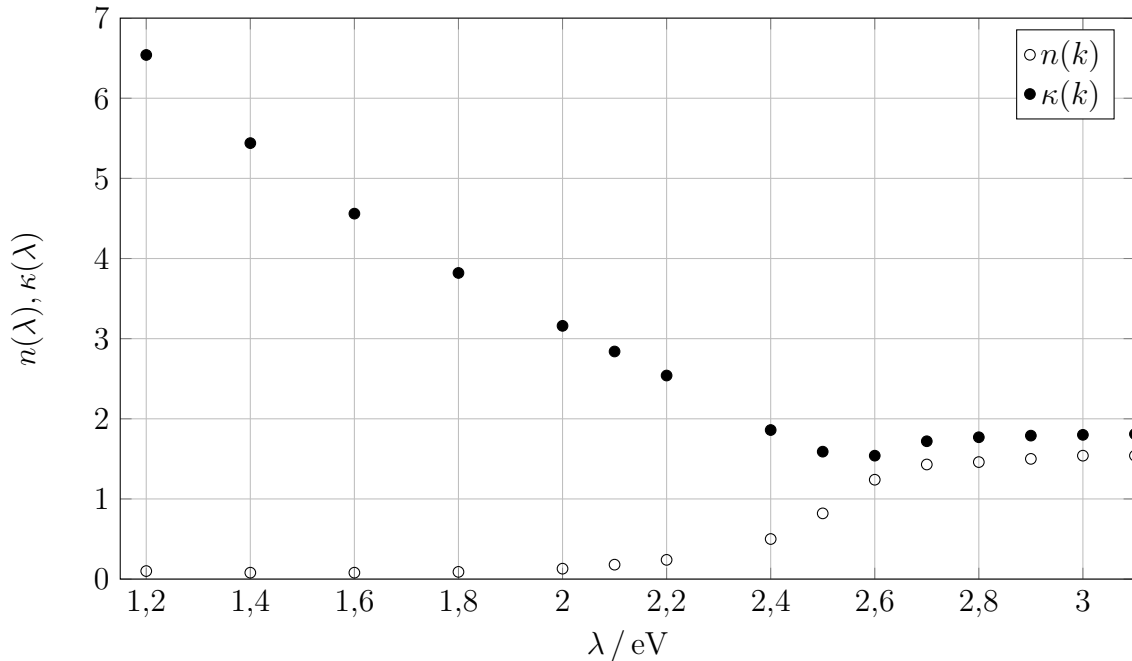


Abb. 1: Tabellierte Werte für n und κ für Gold aus dem CRC-Handbook

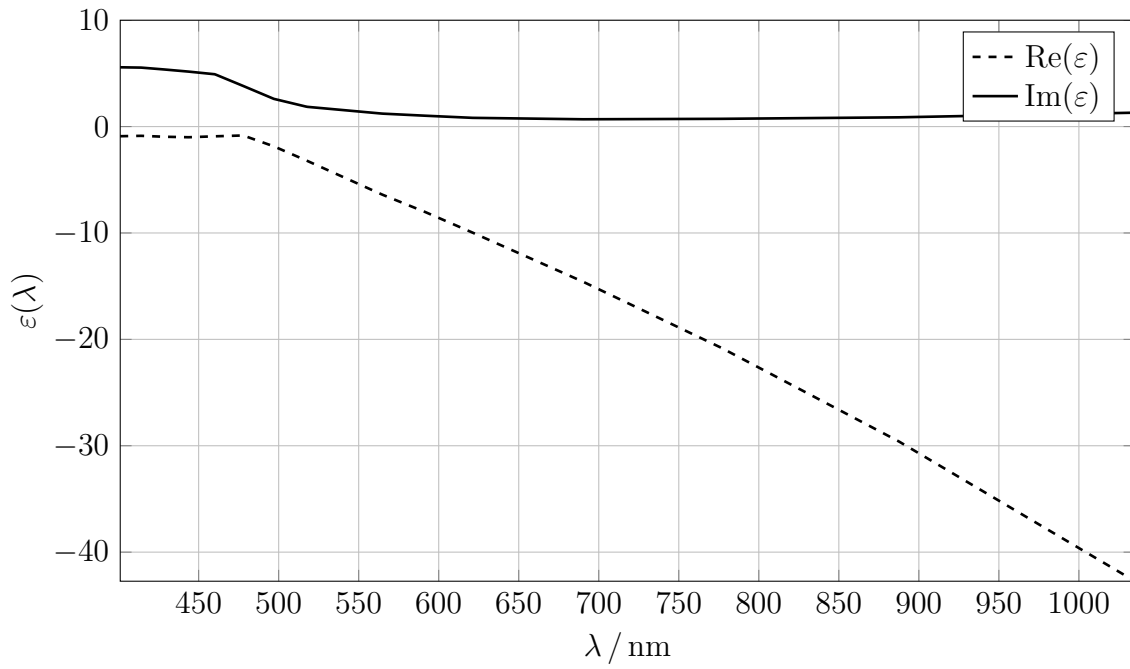


Abb. 2: Berechnete Real- und Imaginärteile von ε

Unter Verwendung von

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_{\text{m}} \frac{1 + 2f\Lambda}{1 - f\Lambda}$$

mit

$$\Lambda = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{m}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{m}}} \quad ,$$

einem Füllfaktor von $f = 0,2$ und $\varepsilon_{\text{m}} = 1,77$ ergibt sich die effektive Dielektrizitätsfunktion ε_{eff} , die sich wiederum, wie in Abb. 3 gezeigt, in Real- und Imaginärteil aufspalten lässt.

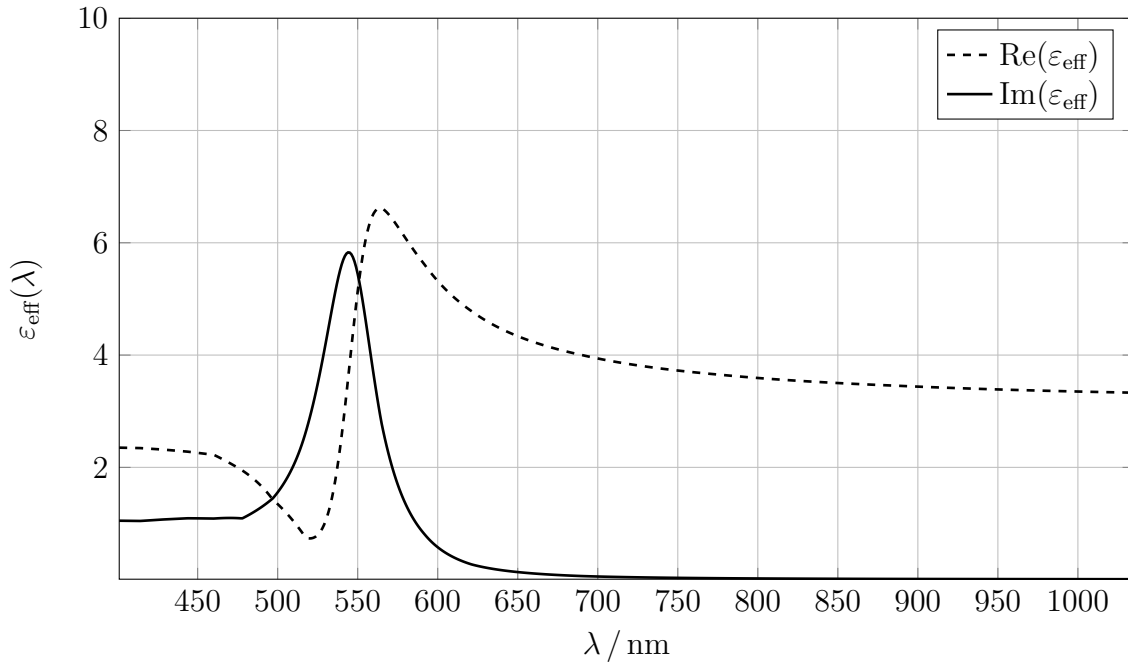


Abb. 3: ε_{eff} mit interpolierten Werten

Das UV-VIS-Spektrometer gibt Daten im Format

$$I_{\text{UV-VIS}} = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

aus. Nach (2) ergibt sich dann der Extinktionskoeffizient zu

$$\gamma = \frac{1}{d} \ln 10 \cdot I_{\text{UV-VIS}} . \quad (3)$$

Gegebenenfalls ist die gemessene Hintergrundintensität von der Ausgabe des Spektrometers zu differenzieren um auf die richtigen Spektren zu kommen. In Abb. 4 ist ausgehend vom Absorptionseffizienten κ für der theoretisch ermittelte Extinktionskoeffizient γ einer Au-Lösung für den Wellenlängen Bereich von 400 bis 700 nm aufgetragen. Zusätzlich ist der gemessene Verlauf des Extinktionskoeffizienten abgebildet, wobei zur Berechnung eine Küvettenbreite von 1 cm angesetzt wurde. Die Verläufe liegen in der gleichen Größenordnung. Auch die Maxima liegen nah bei einander. So ist das gemessene Maximum von γ bei 522 nm und das theoretisch ermittelte bei 537 nm. Lediglich in der Ausprägung der Intensität unterschieden sich beide Verläufe deutlich. Der theoretisch maximal zu ermittelnde Extinktionskoeffizient ist ca. doppelt so groß wie der gemessene.

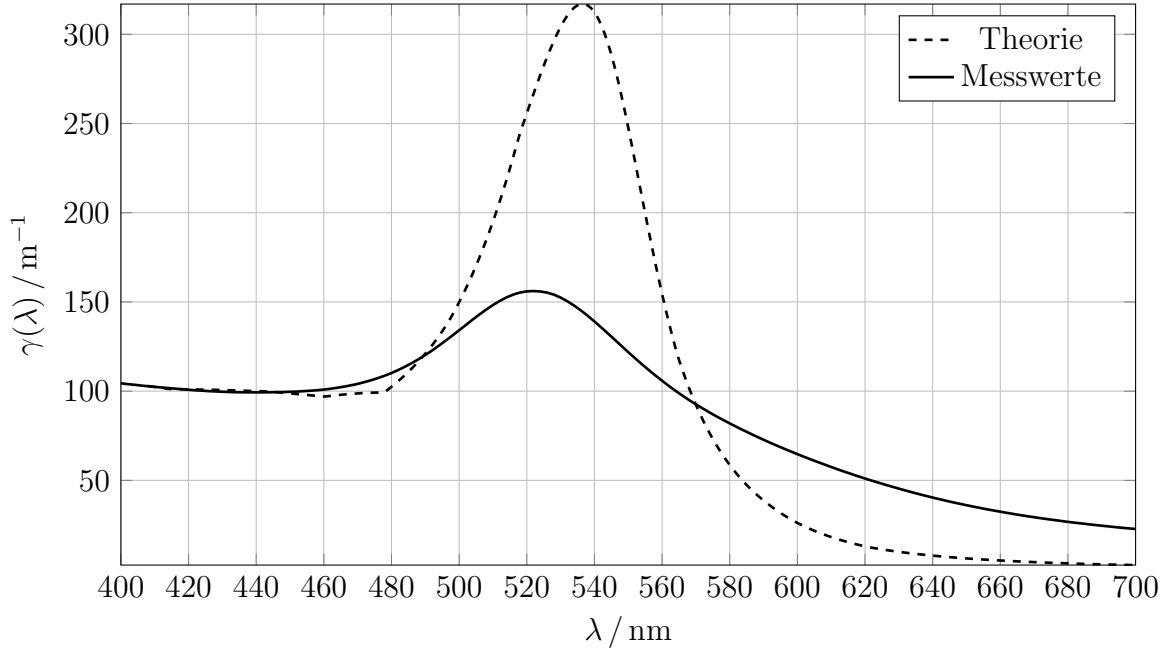


Abb. 4: Theoretischer und gemessener Extinktionskoeffizient γ für die Kolloidlösung mit abgezogener Hintergrundmessung von Wasser.

3.1.1 UV-VIS-Spektrometrie an Luft

Nun werden die Extinktionskoeffizienten der drei Proben an Luft bestimmt. Die Proben unterscheiden sich lediglich durch die Zeit, die sie in der Gold-Lösung verbracht haben: 45 min, 90 min und 150 min. Diese Extinktionskoeffizienten sind in Abb. 5 dargestellt. Ein deutliches Maximum des Extinktionskoeffizienten zeigt sich bei ca. 520 nm für alle drei Proben.

Tab. 1: Extinktionskoeffizienten und Wellenlängen des Extinktionsmaximum der Proben 1, 2 und 3

Probe	$\gamma_{\max} / \text{m}^{-1}$	λ / nm
1	1,89	522
2	2,09	526
3	2,53	524

Die Absorptionsmaxima liegen wie zu erwarten bei der gleichen Wellenlänge. Abweichungen im einstelligen Nanometerbereich werden hierbei als Systematische Fehler angesehen, da lediglich die Intensität der Maxima mit steigender Einwirkzeit zunehmen sollte. Der Füllfaktor sollte auf den Objektträgern bei 10^{-7} liegen. Obwohl an Luft $\varepsilon_m = 1$ ist und nicht 1,77 liegen die Absorptionsmaxima bei der gleichen Wellenlänge. Die theoretische Berechnung für Luft würde 506,9 nm als Wellenlänge der maximalen Absorption ergeben. Daher treten vermutlich Effekte auf,

die durch das verwendete Modell nicht erklärt werden können, oder das Modell ist für zweidimensionale Monoschichten, wie die auf dem Objektträger vorhandene eine ist, in dieser Form nicht geeignet.

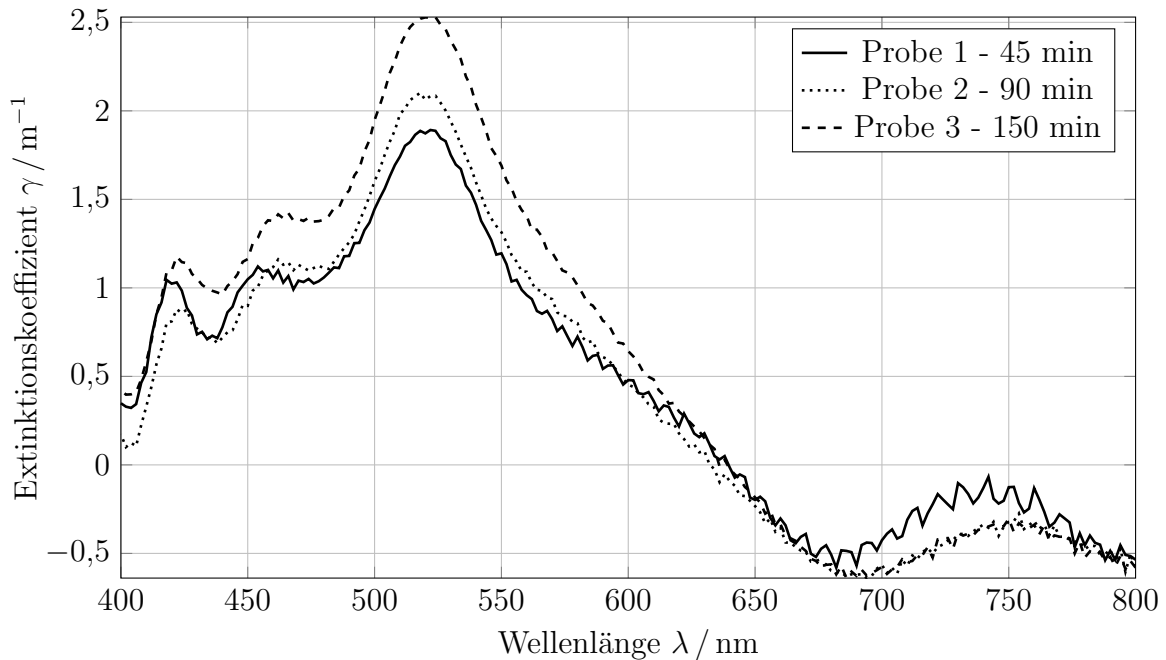


Abb. 5: Absorptionsspektren der Proben 1, 2 und 3 an Luft.

3.1.2 UV-VIS-Spektrometrie an verschiedenen Lösungen

In Abb. 6 sind die Extinktionskoeffizienten der Probe 2 in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Nitromethan, Brombenzol, Toluol und Propandiol) über der Wellenlänge aufgetragen. Erneut zeigen sich ähnliche Verläufe. Die Absorptionsmaxima liegen um eine Wellenlänge von 530 nm. Jedoch sind die einzelnen Maxima für die unterschiedlichen Lösungsmittel nun deutlicher verschoben als es an Luft für die drei Proben der Fall ist. Die zugehörigen Wellenlängen sind in Tab. 2 dargestellt.

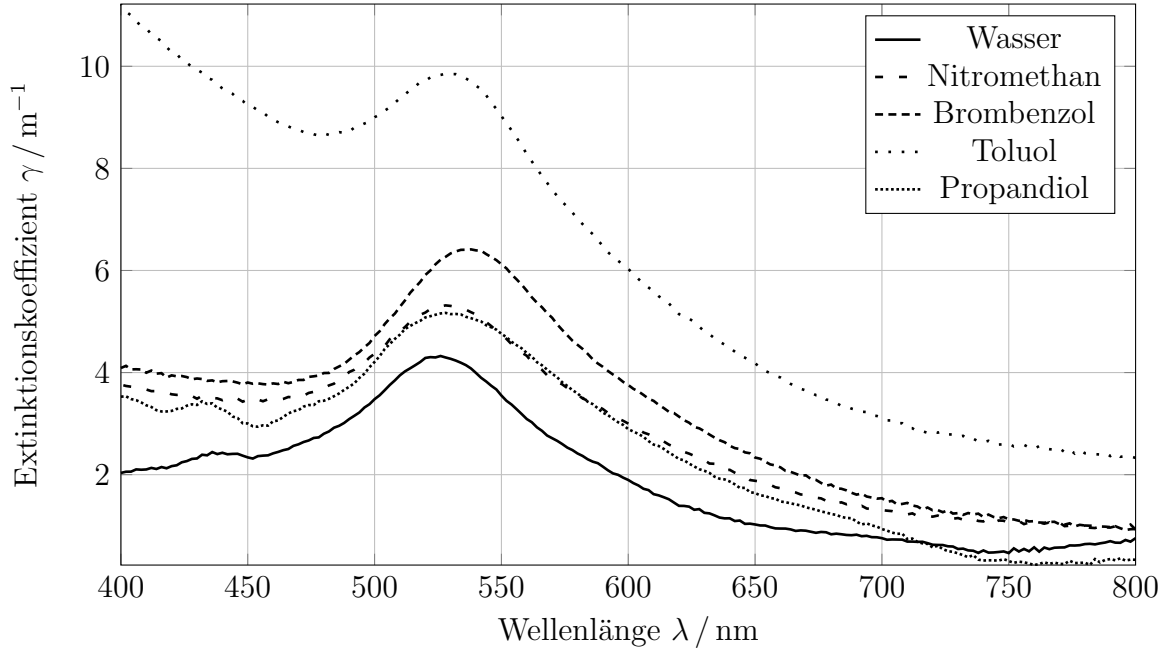


Abb. 6: Absorptionsspektren der Probe 2 in Wasser, Nitromethan, Brombenzol, Toluol und Propandiol.

Tab. 2: Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum mit den zugehörigen Wellenlängen für Probe 2 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	ε_m	$\gamma_{\max} / \text{m}^{-1}$	$\lambda_{\max}^{\text{exp}} / \text{nm}$
Wasser	1,77	4,32	526
Nitromethan	1,18	5,32	528
Brombenzol	1,25	6,41	538
Toluol	1,22	9,86	528
Propandiol	1,20	5,17	528

Werden nun die maximalen Extinktionskoeffizienten über ε_m aufgetragen (Abb. 7), so lässt sich feststellen, dass die Werte in der gleichen Größenordnung wie die theoretisch für die drei oben bestimmten Wellenlängen liegen. Jedoch weichen die Werte dennoch um bis zu 5 m^{-1} von den theoretischen ab. Ein funktionaler Zusammenhang der gemessenen Extinktionskoeffizienten ist so innerhalb einer Wellenlänge, so wie auch insgesamt nicht sinnvoll nachvollziehbar. Der Fehler ist an dieser Stelle zu groß, die Anzahl an Messungen/Probelösungen zu klein, um weiterinterpretierbare Ergebnisse zu erzielen.

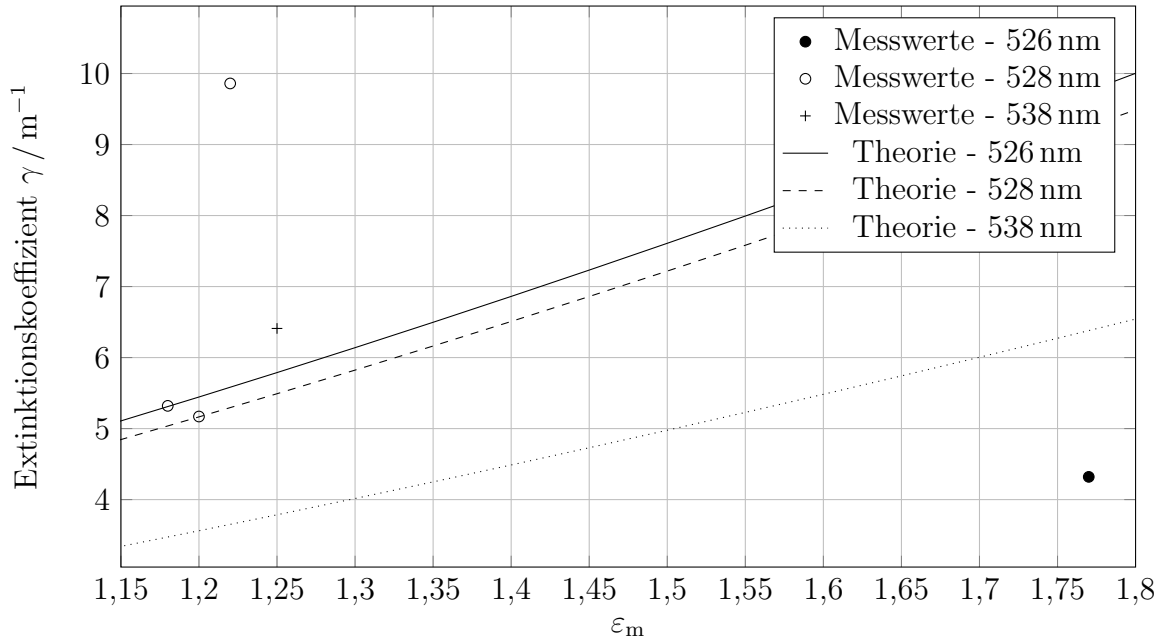


Abb. 7: Extinktionskoeffizienten an den Absorptionsmaxima über der dielektrischen Funktion verschiedener Lösungsmittel

3.2 Röntgenreflexionsmessung

Mittels Röntgenreflexion kann die gröÙe der Goldpartikel auf der Probe untersucht werden. Die Auftragung der Intensität über q_z liefert das in Abb. 8 dargestellte Interferenzspektrum. Anhand dem Abstand zweier Minima lässt sich der Durchmesser der Goldpartikel bestimmen:

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} = 11,25 \text{ nm}$$

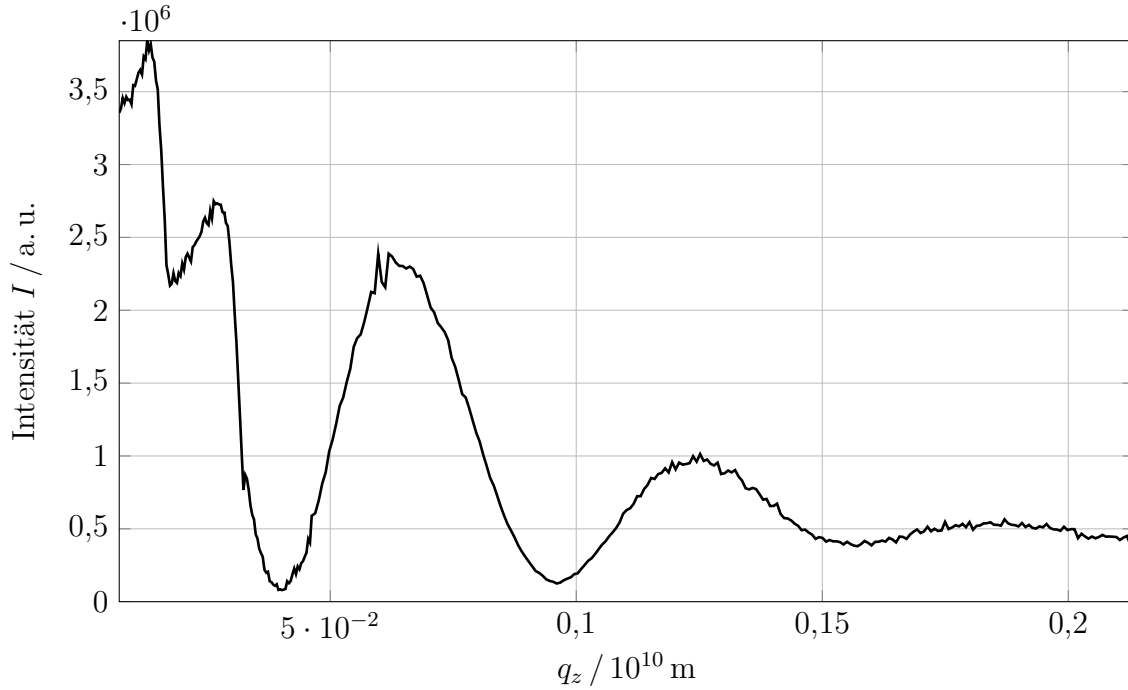


Abb. 8: Röntgenreflexionsspektrum eines mit Goldpartikeln beschichteten Objektträgers.

3.3 AFM-Messung

Eine andere Möglichkeit die Größe der Goldpartikel zu bestimmen besteht mit einem AFM. Die Abtastung der Probenoberfläche liefert ein Höhenprofil eines Probenausschnitts (Abb. 9). Eine Software ermöglicht die Höhenauswertung der Partikel. Bestimmt man damit den Durchmesser mehrerer Goldpartikel und bildet davon das arithmetische Mittel (3), so ergibt sich ein Goldpartikel Durchmesser von 19,524 nm. Dies ist fast doppelt so groß wie bei der Ermittlung über den Weg der Röntgenreflexion. Da bei der Röntgenreflexion mehr Partikel ohne Selektion beachtet werden und bei der AFM-Methode nur ausgewählte Partikel vermessen wurden lässt sich sagen, dass Durchmesser mit der Röntgenreflexion besser bestimmt werden konnte.

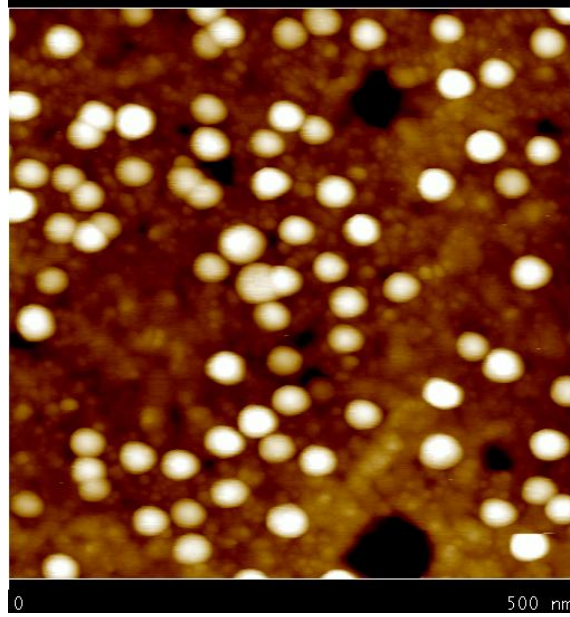


Abb. 9: AFM Aufnahme der Probe.

Tab. 3: Auflistung der gemessenen Partikeldurchmesser mithilfe eines AFM.

Partikel	d / nm
1	19,229
2	12,713
3	17,822
4	17,176
5	16,995
6	14,746
7	21,724
8	20,388
9	22,874
10	23,041
11	19,077
12	20,295
13	19,904
14	21,235
15	18,144
16	20,812
17	26,351
18	23,360
19	18,844
20	15,743
\varnothing	19,524

Neben der Bestimmung der Größe der Goldpartikel kann die AFM jedoch auch Informationen über den Füllfaktor der Probe liefern. Durch Zählen der Partikel auf dem $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ großen Ausschnitt lässt sich dieser wie folgt bestimmen

$$f = V_0 N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \frac{n}{V} = 0,066 \quad ,$$

wobei n die Teilchenanzahl im Volumen V ist (Grundfläche des Ausschnitts mal Höhe der Partikel) und V_0 das Volumen eines jeden Partikels ist. Der zu erwartende Wert liegt hierbei in der Größenordnung 10^{-7} . Der experimentell ermittelte Wert ist also deutlich zu groß. Ein systematischer Fehler könnte dabei sein, dass die Berechnung auf diesem Weg für zweidimensionale Monoschichten nicht geeignet ist.