Wechselwirkungen von Edelmetallnanopartikeln mit ihrer Umgebung

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker Maximilian Reismann

aus Düsseldorf

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

Universitätsprofessor Dr. Ulrich Simon

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Dezember 2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

Titelseite i

Inhaltsverzeichnis v

Kurzfassung ix

Abstract xi

1 Einleitung 1

2 Hintergrund 5
2.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie . . . 5
2.2 Die optischen Konstanten . . . 6
2.3 Die optischen Konstanten von Metallen . . . 7
2.3.1 Das Drude-Modell . . . 8
2.4 Optische Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln . . . 9
2.4.1 Partikelplasmonen . . . 10
2.4.1.1 Dämpfungsmechanismen . . . 12
2.4.1.2 Optische Wirkungsquerschnitte von Nanopartikeln . . . 12
2.4.2 Quasistatische Näherung . . . 13
2.4.3 Mie-Theorie . . . 14
2.4.4 Abhängigkeit der charakteristischen Größen der Plasmonanregung . 15
2.4.4.1 Einfluss des Partikelmaterials und zusätzlicher elektrischer Ladung des Partikels . . . 16
2.4.4.2 Einfluss der Partikelgröße . . . 17
2.4.4.3 Einfluss der Partikelform . . . 19
2.4.4.4 Einfluss der Partikelumgebung . . . 19
2.4.4.5 Einfluss eines Substrats . . . 20
2.4.5 Elongierte Nanopartikel . . . 21
2.5 Optische Eigenschaften von Systemen aus Edelmetallnanopartikeln . . . 22
2.5.1 Partikelpaare . . . 23
2.5.2 Partikelnetzwerke . . . 25
2.6 Optisch induziertes Erwärmen von Edelmetallnanopartikeln . . . 29
2.6.1 Berechnung der Temperaturprofile laserangeregter Nanopartikel . . 30
2.6.2 Temperaturprofil in der Umgebung eines laserangeregten Nanopartikels . . . 31
2.7 Optische Pinzette . . . 34

2.7.1 Prinzip der optischen Pinzette . . . 35
2.7.2 Einfang metallischer Nanopartikel mit einer optischen Pinzette . . . 36
2.8 Raman-Effekt und oberflächenverstärkter Raman-Effekt (SERS) . . . 37

3 Theoretische Methoden 41
3.1 Diskrete-Dipol-Näherung . . . 41
3.2 Finite-Element-Methode . . . 45
3.2.1 Reproduktion der Ergebnisse aus der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung . . . 46
3.2.2 Ersatz des Kugelmodells durch ein würfelförmiges Modell . . . 48

4 Experimentelle Methoden 51
4.1 Ensemblespektroskopische Verfahren . . . 52
4.1.1 Optische Charakterisierung von Partikelensemblen in wässriger Suspension . . . 52
4.1.2 Extinktionsspektroskopie . . . 54
4.2 Optische Charakterisierung einzelner Nanopartikel . . . 55
4.2.1 Dunkelfeldmikrospektroskopie . . . 56
4.2.1.1 Messaufbau zur Dunkelfeldmikrospektroskopie . . . 57
4.2.1.2 Mikrospektroskopie im bildgebenden Modus . . . 57
4.2.2 Optische Pinzette: Präzise Fixierung und Positionierung einzelner Nanopartikel . . . 59
4.2.2.1 Messaufbau . . . 59
4.2.2.2 Probenträger . . . 61
4.2.3 Vermessung von Raman-Streulichtsignalen . . . 61
4.2.3.1 Messaufbau . . . 61
4.2.3.2 Herstellung der Probensysteme . . . 63
4.3 Photothermische Untersuchungen . . . 65
4.3.1 Photothermische Steuerung einer biomolekularen Reaktion . . . 65
4.3.2 Bestimmung des photothermisch hervorgerufenen Temperaturanstiegs 66

5 Photothermische Steuerung biomolekularer Reaktionen 69
5.1 Berechnung der photothermischen Wirkung . . . 70
5.1.1 Modellsystem . . . 70
5.1.2 Temperaturprofil eines laserangeregten Nanopartikelnetzwerks . . . 71
5.1.3 Vereinfachtes Modell zur Beschreibung der räumlichen Verteilung der Wärmeleistungsdichte . . . 72
5.1.4 Variation des Partikel-Partikel-Abstands . . . 74
5.1.5 Variation der Partikelanzahl . . . 77
5.2 Photothermie . . . 80
5.2.1 Interferometrie . . . 80
5.2.2 In situ Messung der photothermisch bewirkten DNA-Dehybridisierung 83
5.2.2.1 Konstante Hintergrundstemperatur . . . 84

5.2.2.2 Vermessung von Schmelzkurven bei gleichzeitiger Laserbestrahlung . . . 86
5.3 Mehrstufige, photothermisch gesteuerte DNA-Dehybridisierung . . . 88
5.3.1 Synthese von Nanopartikelnetzwerken mit einer Kern-Schale-Anordnung . . . 89
5.3.2 Schmelzanalysen von Nanopartikelnetzwerken mit zwei Schmelzübergängen . . . 91
5.4 Photothermische Steuerung einer enzymatischen Reaktion . . . 94
5.4.1 Charakterisierung des Temperaturverhaltens der enzymatisch katalysierten Oxidation von ABTS . . . 96
5.4.2 Photothermische Steuerung . . . 99
5.5 Zusammenfassung . . . 102

6 Einzelpartikelspektroskopie mit einer optischen Pinzette 105
6.1 Spektroskopische Vermessung einer großen Anzahl einzelner Nanopartikel . 105
6.1.1 Messablauf . . . 106
6.1.2 Ergebnisse . . . 106
6.2 Spektraler Einfluss des Substrates . . . 109
6.2.1 Messablauf . . . 110
6.2.2 Ergebnisse . . . 111

7 Oberflächendämpfungseffekte an Goldnanostäbchen 117
7.1 Verringerung der effektiven elektronischen Weglänge in Nanopartikeln . . . 118
7.2 Elektronische Oberflächenstreuprozesse in Goldnanostäbchen . . . 119

8 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung 125
8.1 Eignungstest des Messaufbaus zur Vermessung von SERS-Signalen . . . 125
8.2 Vergleich der SERS-Substrattypen . . . 128

9 Zusammenfassung und Ausblick 133

A Gesetzmäßigkeiten und Formeln 137
A.1 Mie-Koeffizienten . . . 137
A.2 Temperatursteigerung eines Nanopartikels und dessen Umgebung . . . 137
A.3 Herleitung einer Beziehung für die Gradientenkraft in einer optischen Pinzette 138
A.4 Temperaturanstieg im Zentrum des Laserstrahls . . . 139
A.5 Herleitung der effektiven elektronischen Weglänge eines Nanostäbchens . . . 140

B Experimentelle Methoden 141
B.1 Auswertung der Streulichtspektren im bildgebenden Modus . . . 141
B.2 Dynamische Lichtstreumethode (DLS) . . . 142

Abbildungsverzeichnis 145

Literaturverzeichnis 149

Danksagung **162**

Curriculum Vitae **167**

Kurzfassung

Bei der Bestrahlung von Edelmetallnanopartikeln mit Licht treten einzigartige optische Phänomene, wie resonant überhöhte Lichtabsorption und -streuung und eine enorme Verstärkung des optischen Feldes in der Umgebung der Nanopartikel, zu Tage. Diese Phänomene beruhen auf der Anregung kollektiver Oszillationen der Leitungsbandelektronen im metallischen Nanopartikel. Die optischen Eigenschaften des Nanopartikels werden von der Resonanzfrequenz dieser, Plasmonen genannten, Oszillationen bestimmt. Die Resonanzfrequenz und somit auch die Lichtstreucharakteristik eines Nanopartikels ist u. a. von dessen dielektrischer Umgebung abhängig. Edelmetallnanopartikel können daher zur lokalen optischen Sensorik chemischer Stoffe eingesetzt werden. Die hohe Lichtabsorption eines Nanopartikels ermöglicht es weiterhin, durch Lichtbestrahlung Energie in Form von Wärme gezielt und hochlokal in einem Nanopartikel zu deponieren. Hierdurch kann eine lokale Temperaturerhöhung im Nanopartikel und dessen unmittelbarer Umgebung herbeigeführt werden, die als Stimulus chemischer bzw. biomolekularer Reaktionen oder zu einer gezielten Überhitzung biologischen Materials dienen könnte.
Diese und weitere vorgeschlagene Anwendungskonzepte basieren auf der Detektion bzw. der gezielten Anregung von Wechselwirkungen zwischen Edelmetallnanopartikeln mit ihrer Umgebung. Diese Wechselwirkungen stellen das zentrale Thema dieser Dissertation dar. Ein Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Untersuchung photothermischer Wechselwirkungen. Es wird der Frage nachgegangen, inwiefern sich eine nanopartikelbasierte photothermisch herbeigeführte Temperaturerhöhung dazu einsetzen lässt, biomolekulare Reaktionen in einem lokal begrenzten Volumen anzustoßen. Die photothermische Beeinflussung soll hierbei präzise eingestellt werden, so dass die beteiligten Moleküle in ihrer chemischen Funktionalität keiner permanenten Schädigung unterliegen. Dieser Fragestellung wird in zwei unterschiedlichen Projekten nachgegangen: Im ersten Projekt werden Netzwerke aus Goldnanopartikeln als Probensysteme verwendet, bei denen doppelsträngige DNA-Moleküle zur Verbrückung einzelner Nanopartikel dienen. Durch einen photothermisch hervorgerufenen Temperaturhub sollen die DNA-Brücken kollektiv aufgebrochen und eine Dissoziation des Netzwerks herbeigeführt werden. Die räumliche Konzentration der Nanopartikel im Netzwerk führt zu einer elektromagnetischen Kopplung der Plasmonen, die in den Nanopartikeln auftreten. Diese Kopplung resultiert in einer spektralen Verschiebung des Streulichtsignals des Partikelnetzwerks gegenüber dem Streulichtsignal räumlich separierter Partikel. Dieser Effekt wird experimentell zur spektroskopischen Detektion der Netzwerkbildung und der Netzwerkdissoziation genutzt. Im zweiten Projekt soll eine nanopartikelbasierte photothermische Steuerung einer enzymatischen Reaktion demonstriert werden. Hierzu werden Goldnanokugeln, an deren Oberfläche Enzyme chemisch angebunden sind, photothermisch angeregt. Durch Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit der katalytischen Wirkung dieser Enzyme soll

die Reaktionskinetik einer in der Nanopartikelumgebung ablaufenden enzymatischen Reaktion gesteuert werden.
Ein weiterer Teil dieser Dissertation widmet sich der Sensitivität des Lichtstreusignals von Edelmetallnanopartikeln bezüglich ihrer dielektrischen und chemischen Umgebung. Für die Konzeption nanopartikelbasierter Sensorikanwendungen ist es von größter Wichtigkeit, die auftretenden Wechselwirkungen zwischen einem Nanopartikel und dessen Umgebung zu identifizieren und die Auswirkungen dieser Wechselwirkungen auf die spektrale Charakteristik des Nanopartikels zu erforschen. In dieser Dissertation werden Wechselwirkungen einzelner Goldnanokugeln mit dem zur Deposition der Kugeln verwendeten Probensubstrat untersucht. Zu diesem Zweck wird eine optische Pinzette in einen Mikrospektroskopieaufbau integriert. Mit dieser Messaparatur sollen einzelne Goldnanopartikel zunächst in einer wässrigen Suspension immobilisiert und nachfolgend gezielt auf einem Probensubstrat deponiert werden. Die hierbei auftretenden Auswirkungen auf die Streulichtcharakteristik können mit dem hier vorgestellten Messaufbau an ein und demselben Nanopartikel spektroskopisch vermessen werden. Bei diesem Vorgehen sind die spektralen Änderungen nicht durch Beiträge der Form und Größe des vermessenen Nanopartikels überlagert, was die Interpretation der Messergebnisse erleichtert.
Eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz von Edelmetallnanopartikeln in vielen vorgeschlagenen medizintechnischen Anwendungen stellt die spektrale Verstimmbarkeit ihrer Resonanzfrequenz in den nahinfraroten Spektralbereich dar. In diesem Spektralbereich ist menschliches Körpergewebe für Lichteinstrahlung transparenter als für den sichtbaren Spektralbereich, so dass Nanopartikel in vivo durch eine Bestrahlung angesprochen werden könnten. Elongierte Goldnanopartikel, sog. Nanostäbchen, kommen für diesen Zweck in Frage. Ihre Resonanzfrequenz kann über einen weiten Spektralbereich durch die Variation ihrer Größe und ihrer Achsenverhältnisse eingestellt werden. Einen wichtigen physikalischen Ursprung dieser Form- und Größenabhängigkeit stellen Mechanismen dar, die eine Dämpfung der Plasmonenoszillation bewirken. In dieser Dissertation wird ein solcher Dämpfungsmechanismus untersucht, der aus elektronischen Streuprozessen der oszillierenden Leitungsbandelektronen an der Oberfläche der Goldnanostäbchen resultiert. Hierzu werden im Rahmen einer systematischen Analyse Streulichtcharakteristiken einzelner Goldnanostäbchen experimentell erfasst.
Die hohe Verstärkung des anregenden optischen Feldes, die an der Oberfläche von Nanopartikeln auftritt, kann zur Anregung nicht-linearer optischer Phänomene, z. B. von Raman-Streulicht-Signalen, ausgenutzt werden. In dieser Arbeit wird der Aufbau eines Messplatzes dokumentiert, der zur Vermessung von Raman-Streulicht-Signalen unter Ausnutzung dieses Verstärkungseffektes eingesetzt werden soll. Der Messplatz wird charakterisiert und die Fähigkeit zur verbesserten Detektion von Raman-Streulichtsignalen von unterschiedlichen nanostrukturierten Proben miteinander verglichen.

Abstract

Translation of the thesis title: Interactions of noble metal nanoparticles with their environment

Upon irradiating noble metal nanoparticles with light, unique optical phenomena can occur, such as resonantly enhanced light-scattering and light-absorption, or a tremendous enhancement of the exciting optical field close to the surface of the nanoparticles. These phenomena rely on the excitations of collective oscillations of the conduction electrons within a nanoparticle. The optical properties of a nanoparticle are determined by the resonance frequency of these so-called *plasmon* oscillations. This resonance frequency and the light-scattering spectrum of a nanoparticle depend (among other effects) on the dielectric environment of the particle. Due to this effect, noble metal nanoparticles can be applied for local optical sensing of chemical substances. The large light-absorption properties of a nanoparticle also enable the usage of light-irradiation to deposit heat in the nanoparticle in a selective and highly localized manner. Therefore, a local temperature increase can be induced in the nanoparticle and its immediate environment. This temperature increase could be used to trigger chemical or biological reactions, or it could be used for a selective hyperthermia of biological material.
These and further possible applications rely on the detection or the systematic excitation of interactions between the noble metal nanoparticle and its environment. These interactions are the central subject of this thesis. Particular attention is paid to photothermal interactions. An interesting question is to what extend a nanoparticle-supported, photothermally-induced temperature rise can be applied to trigger a biomolecular reaction in a spatially confined volume. By carefully adjusting the photothermal treatment, one aims at affecting the molecules without damaging their chemical functionality. The photothermal interaction is addressed in two projects: First, networks built up by gold nanoparticles are investigated. In these networks, double-stranded DNA-molecules are used to interlink and assemble single nanoparticles. A photothermally-induced temperature rise aims at a collective breaking of these DNA-interlinkages, which results in a dissociation of the networks. Due to the high spatial particle concentration, an electromagnetic coupling of the plasmons occurs in the nanoparticles. This coupling results in a spectral shift of the light-scattering signal of the nanoparticle network with respect to the signal of spatially separated particles. This effect is used for the spectroscopic detection of network assembling and network dissociation. A second project demonstrates a nanoparticle-supported photothermal control of an enzymatic reaction. For this purpose, enzymes are chemically attached to the surface of gold nanospheres. These nanospheres then become subject to a photothermal treatment. By using the temperature-dependent catalytic activity of the enzymes, the photothermal treatment

controls the reaction kinetics of an enzymatic reaction that takes place in the environment of the nanoparticles.
Furthermore, this thesis deals with the dependency of the light-scattering signal of noble-metal nanoparticles on their dielectric and chemical environment. For designing sensing applications that rely on this dependency, it is of particular importance to identify the interactions that occur between a nanoparticle and its environment, and to investigate how these interactions affect the spectral characteristics of the nanoparticle. In this work, the interactions between single gold nanospheres and the sample substrate used for the deposition of the spheres are investigated. For this purpose, an optical tweezer is combined with a microspectroscopy setup. This combined setup enables to immobilize single gold nanospheres within an aqueous suspension, and to subsequently deposit the nanospheres onto a sample substrate. The changes in the light-scattering spectrum due to this deposition process can be measured on the same nanoparticle. The main advantage of the described procedure is the lack of superposition of the changes in the recorded spectra by spectral contributions of shape and size of the nanoparticle. This simplifies the interpretation of the recorded spectra considerably.
An essential requierement for the application of noble-metal nanoparticles in medical technology consist of their tunability into the near-infrared spectral region. In this spectral region, the human tissue is more transparent to light irradiation than in the visible region, which allows for using light irradiation to affect nanoparticles in vivo. Elongated gold nanoparticles (nanorods) are promising candidates for this task as their resonance frequency can be tuned over a wide spectral region by varying their size and their aspect ratio. Damping of the plasmon oscillation is an important physical origin for this dependency on shape and size. In this thesis, a contribution of the plasmon damping is investigated that is caused by electronic-scattering of the oscillating conduction electrons at the nanoparticle surface. For this investigation, light-scattering spectra of single gold nanorods are recorded in a systematic approach.
The large enhancement of optical fields at the surface of nanoparticles can be used to excite non linear optical phenomena, for example Raman scattering. In this thesis, the construction of a setup is presented that aims at using this enhancement effect for the detection of Raman-scattering signals. This setup is tested, and the ability to enhance the detection of Raman signals is compared to different nanostructured samples.

1 Einleitung

In einem aktuellen Bericht des Bundesministeriums für Bildung und Forschung zum Status quo der Nanotechnologie in Deutschland heißt es: „Im Nanokosmos werden traditionelle wissenschaftliche Lehrmeinungen oftmals auf den Kopf gestellt und neuartige Phänomene und Effekte werden wirksam“ [1]. Tatsächlich zeigen Nanostrukturen – also Objekte mit Abmessungen in der Größenordnung von $1 - 100\,\mathrm{Nanometern}$ – teilweise drastische Abweichungen ihrer physikalischen, chemischen oder biologischen Eigenschaften im Vergleich zu Objekten des Alltags, d. h. Objekten mit makroskopischen Abmessungen. So besitzt z. B. eine wässrige Suspension aus Goldnanokugeln eine rubinrote Farbe, ganz im Gegensatz zu dem bekannten gelblich metallisch glänzendem Farbton von Gold. Ein weiteres Beispiel stellen Kohlenstoffatome dar, die sich auf chemischem Wege in einer Röhrengeometrie nanoskopischer Abmessung anordnen lassen: Diese Kohlenstoffnanoröhren sind elastisch und weisen gleichzeitig eine enorm hohe Zugfestigkeit auf. Im Alltag tritt Kohlenstoff hingegen entweder als sehr weiches Graphit oder als sehr harter Diamant auf.
Viele Effekte des Nanokosmos haben bereits Eingang in technologische Anwendungen gefunden. Zudem bietet die Nanotechnologie ein großes Potenzial für zukünftige Technologien: Neue Bau- und Werkstoffe sowie Textilien mit maßgeschneiderten Eigenschaften, Speichermedien mit erhöhten Speicherkapazitäten oder Solarzellen mit erhöhter Effizienz stellen hierbei nur einige Beispiele möglicher Produkte dar. Das große Innovationspotenzial der Nanotechnologie drückt sich auch in dem für das Jahr 2015 prognostizierten weltweiten Einkommen durch nanotechnologische Produkte aus: Trotz der globalen wirtschaftlichen Turbulenzen der vergangenen Monate wird dieses Einkommen auf $2{,}5\,\mathrm{Billionen}$ US-Dollar beziffert [2].

Die vorliegende Dissertation behandelt Wechselwirkungen von Edelmetallnanopartikeln mit ihrer Umgebung. Edelmetallnanopartikel standen in den letzten zwei Jahrzehnten besonders aufgrund ihrer außergewöhnlichen optischen Eigenschaften, wie der oben erwähnten rubinroten Farbe von Goldnanokugeln, im Fokus des wissenschaftlichen Interesses [3–5]. Diese optischen Eigenschaften erklären sich durch resonante Anregungen von Oszillationen der Leitungsbandelektronen im metallischen Nanopartikel, sog. *plasmonische* Anregungen. Bei der Resonanzfrequenz dieser Oszillation, der sog. *Plasmonenfrequenz*, zeigen Edelmetallnanopartikel eine maximale Lichtabsorption und Lichtstreuung [6, 7]. Die Plasmonenfrequenz bestimmt somit wesentlich die Farbe eines Edelmetallnanopartikels. Da die Plasmonenfrequenz durch die Form und Größe des Nanopartikels bestimmt wird, ist die Farbe eines Edelmetallnanopartikels von dessen Partikelgeometrie abhängig.
Die hohe Lichtabsorption eines Nanopartikels kann dazu eingesetzt werden, Lichtenergie

im Nanopartikel zu deponieren, um hiermit einen Temperaturanstieg herbeizuführen, der auf das Nanopartikel und dessen unmittelbare Umgebung begrenzt ist. Eine derartige photothermische Erwärmung könnte sich zur hochlokalen destruktiven Überhitzung malignen Körpergewebes in neuartigen Strahlungstherapien von Krebserkrankungen oder als Stimulus zur zielgerichteten und lokalen Freisetzung pharmazeutischer Wirkstoffe einsetzen lassen [8–11]. Ein wesentlicher Teil dieser Dissertation untersucht die Fragestellung, ob sich eine durch die Laserbestrahlung von Goldnanopartikelsystemen photothermisch herbeigeführte Temperaturerhöhung dazu einsetzten lässt, biomolekulare Reaktionen in einem lokal begrenzten Volumenbereich anzustoßen, ohne die hierbei beteiligten Moleküle in ihrer chemischen Funktionalität zu beeinträchtigen. In dieser Untersuchung werden Netzwerke aus Goldnanopartikeln als Probensystem verwendet, bei denen doppelsträngige DNA-Moleküle zur Verbrückung einzelner Nanopartikel dienen. Durch einen photothermisch hervorgerufenen Temperaturhub sollen die DNA-Brücken kollektiv aufgebrochen und eine Dissoziation des Netzwerks herbeigeführt werden. Die Detektion dieser Netzwerkdissoziationen gelingt hierbei durch die Ausnutzung einer weiteren optischen Eigenschaft von Edelmetallnanopartikeln: Die plasmonischen Anregungen der in den Netzwerken nahe beieinander angeordneten Nanopartikel koppeln miteinander, wodurch sich die Plasmonenfrequenz des Nanopartikelnetzwerks gegenüber der Plasmonenfrequenz räumlich separierter Nanopartikel spektral verschiebt [6, 12]. Bei einem Dissoziationsvorgang eines Nanopartikelnetzwerks wird diese Kopplung der plasmonischen Anregung aufgehoben; diese Aufhebung kann anhand der hiermit einhergehenden spektralen Verschiebung der Plasmonfrequenz detektiert werden [13].
Der Ansatz der nanopartikelbasierten photothermischen Steuerung einer biomolekularen Reaktion wird in einer zweiten Untersuchung auf die Klasse der enzymatischen Reaktionen erweitert. Enzymatische Reaktionen besitzen eine fundamentale Bedeutung für biologische und physiologische Prozesse. Eine erfolgreiche photothermische Steuerung einer enzymatischen Reaktion könnte daher einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Anwendung von Edelmetallnanopartikeln in pharmazeutischen Produkten darstellen. In der hier vorgestellten Untersuchung wird die photothermische Anregung an Goldnanokugeln durchgeführt, an deren Oberfläche Enzyme chemisch angebunden sind. Durch die Temperaturabhängigkeit der katalytischen Wirkung dieser Enzyme soll die Reaktionskinetik einer in der Nanopartikelumgebung ablaufenden enzymatischen Reaktion beeinflusst werden.
Eine weitere wichtige optische Eigenschaft von Edelmetallnanopartikeln stellt die Sensitivität ihres Lichtstreusignals bezüglich der dielektrischen und chemischen Umgebung der Nanopartikel dar. Aufgrund dieser Eigenschaft sind Nanopartikel für die Sensorik chemischer Stoffe interessant und werden hinsichtlich ihrer Eignung in Sensoranwendungen untersucht [14–16]. Für die Konzeption derartiger Anwendungen ist die Erforschung der auftretenden Wechselwirkungen zwischen einzelnen Nanopartikeln und ihrer Umgebung und der aus diesen Wechselwirkungen resultierenden Auswirkungen auf die spektrale Charakteristik der Nanopartikel von größter Wichtigkeit. Die genaue Bestimmung der spektralen Beeinflussung durch die Partikelumgebung setzt voraus, dass weitere spektrale Beiträge, z. B. aus der Form- und Größenabhängigkeit eines Nanopartikels, identifiziert und zugeordnet werden. Eine derartige Zuordnung der

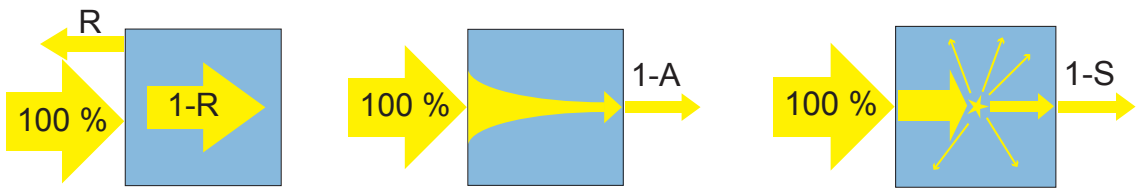
einzelnen Beiträge ist in den derzeit gängigen Messverfahren nur durch eine genaue Bestimmung der Form und Größe der jeweils untersuchten Partikel möglich und erfordert aufwendige Mikroskopieverfahren [17, 18]. Der zweite Teil dieser Dissertation untersucht die auftretenden Wechselwirkungen einzelner Goldnanokugeln mit dem zur Deposition der Kugeln verwendeten Probensubstrat. Hierzu wird eine Messmethode entwickelt, die eine Alternative zu den oben erwähnten aufwendigen Mikroskopieverfahren darstellen könnte. Die Besonderheit dieser Messmethode besteht in der Verwendung einer optischen Pinzette. Hiermit ist es erstmals möglich, die Änderung der spektralen Eigenschaften, die ein einzelnes Nanopartikel bei der Ablagerung auf einem Probensubstrat erfährt, an ein- und demselben Nanopartikel, und somit frei von optischen Beiträgen der Form und Größe des jeweiligen Partikels, zu ermitteln.
Der dritte Teil der Dissertation beschäftigt sich mit den optischen Streulichteigenschaften elongierter Goldnanopartikel, sog. Nanostäbchen. Die Plasmonenfrequenz dieser Nanostäbchen kann auf den nahinfraroten Spektralbereich abgestimmt werden. In diesem Spektralbereich ist menschliches Körpergewebe für Lichteinstrahlung transparenter als im Sichtbaren, so dass Nanostäbchen in vivo durch eine Bestrahlung angesprochen werden könnten. Nanostäbchen gelten daher als vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in zukünftigen medizintechnischen Anwendungen [19–21]. Die Zusammenhänge zwischen Form und Größe von Goldnanostäbchen mit ihren optischen Eigenschaften sind Gegenstand intensiver Forschungen [22–24]. Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis dieser Zusammenhänge lieferten Sönnichsen *et. al.*, indem sie erklärten, wie sich die von dem Partikelvolumen abhängige Streulichtabstrahlung eines Nanostäbchens auf die Dämpfung der plasmonischen Oszillation auswirkt [22]. In dieser Dissertation wird der Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften von Goldnanostäbchen und einem weiteren Dämpfungsmechanismus der Plasmonenoszillation untersucht, der sich aus der Streuung der oszillierenden Leitungsbandelektronen an der Oberfläche der Goldnanostäbchen ergibt. Hierzu werden im Rahmen einer systematischen Analyse Streulichtcharakteristiken einzelner Goldnanostäbchen aufgenommen.
Mit der resonanten Anregung der Ladungsoszillationen in einem Edelmetallnanopartikel geht eine hohe Verstärkung des anregenden elektromagnetischen Feldes an der Oberfläche des Nanopartikels einher [25]. Diese Feldverstärkung kann zur Anregung nicht-linearer optischer Phänomene, z. B. von Raman-Streulicht-Signalen, ausgenutzt werden [26, 27]. In dieser Arbeit wird der Aufbau eines Messplatzes dokumentiert, der zur Vermessung von Raman-Streulicht-Signalen unter Ausnutzung der Feldverstärkung an der Oberfläche nanostrukturierter Proben eingesetzt werden soll. Der Messplatz wird charakterisiert und die Fähigkeit zur Feldverstärkung von unterschiedlichen nanostrukturierten Proben miteinander verglichen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in neun Kapitel: Nach der Einführung (dieses Kapitel) werden im zweiten Kapitel die physikalischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis dieser Dissertation erforderlich sind. Im dritten und vierten Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten theoretischen und experimentellen Methoden beschrieben und erklärt. Das fünfte Kapitel behandelt die Untersuchungen zur photothermischen Wechselwirkung von Edelmetallnanopartikeln mit ihrer Umgebung. Im sechsten Kapitel

werden Wechselwirkungen zwischen geträgerten Nanopartikeln mit einem Probensubstrat untersucht und Einflüsse des Probensubstrats auf die Streulichtcharakteristik einzelner Nanopartikel ermittelt. Im siebten Kapitel wird eine Forschungsarbeit zu den elektronischen Oberflächendämpfungseffekten der Plasmonenoszillation in elongierten Nanopartikeln präsentiert. Im achten Kapitel werden ersten Ergebnisse gezeigt, die an dem Messplatz zur Vermessung von Raman-Streulichtsignalen aufgenommen wurden. Im abschließenden neunten Kapitel werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche Anschlussarbeiten an diese Dissertation gegeben.

2 Hintergrund

2.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie



(a) Reflexion (b) Absorption (c) Streuung

Abbildung 2.1: Skizzen zu den unterschiedlichen Wechselwirkungsarten des Lichts mit Materie. Die Breite der gezeigten Pfeile symbolisiert die Intensität des Lichts. In den drei Abbildungen werden die Phänomene Reflexion, Absorption und Streuung jeweils getrennt voneinander betrachtet.

Die vielfältigen Erscheinungen, die bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie auftreten, können durch die Kombination einer geringen Anzahl von Phänomenen erklärt werden. Trifft Licht auf Materie, so wird ein Teil der Lichtintensität an der Oberfläche des Körpers reflektiert (Abb. 2.1(a)). Der übrige Anteil tritt in den Festkörper ein. Bei der Propagation durch Materie wird die Lichtintensität abgeschwächt (Abb. 2.1(b)). Auf mikroskopischer Skala erklären sich diese Absorptionsvorgänge durch die Anregung elektronischer Übergänge im Festkörper oder Gitterschwingungen des Atomgitters, wozu Energie des Lichts verwendet wird. Die elektronischen Anregungen können durch die spontane Emission von Licht zerfallen. Dieser Vorgang wird *Photolumineszenz* genannt. Man unterscheidet zwei Arten der Photolumineszenz abhängig davon wie lange eine elektronische Anregung bestehen bleibt, bis die Lichtemission unter Relaxation der Anregung auftritt: Bei kurzlebigen Anregungen mit Lebensdauern in der Größenordnung von $\tau \approx 10^{-6}\,\mathrm{s}$ spricht man von *Fluoreszenz* während langlebige Anregungen ($\tau \approx 10^{-4}\,\mathrm{s} - 10^{2}\,\mathrm{s}$) zu *Phosphoreszenz* führen. Beiden Lumineszenzarten ist gemein, dass das emittierte Licht in alle Raumrichtungen abgestrahlt wird. Meist geht ein Photolumineszenzprozess zudem mit einer Frequenzänderung des emittierten Lichts im Vergleich zur Frequenz des anregenden Lichts einher. Lichtabsorption führt jedoch nicht zwangsläufig zu Photolumineszenz. Die spontane Lichtemission nimmt eine für das angeregten Atoms charakteristische Zeitdauer in Anspruch. Während dieser Zeit können Dissipationsvorgänge zu einer strahlungslosen Relaxation der elektronische Anregung führen. Die Energie der Anregung wird dabei als Wärme im Festkörper abgegeben. Die Effizienz von Photolumineszenzvorgängen ist daher

eng mit der Dynamik der Abregungsmechanismen in Atomen verknüpft [28].
Das Phänomen der Lichtstreuung tritt auf, wenn die Homogenität des Mediums, in dem das Licht propagiert, unterbrochen wird, z. B. indem das Licht auf ein Hindernis trifft oder von einem Medium in ein anderes übergeht. Es kommt zu der Aussendung von Streuwellen. Durch die Überlagerung dieser Streuwellen können unterschiedliche optische Effekte, wie Lichtbrechung oder Lichtreflexion, erklärt werden [7]. Lichtstreuung führt i. Allg. zu einer Änderung der Ausbreitungsrichtung des Lichts (vgl. Abb. 2.1(c)). Zusätzlich können Streuvorgänge eine Änderung der Lichtfrequenz zur Folge haben, in diesem Fall klassifiziert man den Streuvorgang als *inelastisch*. Viele in dieser Arbeit betrachteten Streuvorgänge sind jedoch *elastisch*, die Lichtfrequenz bleibt während des Streuvorgangs unverändert.
Neben den soeben aufgelisteten optischen Phänomenen existieren weitere Phänomene, die bei hohen Lichtintensitäten auftreten. Diese Phänomene werden durch die *nicht lineare* Optik beschrieben (z. B. [28]).
Im Zentrum dieser Arbeit stehen die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel. Diese Nanoobjekte zeichnen sich optisch im Wesentlichen durch Lichtabsorption und Lichtstreuung aus[1]. Betrachtet man einen makroskopischen Körper, dessen optische Eigenschaften maßgeblich durch diese beiden Phänomene bestimmt werden, so wird die Intensität eines Lichtstrahls bei der Propagation durch diesen Körper sowohl durch Absorptionsvorgänge als auch durch Lichtstreuung abgeschwächt. Bezeichnet man den absorbierten Anteil der Lichtintensität mit A und den gestreuten Anteil mit S, so ergibt sich der gesamte Anteil der Intensitätsabschwächung durch die Summe:

$$E = S + A. \tag{2.1}$$

Die Größe E heißt Extinktion. Eine ähnliche Beziehung ergibt sich auch für die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel (s. Abschnitt 2.4). Bevor detaillierter auf die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel eingegangen wird, werden in den nächsten Abschnitten zunächst theoretische und formale Grundlagen zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Materie gelegt.

2.2 Die optischen Konstanten

Die Phänomene, die bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie auftreten, können durch Gesetze der Optik vorhergesagt werden. Die spezifischen, frequenzabhängigen Eigenschaften des betrachteten Materials gehen hierbei durch optische Konstanten ein. Als optische Konstanten eines Materials können unterschiedliche Parameterpaare herangezogen werden, deren Definition sich aus unterschiedlichen physikalischen Kontexten entwickelt hat.
Aus der Betrachtung der Lichtwechselwirkung an makroskopischen Körpern stammen der

[1] Sehr kleine Nanopartikel, von der Größe einiger Nanometer, zeigen zudem Photofluoreszenzeigenschaften [29]. Nanopartikel mit derart kleinen Abmessungen sind jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Brechungsindex $n(\omega)$ und der Extinktionskoeffizient $\kappa(\omega)$. Der Brechungsindex gibt das Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 zu der Phasengeschwindigkeit v einer Lichtwelle im betreffenden Material zu an: $n = c_0/v$. Der Extinktionskoeffizient beschreibt die Abnahme der Feldamplitude $E(x)$ der Lichtwelle bei der Propagation entlang einer Strecke x im betreffenden Medium: $E(x) = E_0 \cdot e^{-\kappa x}$. Die beiden Parameter werden zum sog. komplexen Brechungsindex $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i \cdot \kappa(\omega)$ zusammengefasst.
In dieser Arbeit werden die optischen Materialeigenschaften durch die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschrieben. Sie wird bei der Betrachtung der Licht-Materie-Wechselwirkung auf mikroskopischer Skala eingeführt. Für ein optisch isotropes und homogenes Medium wird die dielektrische Funktion durch die Beziehung zwischen der dielektrischen Verschiebung $\vec{D}(\omega)$ und dem elektrischen Feld definiert:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\varepsilon_0\vec{E}(\omega). \tag{2.2}$$

Auch die dielektrische Funktion besteht aus einem Real- und Imaginäranteil: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)$. Die beiden Parameterpaare (n,κ) und (ε_1,ε_2) sind über die Beziehung

$$\triangle\vec{E} = \mu_0\varepsilon_0\mu_r\varepsilon(\omega)\partial_t^2\vec{E} \tag{2.3}$$

verknüpft, die sich aus den Maxwellgleichungen herleiten lässt. Gleichung (2.3) hat die Form einer Wellengleichung, bei der sich die Phasengeschwindigkeit der Welle aus der Quadratwurzel des Kehrwerts $\mu_0\varepsilon_0\mu_r\varepsilon(\omega)$ ergibt. Für nicht magnetische Materialien ($\mu_r = 1$) ergibt sich die Beziehung:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \tag{2.4}$$

In den folgenden Abschnitten werden Modelle zur Bestimmung der dielektrischen Funktion von Metallen vorgestellt.

2.3 Die optischen Konstanten von Metallen

Für das menschliche Auge erscheinen Metalle als undurchsichtige und hoch reflektierende Stoffe. Für hohe Lichtfrequenzen jenseits des menschlichen Sehvermögens sind Metalle teilweise transparent. Diese Eigenschaften werden im Wesentlichen durch die im Metall frei beweglichen Elektronen, die *Leitungselektronen*, hervorgerufen: Eine einfallende elektromagnetische Welle lenkt diese ungebundenen Elektronen aus. Das von den Elektronen erzeugte elektrische Antwortfeld kompensiert die einfallende Lichtwelle. Dies führt dazu, dass das einfallende elektrische Feld nur bis zu eine geringe Länge, der sog. *Skintiefe* δ in das Metall eindringen kann. Das restliche Metallvolumen bleibt feldfrei. Typische Skintiefen von Edelmetallen liegen für Frequenzen des sichtbaren Spektralbereichs in der Größenordnung von $20 - 100\,\text{nm}$ [6]. Besitzt das einfallende elektrische Wechselfeld eine so hohe Frequenz, dass die Leitungselektronen des Metalls nicht mehr folgen können, so tritt die elektrische Abschirmung nicht auf und die einfallende Welle kann das Metall durchdringen.

2.3.1 Das Drude-Modell

Die optischen Eigenschaften von Metallen ergeben sich durch ihre Bandstrukturen. Charakteristisch für die Bandstruktur von Metallen sind deren halbgefüllte Leitungsbänder, in denen die Leitungselektronen, z. B. durch die Anregung einer elektromagnetischen Welle, in höherenergetische, unbesetzte Zustände desselben Bandes aufsteigen können. In klassischer Sicht entsprechen solche *Intrabandanregungen* der Beschleunigung von Leitungselektronen.
In einem Modell, das um 1900 von P. Drude aufgestellt wurde, können die Leitungselektronen im Metall durch ein *Elektronengas* beschrieben werden [7, 30, 31]. Analog zu der Betrachtung eines idealen Gases in thermodynamischen Fragestellungen postulierte Drude, dass die Elektronen keine gegenseitige Wechselwirkung aufeinander ausüben und daher unabhängig voneinander betrachtet werden können. Der Einfluss eines elektrischen Feldes auf das Elektronengas kann somit an einem einzelnen Elektron studiert werden und nachfolgend auf das Elektronengas übertragen werden. Legt man als angreifende Wirkung ein elektrisches Wechselfeld fest, so wird ein einzelnes Elektron zu einer Schwingung angeregt. Kollisionen des Elektrons mit nicht näher spezifizierten Stoßpartnern dämpfen diese Schwingung [31]. Die Bewegungsgleichung eines einzelnen Elektrons mit der effektiven Masse m^* und der Elementarladung -e lautet:

$$\ddot{x} + \gamma_0 \dot{x} = -\frac{e}{m^*} E(t). \tag{2.5}$$

Die Dämpfung der Schwingung wird hierbei durch eine Stoßrate γ_0 zusammengefasst. Löst man diese Bewegungsgleichung und überträgt die Auslenkung des einzelnen Elektrons auf die makroskopische Polarisation des Metalls, so erhält man für die dielektrische Funktion den Ausdruck [7, 30]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \approx \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i\frac{\gamma_0 \omega_p^2}{\omega^3}. \tag{2.6}$$

Die Größe ω_p heißt Plasmafrequenz und kann mit der Volumendichte der Leitungselektronen n durch:

$$\omega_p = \sqrt{ne^2/\varepsilon_0 m^*} \tag{2.7}$$

angegeben werden. Durch die Größe ε_∞ gehen Beiträge von energetisch tieferliegenden, gebundenen Elektronen in den Realanteil der dielektrischen Funktion ein. Falls ausschließlich Leitungsbandelektronen zur dielektrischen Funktion beitragen, nimmt die Größe ε_∞ den Wert eins an. Trotz des einfachen Ansatzes liefert Gl. (2.6) gute Vorhersagen für die dielektrischen Funktionen von Metallen. Für hohe Frequenzen zeigen sich jedoch häufig Abweichungen, insbesondere für den Imaginäranteil der dielektrischen Funktion [32, 33]. Diese Abweichungen erklären sich durch Interbandanregungen, die bei hohen Frequenzen in Metallen auftreten. Diese quantenmechanischen Effekte sind in der klassischen Betrachtung des Drude-Modells nicht enthalten.

2.4 Optische Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln

Im Alltag erleben wir, dass die Farbe eines metallischen Körpers von dessen Form und Größe unabhängig ist: Beispielsweise behält ein Stück Aluminiumfolie seinen metallischen Schimmer, wenn man es zweiteilt, faltet, streckt oder zu einer Kugel formt. Im Gegensatz zu dieser alltäglichen Erfahrung wird die Farbe von Nanopartikeln maßgeblich durch deren Form und Größe beeinflusst. Sogar die Wahl des Materials in der Umgebung des Nanopartikels wirkt sich auf die Nanopartikelfarbe aus.
Diese einzigartigen Eigenschaften nanoskaliger Metalle wurden bereits im Altertum zur Färbung von Gläsern oder Kirchenfenstern genutzt. Als Beginn der modernen Nanotechnologie werden jedoch die ersten, von Faraday im 19. Jhd. durchgeführten, chemischen Synthesen von Goldnanopartikeln angesehen. Faraday wird auch zugesprochen, als Erster die rubinrote Farbe der von ihm synthetisierten Suspension durch die hierin enthaltenen Goldnanopartikel erklärt zu haben. Ein weiterer Meilenstein der Nanooptik wurde von Gustav Mie gelegt, als er in seiner Arbeit „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“ eine theoretische Methode zur Berechnung der spektralen Eigenschaften sphärischer Nanopartikel präsentierte [34].
Heutzutage erfreuen sich die optischen Eigenschaften nanoskaliger Materie eines regen Interesses der wissenschaftlichen Gemeinschaft. Auf dem Wege von der chemischen oder lithographischen Herstellung der Partikel über ihre Charakterisierung bis zur technologischen Anwendung kommen die unterschiedlichsten naturwissenschaftlichen Fachgebiete, wie die der Chemie, Physik, Bio(techno)logie, Medizin, Materialwissenschaften, (Bio-)Sensorik, Optik und Photonik, mit dieser Thematik in Kontakt. Das breite wissenschaftliche Interesse begründet sich in den einzigartigen Farbeigenschaften und der enormen spektralen Flexibilität metallischer Nanopartikel. Zudem lassen sich metallische Nanopartikel durch einfache und kostengünstige Synthesen herstellen. Nanopartikel könnten daher in modernen optischen Komponenten [35, 36] oder als multifunktioneller Mikroskopiemarker Anwendung finden. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt liegt in der starken Wechselwirkung mit Licht, die zu drastischen Verstärkungen anregender Felder an der Nanopartikeloberfläche führt. Die Kombination dieser Feldverstärkung mit der weiteren Eigenschaft metallischer Nanopartikel eine Änderung ihres Umgebungsmediums durch einen Farbwechsel anzuzeigen könnte zu einer enormen Steigerung der Detektionsgrenzen hochsensitiver Sensorikmethoden beitragen [27, 37–39]. In medizinischen und biologischen Disziplinen verspricht man sich durch die Anwendung metallischer Nanopartikel die Entwicklung neuartiger Medikamente, deren Wirkstoffe gezielt und lokal begrenzt durch einen äußeren Stimulus (z. B. Magnetfeld, Laserbestrahlung) freigesetzt und aktiviert werden können [8–10, 21, 40, 41].
Im Zentrum dieses Abschnitts steht die Plasmonanregung in metallischen Nanopartikeln als physikalischer Ursprung ihrer optischen Eigenschaften. Zunächst werden in den Abschnitten 2.4.2 und 2.4.3 Modelle zur mathematischen Erfassung der Plasmonanregung vorgestellt. Im Anschluss werden Einflüsse auf die Plasmonanregung und die hiermit ver-

bundenen Änderungen der spektralen Charakteristik eines Nanopartikels basierend auf diesen Modellen diskutiert.

2.4.1 Partikelplasmonen

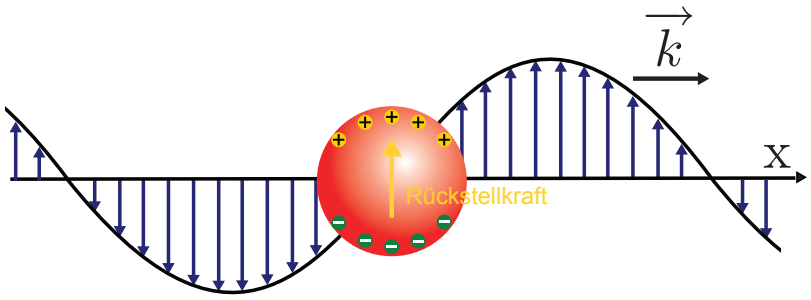


Abbildung 2.2: Plasmonanregung in einem sphärischen Nanopartikel. Die Leitungsbandelektronen werden durch die einfallende ebene elektrische Welle veschoben, so dass sich ein Elektronenüberschuß an einer Oberfläche des Nanopartikels ausbildet. Aufgrund der Coulombwechselwirkung wirkt eine Rückstellkraft auf die Elektronen, die sie in Richtung der positiven Ladungen beschleunigt. Dargestellt ist eine Momentaufnahme bei der maximalen Auslenkung der Leitungsbandelektronen. Im dargestellten Resonanzfall besteht zwischen anregender Lichtwelle und Plasmonenschwingung eine Phasenverschiebung von $\varphi = \pi/2$.

Die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel beruhen auf der Anregung einer Schwingung der Leitungsbandelektronen. Aufgrund seiner geringen Größe kann ein Nanopartikel vollkommen von einem elektromagnetischen Wechselfeld durchdrungen werden. Die frei beweglichen Leitungselektronen werden hierbei bezüglich den unbeweglichen positiv geladenen Ionenrümpfen verschoben, so dass sich an ein Elektronenüberschuß an einer Oberfläche des Nanopartikels ausbildet (Abb. 2.2). Die an Elektronen verarmte Oberfläche an der gegenüberliegenden Seite bildet eine positive Gegenladung. Die Coulombwechselwirkung führt zu einer Rückstellkraft, die die Elektronen in Richtung der positiven Ladungen beschleunigt. Diese Rückstellkraft kann in guter Näherung als harmonisch angesehen werden. Das externe, elektrische Wechselfeld treibt eine kollektive, gedämpfte Schwingung der Leitungselektronen an, die *Plasmonschwingung* oder verkürzt *Plasmon* genannt wird. Die Plasmonschwingung hat die Charakteristik eines Lorentzoszillators [28] mit der Resonanzfrequenz ω_0 und der spektralen Breite Γ. Bei resonanter Anregung nimmt die Amplitude der Plasmonschwingung maximale Werte an. Die Energie der anregenden Lichtwelle wird somit zu einem großen Anteil in die Oszillation der Elektronen umgesetzt. Das Nanopartikel besitzt daher eine hohe Lichtabsorption im spektralen Bereich der Resonanzfrequenz ω_0. Durch die hohen Beschleunigungen der Elektronen kommt es zudem zu einer starken Abstrahlung, d. h. Lichtstreuung des Partikels. Die Lorentzcharakteristik überträgt sich somit auf das Extinktionsspektrum eines Nanopartikels, wie am Beispiel des Extinktionsspektrums eines Silbernanopartikels in Abb. 2.3 dargestellt. Die Resonanzfrequenz ω_0 und die spektrale Breite Γ sind die charakteristischen Größen einer Plasmonschwingung. Durch die bekannten Gesetzmäßigkeiten eines Lorentzoszillators

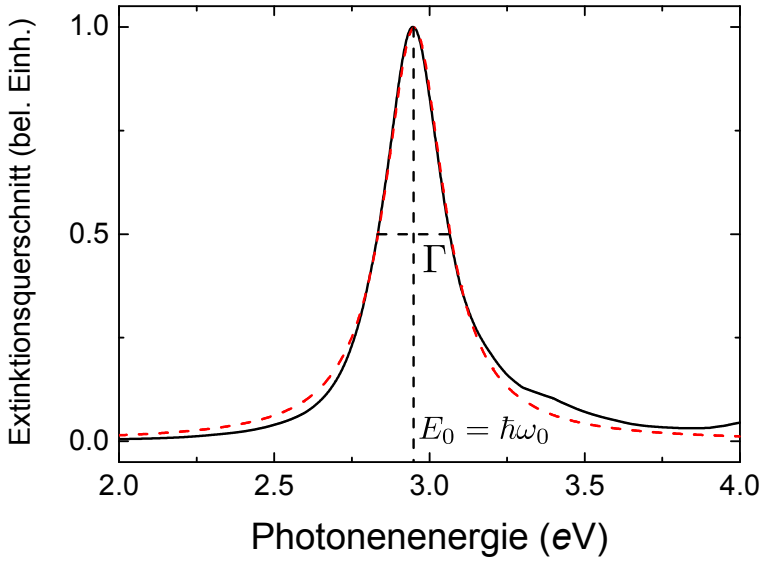


Abbildung 2.3: Berechneter Extinktionsquerschnitt (s. Abschnitt 2.4.1.2) eines sphärischen Silbernanopartikels mit einem Radius von 20 nm in wässriger Umgebung (schwarze Kurve) mit Anpassung einer Lorentzfunktion (rote Kurve). Die charakteristischen Größen einer Plasmonanregung, die Plasmonresonanzenergie E_0 und die spektrale Breite Γ, sind gekennzeichnet.

können sie mit der Rückstellkraft und der Dämpfung der Plasmonschwingung, beschrieben durch eine Dämpfungsrate γ_0, in Verbindung gebracht werden:

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_0'^2 - 2\gamma_0^2}, \tag{2.8}$$

$$\Gamma \underset{\gamma_0 \ll \omega_0}{\approx} \gamma_0. \tag{2.9}$$

Die Rückstellkraft ist implizit in der gestrichenen Größe ω_0' enthalten, welche die Resonanzfrequenz der Schwingung im ungedämpften Fall ($\gamma_0 = 0$) beschreibt. Gleichung (2.9) gilt für den experimentell häufig anzutreffenden Fall einer im Vergleich zu ω_0 kleinen Dämpfungsrate γ_0. An diesen Gleichungen können wesentliche Eigenschaften einer Plasmonschwingung abgelesen werden:

1. Die Resonanzfrequenz ist von der Stärke der Rückstellkraft - implizit im Term ω_0' enthalten - abhängig. Je größer die Rückstellkraft, desto größer die Resonanzfrequenz.

2. Eine Zunahme an Dämpfungsprozessen führt zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz.

3. Gleichzeitig führt die Zunahme an Dämpfungsprozessen zu einer spektralen Verbreiterung der Resonanz.

2.4.1.1 Dämpfungsmechanismen

Dämpfungsmechanismen haben eine wichtige Bedeutung für die Resonanzlage und die spektrale Breite einer Plasmonanregung. Im Plasmonenbild führen Dämpfungsmechanismen zu einem Zerfall der Plasmonenpopulation $n(t) \propto n_0 e^{-t/\tau}$, d. h. sie bestimmen die Lebensdauer τ des Plasmons. In der Frequenzdomäne äußert sich dieser Zerfall in einer erhöhten spektralen Linienbreite des Plasmons [33].
Der Zerfall der Plasmonenpopulation kann *strahlend* über die Emission von Photonen auftreten, die Plasmonanregung unterliegt der *Strahlungsdämpfung*. Im Unterschied hierzu kann das Plasmon auch *nicht-strahlend* zerfallen. Hierbei werden Elektron-Loch-Paare innerhalb des Nanopartikels erzeugt. Man unterscheidet Intra- und Interbandanregung, je nachdem ob die beteiligten Elektronen aus dem Leitungsband oder energetisch tiefer liegenden Bändern stammen [32]. Strahlende und nicht-strahlende Dämpfungsmechanismen tragen gemeinsam zur Gesamtlinienbreite Γ bei. Für viele Anwendungen sind Nanopartikel mit einer möglichst geringen Linienbreite Γ der Plasmonenresonanz vorteilhaft, da hiermit eine hohe spektrale Selektivität der Plasmonanregung verbunden ist. Eine weitere für viele Anwendungen relevante Eigenschaft metallischer Nanopartikel besteht in einer hohen Feldverstärkung eines einfallenden Lichtfeldes an der Nanopartikeloberfläche. Eine Kenngröße für diese Feldverstärkung ist der *Gütefaktor* Q, der sich aus dem Verhältnis der Resonanzenergie $E_0 = \hbar\omega_0$ und der spektralen Verbreiterung ergibt: $Q = E_0/\Gamma$. Der Gütefaktor stellt die Verstärkung der Schwingungsamplitude einer erzwungenen Schwingung in Bezug auf die Amplitude der anregenden Schwingung dar. Im Falle der Plasmonschwingung gibt der Gütefaktor die lokale Feldverstärkung an. Eine hohe lokale Feldverstärkung setzt somit eine geringe spektrale Breite der Plasmonanregung voraus. Viele Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit den Zusammenhängen von Linienbreite und Plasmonenlebensdauer mit den Dämpfungsmechanismen. Insbesondere die Auswirkungen strahlender Dämpfungsmechanismen stehen im Fokus des Interesses [12, 22, 42, 43]. Ein wesentliches Ziel dieser Bemühungen besteht darin, die Größe und Form eines Nanopartikels hinsichtlich seiner optische Eigenschaften zu optimieren.

2.4.1.2 Optische Wirkungsquerschnitte von Nanopartikeln

Absorption, Lichtstreuung und Extinktion metallischer Nanopartikel werden durch frequenzabhängige Wirkungsquerschnitte beschrieben. Bei der Bestrahlung eines Nanopartikels mit Licht der Intensität I_0 pro Flächeneinheit A ergibt sich die absorbierte Intensität $I_{\mathrm{abs}}(\omega)$ durch den Absorptionsquerschnitt $C_{\mathrm{abs}}(\omega)$:

$$I_{\mathrm{abs}}(\omega) = \frac{I_0(\omega)}{A} \cdot C_{\mathrm{abs}}(\omega). \tag{2.10}$$

Analog gilt für die gestreute Lichtintensität:

$$I_{\mathrm{sca}}(\omega) = \frac{I_0(\omega)}{A} \cdot C_{\mathrm{sca}}(\omega). \tag{2.11}$$

Der Index „sca“ ist aus der englischsprachigen Literatur übernommen (engl.: scattering, Streuung). Der Zusammenhang zwischen Extinktion, Absorption und Lichtstreuung kann

aus der makroskopischen Betrachtung aus Abschnitt 2.1 auf die Wirkungsquerschnitte übertragen werden:

$$C_{\text{ext}}(\omega) = C_{\text{abs}}(\omega) + C_{\text{sca}}(\omega). \tag{2.12}$$

Die folgenden Abschnitte beschreiben Modelle, die eine Berechnung der optischen Wirkungsquerschnitte ermöglichen, um somit die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln vorherzusagen.

2.4.2 Quasistatische Näherung

Die quasistatische Näherung erlaubt eine einfache Abschätzung der optischen Eigenschaften kleiner Nanopartikel. Es wird hierbei angenommen, dass ein anregendes elektrisches Feld das Nanopartikelvolumen vollständig und homogen durchdringt. Sämtliche Volumenanteile des Nanopartikels werden phasengleich angeregt, Retardierungseffekte werden somit vernachlässigt. Das elektrische Feld $\vec{E}_{\text{ext}}$ lenkt die frei beweglichen Elektronen im Partikel aus, es entsteht ein dipolares Gegenfeld $\vec{E}_{\text{int}}$ im Partikel (vgl. Abb. 2.4). Zur Berechnung der Polarisierbarkeit α des Partikels verwendet man Beziehungen, die für den elektrostatischen Fall abgeleitet wurden, es geht jedoch die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ in die Berechnung ein [6,7]. Dieses Vorgehen setzt implizit voraus, dass die Zeitabhängigkeit der Polarisierbarkeit der Zeitabhängigkeit des äußeren Feldes entspricht. Für ein sphärisches Nanopartikel mit dem Volumen V ergeben sich mit dieser Beschreibung die optischen Wirkungsquerschnitte zu:

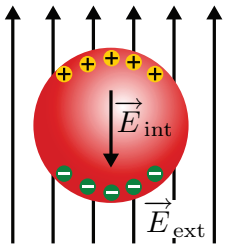


Abbildung 2.4: Ein kleines metallisches Nanopartikel wird von einem elektrischen Feld vollständig und homogen durchdrungen und polarisiert.

$$C_{\text{sca}} = \frac{9k^4}{6\pi} V^2 \frac{(\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}, \tag{2.13}$$

$$C_{\text{abs}} = 9kV \frac{\varepsilon_2(\omega)\varepsilon_m}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}. \tag{2.14}$$

Die Größe $k = 2\pi/\lambda$ bezeichnet die Wellenzahl des Lichts, die Größe ε_m die frequenzunabhängige Dielektrizitätszahl des Umgebungsmediums. Bei der Plasmonresonanz nehmen die Wirkungsquerschnitte maximale Werte an, d. h. der Nenner der obigen Gleichungen wird minimal. Näherungsweise ergibt sich die spektrale Lage ω_0 unter der Bedingung:

$$\varepsilon_1(\omega_0) = -2\varepsilon_m. \tag{2.15}$$

Bei dieser Näherung wurde berücksichtigt, dass der Imaginäranteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon_2(\omega)$ für viele Metalle im Frequenzbereich des sichtbaren Lichts flach verläuft. Zudem nimmt der Betrag des Realanteils der dielektrischen Funktion $|\varepsilon_1(\omega)|$ wesentlich größere Werte als der Imaginäranteil an. Da Retardierungseffekte vernachlässigt wurden, ergibt sich im Rahmen der quasistatischen Näherung keine direkte Abhängigkeit der Resonanzlage von der Partikelgröße. Die gleiche Konsequenz ergibt sich bei der Betrachtung

der spektralen Breite Γ der Plasmonanregung [44, 45]:

$$\Gamma = \frac{2\varepsilon_2(\omega_0)}{|\partial\varepsilon_1(\omega)/\partial\omega|_{\omega=\omega_0}}. \tag{2.16}$$

Ein Einfluss der Partikelgröße auf die spektrale Breite kann jedoch durch Hinzunahme weiterer Terme in die quasistatische Berechnungsmethode eingebracht werden [22, 45]. In den folgenden Abschnitten werden wesentliche Merkmale plasmonischer Anregungen in metallischen Nanopartikeln diskutiert. Trotz ihres einfachen Ansatzes kann die quasistatische Näherung viele dieser Merkmale qualitativ beschreiben.

2.4.3 Mie-Theorie

Die Mie-Theorie stellt ein wichtiges Werkzeug bei der Erforschung der optischen Eigenschaften nanoskaliger Materie dar. Mit ihrer Hilfe können die optischen Querschnitte sphärischer Nanopartikel berechnet werden. Die Mie-Theorie erfasst jedes beliebige Partikelmaterial, sofern dessen dielektrische Funktion als Eingangsparameter bekannt ist. Der Theorie liegt das idealisierte Modell eines elektrisch neutralen, (exakt) kugelförmigen Nanopartikels zugrunde, welches von einem dielektrischen, nicht absorbierenden Medium[2] umgeben ist. Die optischen Wirkungsquerschnitte eines sphärischen Partikels ergeben sich durch Lösen der Maxwell'schen Gleichungen. Der Lösungsweg führt über eine Multipolentwicklung der einfallenden ebenen Welle in Kugelkoordinaten. Der resultierende Extinktionsquerschnitt ergibt sich als eine Summe über Beiträge dieser Multipolordnungen, die hier mit dem Index n angegeben werden:

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\text{Re}(a_n + b_n). \tag{2.17}$$

Ebenfalls als Reihenentwicklung von Multipolordnungen berechnet sich der Streuquerschnitt:

$$C_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2). \tag{2.18}$$

Der Absorptionsquerschnitt C_{abs} berechnet sich aus der Differenz von Extinktions- und Streuquerschnitt: $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}}$. Die Koeffizienten a_n und b_n werden auch Mie-Koeffizienten genannt. Sie berechnen sich über die in Anhang A.1 aufgeführten Gleichungen. Durch die Mie-Koeffizienten finden der Partikelradius und das Partikelmaterial, sowie der Brechungsindex des umgebenden Mediums Eingang in die Rechnung. Bei einer konkreten Berechnung der optischen Querschnitte werden die Summen in den Gleichungen (2.17) und (2.18) ab einer bestimmten Multipolordnung trunkiert, also Beiträge höherer Ordnungen vernachlässigt.
In Abb. 2.5 wird exemplarisch ein experimentell ermitteltes Streulichtspektrum eines sphä-

[2]Es existieren Erweiterungen der Mie-Theorie, die auch absorbierende Umgebungsmedien zulassen. In der einfachsten Form der Mie-Theorie wird jedoch von einem nicht absorbierenden Umgebungsmedium ausgegangen.

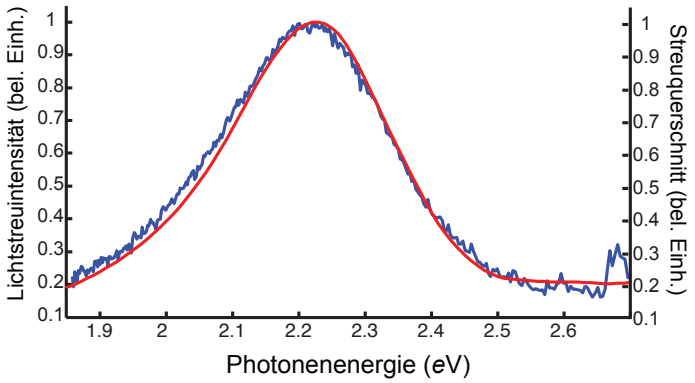


Abbildung 2.5: Vergleich eines experimentell ermittelten Streulichtspektrums eines sphärischen Goldnanopartikels mit einem Radius von 40 nm in einer wässrigen Suspension, $n_{\text{Umgebung}} = 1.33$ (blaue Kurve) mit einem nach der Mie-Theorie berechneten Streuquerschnitt (rote Kurve) (Abb. in Anlehnung an Ref. [46]).

rischen Goldnanopartikels (blaue Kurve) mit der Vorhersage aus der Mie-Theorie (rote Kurve) verglichen. Beim Vergleich der Vorhersagen der Mie-Theorie mit experimentell ermittelten optischen Charakteristiken nominell sphärischer Nanopartikel muss berücksichtigt werden, dass die bei der Herleitung der Mie-Theorie gemachten Voraussetzungen experimentell niemals vollständig erfüllt werden können. So zeigt faktisch jedes Nanopartikel Abweichungen von der exakten Kugelform. Die Mie-Theorie kann somit stets nur eine Näherung der exakten optischen Eigenschaften eines Nanopartikels liefern.
Durch Erweiterungen der Mie-Theorie können auch kompliziertere Strukturen erfasst werden, wie z. B. Kern-Schale-Partikel. Diese Partikel bestehen aus zwei oder mehr Materialien, wobei ein kugelförmiger Kern eines Materials von Kugelschalen weiterer Materialien ummantelt wird [47–50]. Eine andere Erweiterung, die sog. generalisierte Mie-Theorie, erlaubt die Berechnung der optischen Querschnitte von Nanopartikel-Systemen, die aus einer beliebigen Anzahl kugelförmiger Nanopartikel aufgebaut sind [51–53]. Auch in dieser Erweiterung bleibt der Anwendungsbereich auf die Vorhersage der optischen Eigenschaften *sphärischer* Partikel begrenzt.

2.4.4 Abhängigkeit der charakteristischen Größen der Plasmonanregung

In den folgenden Abschnitten wird das Verhalten der Resonanzlage ω_0 (bzw. $E_{\text{res}} = \hbar\omega_0$) und der Linienbreite Γ einer Plasmonschwingung bei Variation unterschiedlicher Parameter, wie etwa der Partikelgröße, der Partikelform und der dielektrischen Umgebung diskutiert.

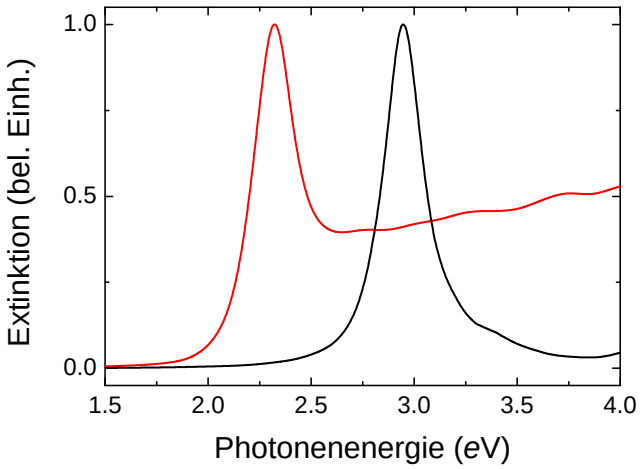


Abbildung 2.6: Mit der Mie-Theorie berechnete Extinktionspektren eines Gold- und eines Silbernanopartikels in wässriger Umgebung mit einem Radius von jeweils 20 nm. Die Beiträge der d-Band-Elektronen des Goldpartikels (rote Kurve) führen im Vergleich zum Silbernanopartikel (schwarze Kurve) zu einer Verschiebung der Resonanzlage zu niedrigen Photonenenergien hin.

2.4.4.1 Einfluss des Partikelmaterials und zusätzlicher elektrischer Ladung des Partikels

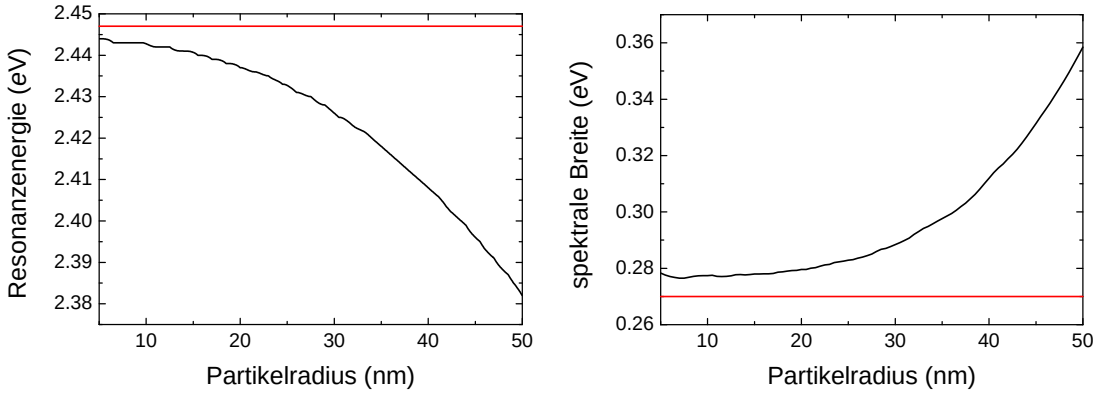
Bei einer Plasmonschwingung handelt es sich um eine kollektive Anregung der Leitungsbandelektronen im Metall. Es kann daher erwartet werden, dass die Elektronendichte n im gewählten Material einen Einfluss auf die charakteristischen Größen der Resonanzlage und Resonanzbreite hat. Verknüpft man Gl. (2.7) mit der aus der quasistatischen Näherung gewonnenen Beziehung (2.15), so ergibt sich eine Proportionalität zwischen der Plasmonfrequenz ω_0 und der Quadratwurzel der Elektronendichte:

$$\omega_0 \propto \sqrt{n}. \tag{2.19}$$

Der Zusammenhang zwischen der Plasmonfrequenz und der Elektronendichte kann verwendet werden, um die optischen Eigenschaften geladener Partikel abzuschätzen [3, 54]. C. Novo *et. al.* ist es kürzlich gelungen, die elektrische Aufladung eines einzelnen Nanopartikels durch die hiermit verbundene Änderung der Plasmonfrequenz zu beobachten [55]. Basierend auf Gl.(2.19) konnten die Autoren die Anzahl der bei der Aufladung des einzelnen Partikels hinzugekommenen Elementarladungen abschätzen. Die Autoren planen, dieses neuartige Messverfahren zur Untersuchungen von katalytischen Reaktionen einzusetzen.
Die Herleitung obiger Beziehung unterliegt der Annahme, dass die Elektronenbeiträge energetisch tiefer liegender Bänder zum Imaginäranteil der dielektrischen Funktion vernachlässigbar klein sind (vgl. Abschnit 2.3.1). Diese Annahme ist z. B. für die Alkalimetalle Natrium und Kalium erfüllt. Tatsächlich liefert Gleichung (2.19) eine gu-

te Abschätzung der Plasmonfrequenzen in Nanopartikeln dieser Metalle [6]. Der Einfluss gebundener Elektronen kommt hingegen beim Vergleich der Edelmetalle Silber und Gold zum Ausdruck. Die fast gleich großen Elektronendichten von Silber und Gold von $n_{\mathrm{Silber}} \approx n_{\mathrm{Gold}} \approx 5{,}9 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{m}^{-3}$ [33] lassen nach Gl. (2.19) eine ähnliche Plasmonenfrequenz von Silber- und Goldnanopartikeln erwarten. Eine Vergleichsrechnung zeigt jedoch bedeutende Unterschiede in der spektralen Lage der Plasmonanregung zwischen einem Silber- und einem Goldnanopartikel gleicher Größe (Abb. 2.6). Die Ursache hierfür liegt in den im Vergleich zum Silber schwächer gebundenen d-Band-Elektronen des Goldes, die zu einer Abschirmung der Coulombwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und dem Goldionengitter führen. Die Rückstellkraft der Plasmonoszillation wird abgeschwächt, was nach Gl. (2.8) eine Verringerung der Plasmonfrequenz zur Folge hat. Die Plasmonfrequenz von Goldnanopartikeln liegt typischerweise im Spektralbereich des grünen Lichts, während Silbernanopartikel aufgrund der geringeren elektrischen Abschirmung durch d-Band-Elektronen ihre Resonanz bei höheren Frequenzen im Spektralbereich des blauen Lichts zeigen.
Zusätzlich können die schwach gebundenen d-Band-Elektronen des Goldes durch Licht des sichtbaren Spektralbereichs (Photonenenergie $E > 1{,}8$ eV) in das Leitungsband angeregt werden. Diese Interbandübergänge erhöhen die Lichtabsorption der Goldnanopartikel in diesem Spektralbereich. In Silbernanopartikeln spielen Interbandabsorptionen erst für Photonenenergien $E > 4$ eV eine Rolle.

2.4.4.2 Einfluss der Partikelgröße



(a) Resonanzlage (b) Linienbreite

Abbildung 2.7: Das Verhalten der Resonanzlage und der Linienbreite eines Goldnanopartikels im Vakuum bei variierendem Radius, nach Vorhersagen der Mie-Theorie. Die roten Geraden zeigen zu Vergleichszwecken die Ergebnisse der quasistatischen Näherung.

Das Verhalten der Plasmonresonanzlage und der spektralen Breite sphärischer Goldnanopartikel ist in Abb. 2.7 für unterschiedliche Partikelradien aufgetragen. Für Partikel mit einem Radius kleiner als ca. 20 nm werden Resonanzlage und spektrale Breite durch die quasistatische Näherung zufriedenstellend beschrieben. Für Partikel mit größerem Radius

zeigen sich deutliche Abweichungen, die mit ansteigendem Partikelradius zunehmen. Diese Abweichungen erklären sich durch einen Retardierungseffekt der internen elektrischen Antwortfelder des Partikels. Die internen Felder addieren sich nicht mehr phasengleich wodurch ein schwächeres elektrisches Feld innerhalb des Partikels resultiert. Die hiermit verbundene schwächere Rückstellkraft führt zu einer niedrigeren Resonanzfrequenz der Plasmonanregung. Dieser Vorgang wird *Retardierung* oder *dynamische Depolarisation* [56] genannt.
Neben der spektralen Verschiebung führt ein größerer Partikelradius zu einem zunehmenden Beitrag der strahlenden Dämpfung und damit zu einer erhöhten spektralen Linienbreite Γ (s. Abschnitt 2.4.1.1). Im Rahmen eines von Wokaun *et. al.* vorgestellten Modells nimmt die Linienbreite hierbei näherungsweise proportional mit dem Partikelvolumen zu: $\Gamma \propto V$ [42]. In experimentellen Studien wurde diese Gesetzmäßigkeit bestätigt [22].
Für große Partikel ($r > 100\,\mathrm{nm}$) werden die Leitungselektronen im Partikel nicht, wie in der quasistatischen Näherung vorausgesetzt, phasengleich von der einfallenden Lichtwelle angeregt. Stattdessen erreicht die Lichtwelle unterschiedliche Volumenelemente des Partikels mit einer unterschiedlichen Phase. Hierdurch werden neben den dipolartigen Schwingungsanregungen auch höhere Multipolanregungen innerhalb des Partikels angeregt. Mit diesen Multipolanregungen gehen komplizierten Ladungsverteilungen und Feldverteilungen einher [6,57]. In dieser Arbeit werden jedoch stets Partikel mit Abmessungen betrachtet, bei denen solche Multipolanregungen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen.
Auch bei verhältnismäßig kleinen Partikeln ($r < 20\,\mathrm{nm}$) treten zusätzliche Dämpfungseffekte auf. Die Partikelabmessungen unterschreiten die am Volumenmaterial ermittelte freie Weglänge der Leitungselektronen, also die mittlere Strecke, die Elektronen zwischen zwei Kollisionen zurücklegen. Bei sehr kleinen Partikeln wird somit die freie Weglänge durch die Abmessungen des Partikels eingeschränkt. Die Stöße der Elektronen mit der Partikeloberfläche gewinnen an Bedeutung und verstärken die Dämpfung der Elektronenschwingung [6, 45, 58]. Kapitel 7 beschäftigt sich mit diesem zusätzlichen Dämpfungsmechanismus anhand einer Untersuchung von stäbchenförmigen Nanopartikeln.
Die Variation der Partikelgröße stellt eine Möglichkeit dar, die Resonanzfrequenz von Edelmetallnanopartikeln einzustellen, um sie für unterschiedliche Anforderungen in Anwendungen anzupassen. Eine spektrale Verschiebung der Plasmonresonanz hin zum niederenergetischen Spektralbereich geht jedoch im Falle sphärischer Partikel auch immer mit einer Erhöhung der Linienbreite einher, also eines verringerten Gütefaktors der Plasmonresonanz (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Für viele Anwendungen ist daher der spektrale Bereich, der allein durch die Größenvariation eines sphärischen Nanopartikels abgedeckt werden kann, zu gering. Dies gilt insbesondere für medizinische oder biotechnologische Anwendungen, bei denen spektral schmale Plasmonbanden im Spektralbereich des *optischen Fensters* des Körpergewebes (ca. 650 nm – 1200 nm) von Interesse sind. In Kombination mit einer Formvariation der Nanopartikel, etwa bei der Verwendung von elongierten Partikeln (s. Abschnitt 2.4.5) oder Kern-Schale-Partikeln [47–50], stellt die Größenvariation jedoch einen wichtigen Parameter zur exakten Abstimmung der Plasmonresonanzlage dar.

2.4.4.3 Einfluss der Partikelform

Die Lichtstreu- und Lichtabsorptionseigenschaften von Edelmetallnanopartikeln hängen wesentlich von ihrer Form ab [17, 59]. In den letzten Jahren wurden zahlreiche nasschemische Verfahren vorgestellt, mit denen sich eine Reihe von Nanopartikel bestimmter Form synthetisieren lassen [24, 60–62]. Zu den am weitesten untersuchten Formen gehören elongierte Partikel (Nanostäbchen) sowie Partikel mit dreieckiger oder fünfeckiger Grundfläche (Nanodreiecke, bzw. -pentagone). Lithografieverfahren erweitern die Möglichkeit zur Formgebung von Nanopartikeln, etwa um zylinderförmige Partikel [63]. Die Form von Nanopartikeln, die auf Substraten geträgert sind, kann außerdem durch gezielte thermische Behandlung modifiziert und somit an die gewünschte Anwendung angepasst werden [64].
Im Vergleich zu Nanokugeln führt die Aufhebung der sphärischen Symmetrie zu einer Aufspaltung der Plasmonenmode in mehrere, spektral distinkte Schwingungsmoden, die entlang ausgezeichneter Richtungen der Partikelgeometrie auftreten. Beispielsweise können an elongierten Nanopartikeln zwei Plasmonanregungen beobachtet werden, die mit der Schwingungsrichtung der Leitungselektronen entlang der Langachse des Nanopartikels und entlang der kurzen Achse verbunden sind (vgl. Abschnitt 2.4.5).
Bereits geringe Änderungen der Nanopartikelform können wesentliche Auswirkungen auf die spektrale Signatur eines Nanopartikels haben [65, 66]. Insbesondere die optischen Eigenschaften spitz zulaufender Nanostrukturen weisen eine hohe Sensitivität bezüglich ihrer exakten Form auf. So konnte die Forschungsgruppe um R. van Duyne allein durch das Abrunden der Spitzen von Nanodreiecken die Resonanzlage um 0,45 eV verändern [4]. Diese Sensitivität begründet sich durch die Bündelung der Ladungsträger in den spitz zulaufenden Anteilen der Nanopartikel und den hiermit verbundenen hohen elektrischen Feldern an der Oberfläche des Nanopartikels. Die elektrischen Wechselwirkungen mit dem Umgebungsmedium sind daher besonders ausgeprägt. Die hohen Feldverstärkungen an spitzen Nanopartikelstrukturen macht man sich bei der oberflächenverstärkten Raman-Streuung zu Nutze (vgl. Abschnitt 2.8, [27, 39]).
Bei der Untersuchung einzelner, nominell sphärischer Nanopartikel wurden unkontrollierte Schwankungen der spektrale Lage und Breite von Partikel zu Partikel beobachtet, die nicht allein aus der unterschiedlichen Größe der Nanopartikel erklärt werden können. Als mögliche Erklärung bleiben Partikelfacettierung, Ladungen an der Partikeloberfläche oder Substrateffekte. Als ein Schritt zur Eingrenzung möglicher Ursachen wird in Kaptitel 6 versucht, den Einfluss von Formschwankungen auf die spektrale Charakteristik nominell kugelförmiger Nanopartikel zu ermitteln.

2.4.4.4 Einfluss der Partikelumgebung

Das Umgebungsmaterial zeigt einen Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften von Nanopartikeln. Polarisationsladungen in der direkten Umgebung des Nanopartikels erzeugen ein elektrisches Feld, das dem elektrischen Feld innerhalb des Partikels entgegensteht. Die Plasmonschwingung wird somit abgeschwächt, die Resonanzlage verschiebt sich zu niedrigeren Resonanzfrequenzen hin. Diese spektrale Verschiebung ist umso stärker, je größer

der Brechungsindex des umgebenden Mediums ist. Diese Eigenschaft von Edelmetallnanopartikeln kann genutzt werden, um chemische Veränderungen lokal in der direkten Nähe zur Partikeloberfläche zu detektieren [15, 67, 68]. Es gelang z. B., die Anlagerungen von Strepdavidin-Molekülen an Goldnanopartikel spektroskopisch nachzuweisen [14].

2.4.4.5 Einfluss eines Substrats

Der dielektrische Einfluss des Umgebungsmediums auf die optische Charakteristik eines sphärischen Nanopartikels kann von der Mie-Theorie vorhergesagt werden. Exakt gilt diese Vorhersage allerdings nur für den Fall einer unendlich ausgedehnten, homogenen Umgebung. Viele experimentelle Anordnungen kommen dieser Idealisierung in sofern sehr nah, als dass das Partikel vollständig vom Einbettmedium umgeben ist und das Volumen des Einbettmediums um mehrere Größenordnungen größer ist als das Partikelvolumen. Eine solche Situation liegt beispielsweise vor, wenn Nanopartikel in geringen Konzentrationen in Wasser suspendiert sind.
Der dielektrische Einfluss eines Substrats führt ebenfalls zu einer Rotverschiebung der Plasmonresonanzlage. Da die dielektrische Umgebung im Fall eines geträgerten Partikels nicht homogen ist, kann dieser Fall nicht von der Mie-Theorie erfasst werden. In der wissenschaftlichen Literatur wird die inhomogene dielektrische Umgebung eines geträgerten Nanopartikels häufig durch einen effektiven Brechungsindex beschrieben, der aus dem Brechungsindex des Substrates sowie der dielektrischen Umgebung gemittelt wird [24,69]. Die Gewichtungen, mit denen die beiden Brechungsindizes in den effektiven Brechungsindex eingehen, werden so angepasst, dass eine optimale Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und den Vorhersagen der Mie-Theorie erreicht wird. Diese Anpassung muss jedoch für jede Kombination aus Nanopartikelmaterial, -form und Substratmaterial separat bestimmt werden. Insbesondere bei der optischen Vermessung einzelner Nanopartikel ist es fraglich, ob die Einflüsse von Formabweichungen und Rauigkeiten des Substrats auf die spektrale Charakteristik des jeweils untersuchten Partikels durch einen effektiven Brechungsindex vollständig beschrieben werden.
In einem anderen Konzept wird die dielektrischen Beeinflussung des Substrats durch die Polarisation des Substrat selbst beschrieben, die während der plasmonischen Anregung eines geträgerten Nanopartikels auftritt. Diese Polarisation wird durch einen *Bilddipol* erfasst, der innerhalb des Substrats angenommen wird [6, 70, 71]. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der plasmonischen Anregung innerhalb des Partikels und dieses Bilddipols ähneln der bekannten Beschreibung der van-der-Waals-Wechselwirkungen. Mit diesem Konzept kann erfolgreich eine Rotverschiebung der Plasmonenresonanz erklärt werden, es unterliegt jedoch der wesentlichen Einschränkung, dass es nur für endliche Abstände zwischen Partikel und Substrat gültig ist. Ein direkter Kontakt von Nanopartikel und Substrat ist somit von der Bilddipolbeschreibung nicht abgedeckt.
Eine gänzlich zufriedenstellende Theorie, die präzise quantitative Voraussagen über die dielektrischen Beiträge eines Substrats liefert, wurde trotz intensiver experimenteller und theoretischer Arbeiten noch nicht gefunden [46, 69, 70, 72–74]. Zusätzlich zu einem dielektrischen Einfluss können sich spektralen Beiträge des Substrats ergeben, die durch inelastische Formänderungen von Nanopartikeln während des Ablagerungsvorgangs begründet

sind [6]. Man erwartet hierbei eine Formänderung der sphärischen Partikelgeometrie hin zu einer oblaten Nanopartikelform. Oblate Nanopartikel zeigen gegenüber sphärischen Nanopartikeln eine zum langwelligen Spektralbereich hin verschobenes Plasmonspektrum. Zu den soeben beschriebenen Einflüssen eines Substrats auf die spektrale Charakteristik eines Nanopartikels kommen die Einflüsse von Formabweichungen eines individuellen Nanopartikels und der Rauigkeit und Morphologie der Substratunterlage hinzu. In Kapiteln 6 wird hierzu näher eingegangen und ein Projekt beschrieben, das sich dieser Thematik widmet.

2.4.5 Elongierte Nanopartikel

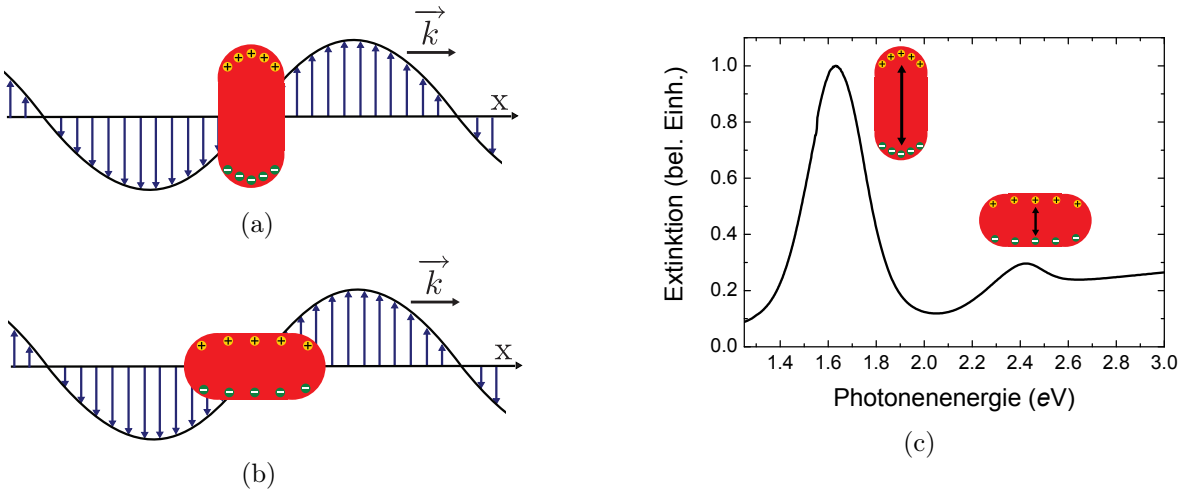


Abbildung 2.8: Skizzen der Plamonanregungen in elongierten Nanopartikeln (Nanostäbchen). Zwei unterschiedliche Schwingungsmoden können angeregt werden: (a) Elektronenschwingung entlang der langen Achse eines Nanostäbchens (b) Elektronenschwingung entlang der kurzen Achse eines Nanostäbchens. In beiden Skizzen ist eine Momentaufnahme bei der maximalen Auslenkung der Leitungsbandelektronen gezeigt. Im dargestellten Resonanzfall besteht zwischen anregender Lichtwelle und Plasmonenschwingung eine Phasenverschiebung von $\varphi = \pi/2$. (c) Extinktionsspektrum einer wässrigen Suspension von Goldnanostäbchen. Die Plasmonresonanzen bei ca. 1,6 *e*V und ca. 2,4 *e*V können der Lang- bzw. der Kurzachsenschwingungsmode zugeordnet werden.

In elongierten Nanopartikeln, sog. *Nanostäbchen*, treten zwei spektral getrennte Plasmonmoden auf, die Schwingungen der Leitungselektronen entlang der Lang- bzw. der Kurzachse des Nanostäbchens zuzuordnen sind (vgl. Abb. 2.8). Die Schwingungsamplitude der kollektiven Elektronenauslenkung ist im Falle der Langachsenmode größer als bei der Kurzachsenmode. Bei der Langachsenmode ergibt sich daher ein größerer Abstand zwischen Elektronen und positiv geladenen Ionenrümpfen, was mit einer verringerten Rückstellkraft einhergeht, die auf die ausgelenkten Elektronen ausgeübt wird. Nach Abschnitt 2.4.1 äußert sich eine verringerte Rückstellkraft in einer Abnahme der Plasmonenfrequenz. Die Langachsenmode von Nanostäbchen tritt daher im Vergleich zur Kurz-

achsenmode bei geringeren Photonenenergien auf. Mit linear polarisiertem Licht gelingt es bei geschickter Wahl der Einstrahlrichtung des Lichts, die beiden Moden getrennt voneinander anzuregen [22, 75]. Dieser Effekt könnte etwa für neuartige Polarisationsfilter genutzt werden [35, 36].
Wie das in Abb. 2.8(c) dargestellte Extinktionsspektrum zeigt, dominiert die Langachsenmode die spektrale Signatur einer Nanostäbchensuspension. Durch Variation des Aspektverhältnisses des Nanostäbchens kann die spektrale Lage der Langachsenresonanz über weite Bereiche des sichtbaren Spektrums bis in den nahinfraroten Spektralbereich eingestellt werden [7]. Insbesondere für medizinische Anwendungen ist der nahinfrarote Spektralbereich wegen der hohen optischen Durchlässigkeit des Körpergewebes von größtem Interesse. Elongierte Goldnanopartikel werden daher im Hinblick auf eine Verwendung in strahlungstherapeutischen Anwendungen untersucht [19–21, 76].
Im Unterschied zu kugelförmigen Partikeln kann eine bedeutende Rotverschiebung der Plasmonresonanz durch die Anpassung der Partikelgeometrie, unter Beibehaltung des Partikelvolumens, erreicht werden. Die volumenabhängige Strahlungsdämpfung, und somit die spektrale Breite der Langachsenmode, wird hiervon in deutlich geringerem Maße betroffen, als dies für Plasmonenmoden in sphärischen Partikeln der Fall ist [22]. In Kapitel 7 wird ein Projekt vorgestellt, in dem die Dämpfungsmechanismen von Plasmonschwingungen in Goldnanostäbchen untersucht werden.

2.5 Optische Eigenschaften von Systemen aus Edelmetallnanopartikeln

Nanopartikelsysteme entstehen durch die Anordnung mehrerer Nanopartikel in direkter Nähe zueinander. Dies kann durch eine gezielte Probenherstellung erreicht werden, indem z. B. Felder aus Nanopartikeln mit Lithografieverfahren geschrieben werden, oder durch Selbstanordnung von Partikeln, die zuvor mit Verbindungsmolekülen chemisch funktionalisiert wurden. Die plasmonischen Anregungen nahe beieinander liegender Partikel koppeln über elektromagnetische Wechselwirkungen miteinander. Diese Kopplung führt zu Änderungen der spektralen Charakteristik des Partikelsystems im Vergleich zum Einzelpartikel. Bei Nanopartikeln mit einem Radius $r \lesssim 20\,\mathrm{nm}$ wird die gegenseitige Kopplung in erster Linie durch elektrische Nahfelder vermittelt. Die Reichweite dieser Nahfeldwirkung liegt hierbei in der Größenordnung der betrachteten Nanopartikel. Bei größeren Partikeln wird die Kopplung zusätzlich in merklichem Ausmaß vom abgestrahlten elektrischen Fernfeld vermittelt. Hier kann die Reichweite ein Vielfaches des Partikeldurchmessers betragen [12]. In Abschnitt 2.5.1 wird zur Einführung der optischen Kopplungseigenschaften in Nanopartikelsystemen ein Paar aus zwei sphärischen Nanopartikeln betrachtet. Bereits dieses elementare Nanopartikelsystem zeigt ein komplexes Kopplungsverhalten bei der Variation des gegenseitigen Abstands der beiden Nanopartikel. Ausgehend von der Betrachtung eines Nanopartikelpaares, werden in Abschnitt 2.5.2 die Kopplungseigenschaften von sog. *Nanopartikelnetzwerken* besprochen, die aus einer großen Anzahl

(100 − 10000) einzelner Partikel bestehen. Die chemische Synthese der in dieser Arbeit betrachteten Partikelnetzwerke wird dargestellt.

2.5.1 Partikelpaare

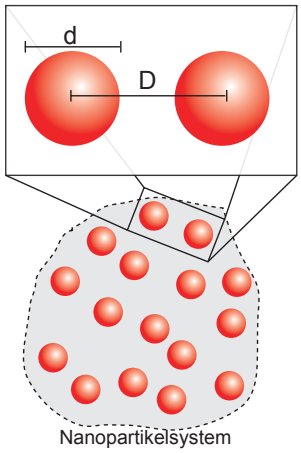


Abbildung 2.9: Vor dem Hintergrund dieser Arbeit verfolgt die Untersuchung der optischen Eigenschaften von Nanopartikelpaaren das Ziel, die optischen Eigenschaften von Nanopartikelnetzwerken zu diskutieren. Ein Nanopartikelpaar wird als ein „Baustein“ des Netzwerks betrachtet, an dem sich Kopplungseigenschaften untersuchen lassen. Die gekennzeichneten Größen stehen für den Partikelabstand (D) und den Partikeldurchmesser (d).

Ein besonders einfaches Nanopartikelsystem besteht aus zwei Nanopartikeln, die sich in einem bestimmten Abstand zueinander befinden. Die elektromagnetische Kopplung zwischen beiden Partikeln hängt hierbei wesentlich vom Partikelabstand ab. Die Darstellung der Kopplungseigenschaften zwischen zwei Nanopartikeln verfolgt in dieser Arbeit das Ziel, die Kopplungseigenschaften von Nanopartikeln im Hinblick auf die optischen Eigenschaften eines Netzwerks aus Nanopartikeln zu diskutieren. Das Nanopartikelpaar ist in dieser Sichtweise als ein „Baustein“ eines Nanopartikelnetzwerks zu verstehen, an dem sich die Auswirkungen der elektromagnetischen Kopplung auf das optische Verhalten an einem grundlegenden Nanopartikelsystem studieren lassen (Abb. 2.9). Die folgende Diskussion soll anhand eines Nanopartikelpaares sphärischer Nanopartikel durchgeführt werden. Viele Ergebnisse lassen sich qualitativ auf Paare von Nanopartikeln anderer Partikelgeometrien übertragen [77]. Die optischen Eigenschaften eines Paarsystems aus sphärischen Nanopartikeln können durch die generalisierte Mie-Theorie berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.4.3). C. Dahmen *et. al.* führten auf diese Weise eine systematische Analyse des Verhaltens der Resonanzlage sowie der spektralen Breite eines Goldnanokugelpaares bei Variation des Partikelabstands durch [12, 32]. Als Durchmesser der Goldkugeln wurde 80 nm gewählt, der Brechungsindex des Umgebungsmediums betrug $n_{\text{Umgebung}} = 1{,}51$. Es wurden zwei unterschiedliche Polarisationsrichtungen des anregenden Lichts getrennt voneinander betrachtet: In Abb. 2.10 (a) steht der elektrische Feldvektor senkrecht zur Verbindungsachse der Nanopartikel (transversale Polarisation). In Abb. 2.10 (b) steht der

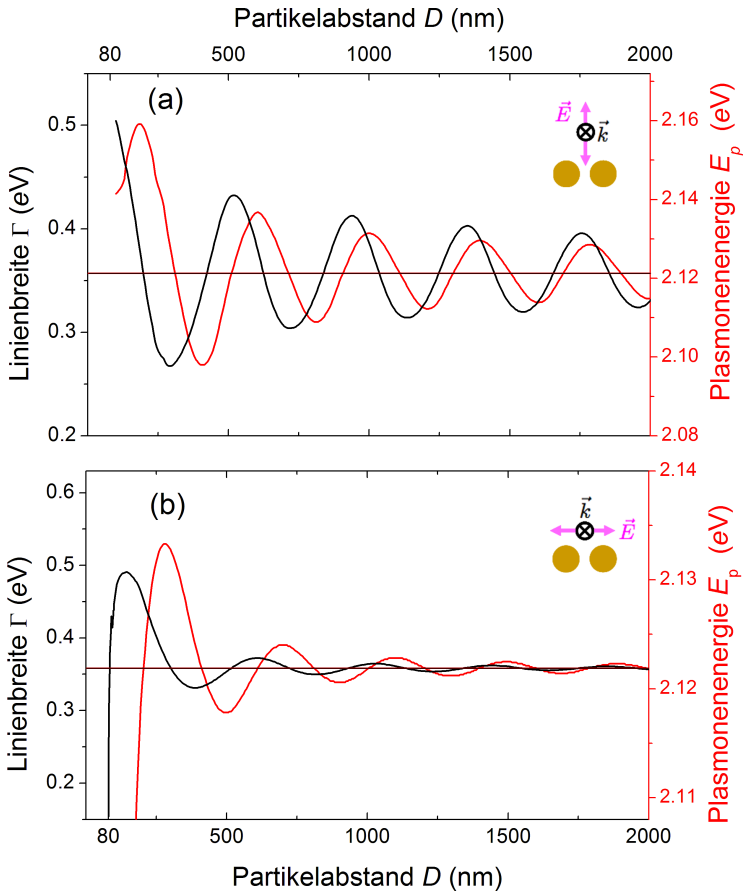
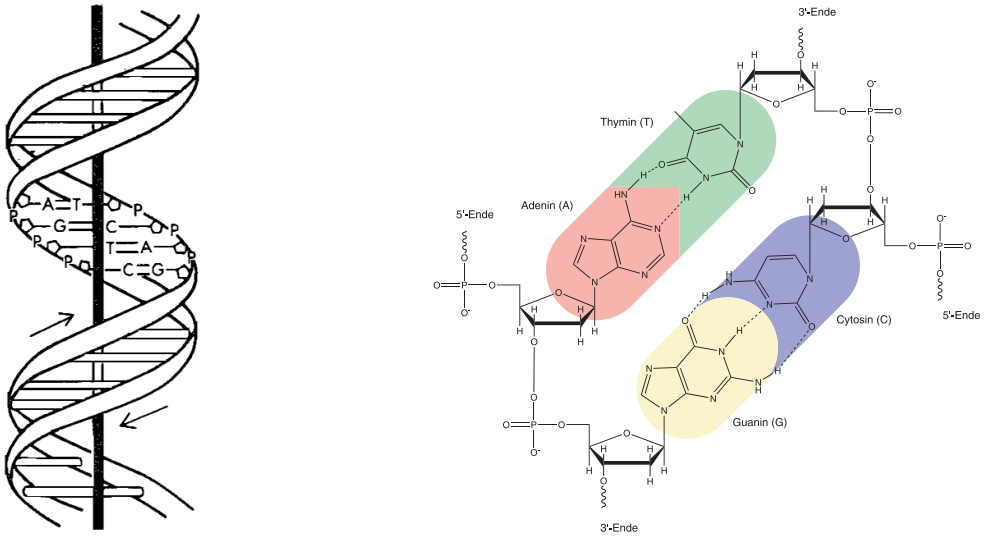


Abbildung 2.10: Spektrale Charakteristik eines Nanopartikelpaares aus sphärischen Goldnanopartikeln in einem Einbettmedium mit dem Brechungsindex $n_{\text{Umgebung}} = 1{,}51$ bei der Variation des Partikelabstandes, gemessen vom Partikelmittelpunkt. Für die Berechnung mit der generalisierten Mie-Theorie wurden zwei Polarisationsrichtungen der einfallenden ebenen Welle betrachtet: (a) transversale Polarisation. (b) longitudinale Polarisation. Sowohl für die spektrale Breite (schwarze Kurven) als auch für die Plasmonenenergie erhält man eine Oszillation um den Wert, der sich für ein einzelnes Partikel (braune Kurven) ergibt. Abbildung entnommen aus Ref. [32].

elektrische Feldvektor parallel zur Verbindungsachse (longitudinale Polarisation). In beiden Einstrahlkonfigurationen oszillieren die charakteristischen Größen des Nanopartikelpaares um den jeweiligen Wert, der sich für ein einzelnes Partikel ergibt. Die physikalische Ursache dieser Oszillationen liegt in Interferenzeffekten des gestreuten Lichts der einzelnen Partikel. Die Reichweite der elektromagnetischen Kopplung zwischen den Nanopartikeln erstreckt sich mit einem Interpartikelabstand von der Größenordnung eines Mikrometers über das Vielfache des Nanopartikeldurchmessers von 80 nm. Diese weitreichende Kopplung erklärt sich durch die hohe Lichtabstrahlung der hier betrachteten, verhältnismäßig großen Nanokugeln. Eine tiefergehende Diskussion dieser Thematik findet sich in den Originalarbeiten [5, 12, 32].
Für kleinere Partikel beobachtet man experimentell hauptsächlich Kopplungseffekte mit einer Reichweite, die etwa den drei bis fünffachen Ausmaßen der verwendeten Partikel entspricht [78–82]. Die Sensitivität der Plasmonresonanz von Nanopartikelpaaren bezüglich des Partikelabstands kann als Sensorsignal für mikroskopische Vorgänge genutzt werden. Auf diese Weise konnten beispielsweise nanoskopische Längenänderungen von Molekülen vermessen werden, die sich bei den strukturellen Umwandlungen während einer chemischen Reaktion ergeben [16].
Für den folgenden Abschnitt sind insbesondere die Auswirkungen der elektromagnetische Kopplung auf die spektrale Lage der Plasmonresonanz bei geringen Partikelabständen von Relevanz. Ausgehend von einer Anregung mit unpolarisiertem Licht sagt die generalisierte Mie-Theorie hierfür eine Rotverschiebung der Plasmonresonanz voraus. Diese Vorhersage wird in vielen experimentellen Arbeiten bestätigt [79, 83, 84] und kann auch auf Kopplungseigenschaften scheibchenförmiger Nanopartikel übertragen werden [85].

2.5.2 Partikelnetzwerke

Entsprechend funktionalisierte oder biofunktionalisierte Goldnanopartikel können miteinander verbunden werden, so dass Netzwerke von Nanopartikeln aufgebaut werden. Die gängigste Methode besteht hierbei in der Verwendung von DNA-Strängen als Verbindungsmoleküle (im Weiteren: *Linker-Moleküle*). Bei dieser Verknüpfungsmethode kommt der selektive Bindungsmechanismus doppelsträngiger DNA zum Tragen, der sich durch die Molekülstruktur eines DNA-Einzelstrangs erklärt: Ein einzelsträngiges DNA-Molekül ist aus Zuckermolekülen aufgebaut, die durch Phosphordiester zu einem „Rückgrat“ verbrückt sind. Entlang dieses Rückgrats reihen sich die Basen Adenin (A), Guanin (G), Thymin (T) und Cytosin (C) auf. Bei DNA-Molekülen biologischen Ursprungs werden durch diese Abfolge der Basen Erbinformation kodiert. In dieser Arbeit kommen chemisch synthetisierte DNA-Sequenzen zum Einsatz, deren Basenabfolge bei der Synthese frei eingestellt werden kann.
Zwei DNA-Einzelstränge verbinden sich unter Bildungen von Watson-Crick-Basenpaarungen zu einer Doppelhelixstruktur (s. Abb. 2.11(a)). Die Bindung zwischen jeweils zwei Basen wird hierbei durch Wasserstoffbrücken vermittelt (Abb. 2.11(b)). Aufgrund der unterschiedlichen molekularen Struktur der vier Basen tritt ein spezifisches Bindungsverhalten auf, bei dem sich eine Adenin-Base an eine Thymin-Base, bzw. eine Cytosin-Base an eine Guanin-Base anlagert.



(a) (b)

Abbildung 2.11: (a) Doppelhelixstruktur des DNA-Moleküls. Abbildung entnommen aus Ref. [86]. (b) Strukturdarstellung der kodierenden Basen. Die Struktur der Basen bedingt ein Bindungsverhalten, bei dem sich Bindungen zwischen den Basen Adenin und Thymin, bzw. zwischen Guanin und Cytosin bevorzugt einstellen. Die Strukturformeln der Basen sind durch farbigen Symbole hervorgehoben. Abbildung entnommen aus Ref. [87].

Für den Aufbau von Goldpartikelnetzwerken werden zunächst Nanopartikel mit DNA-

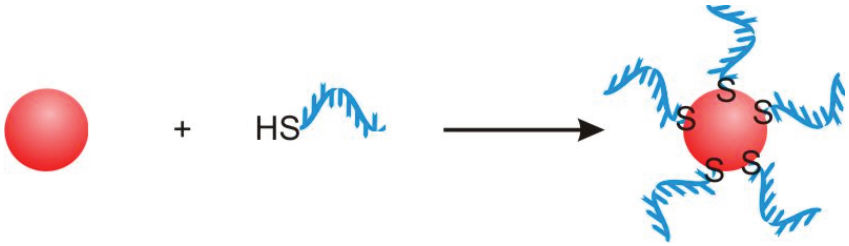


Abbildung 2.12: Die Funktionalisierung eines Goldnanopartikels mit DNA-Molekülen wird durch die kovalente Bindung einer Thiolgruppe (HS) an die Oberfläche des Goldnanopartikels vermittelt. Die starke kovalente Bindung zwischen Schwefel (S) und Goldpartikeloberfläche führt hierbei zu einer stabilen Anbindung der DNA-Moleküle.

Einzelsträngen funktionalisiert. Die Anlagerung von DNA-Molekülen an die Oberfläche eines Goldnanopartikels gelingt durch die Anbindung einer Thiolgruppe an den DNA-Einzelstrang. Die kovalente Bindung zwischen Gold und Schwefel führt nachfolgend zu einer stabilen Anlagerung des DNA-Moleküls an die Goldnanopartikeloberfläche (Abb. 2.12). Auf diese Weise werden zwei Suspensionen von DNA-funktionalisierten Goldnanopartikeln getrennt voneinander hergestellt, bei denen die DNA-Einzelstränge, im Sinne der Watson-Crick-Basenpaarungen, komplementäre Basensequenzen enthalten. Die

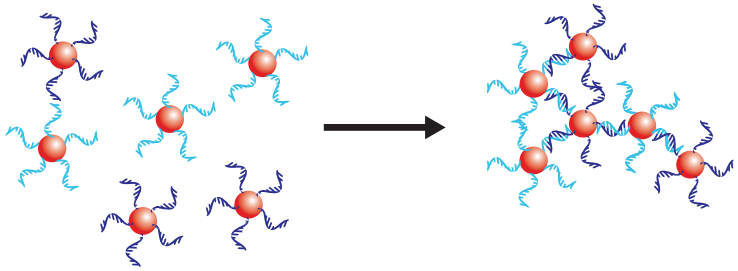


Abbildung 2.13: Zwei separat synthetisierte Probenlösungen mit DNA-funktionalisierten Goldnanopartikeln werden vermischt. Durch die Hybridisierung von DNA-Einzelsträngen werden Netzwerke aus Nanopartikeln aufgebaut.

Vernetzung wird durch Vermischung der separat hergestellten Probenlösungen herbeigeführt, bei der sich DNA-Einzelstränge durch Hybridisierung zu Doppelsträngen verbinden (vgl. Abb. 2.13).
Ein Vorteil in der Verwendung von DNA als Linker-Moleküle gegenüber anderen Verknüpfungsmethoden, z. B. der Protein-vermittelten Netzwerkbildung von Nanopartikeln [88], besteht in der Möglichkeit, die Partikelabstände durch die Länge der verwendeten DNA-Sequenzen einzustellen. Zudem kann durch eine geschickte Wahl der Basensequenzen eine gezielte räumliche Ausrichtung bei der Verbindung einzelner Nanopartikel zu Netzwerken eingestellt werden. Fehlverbindungen werden hierbei durch den selektive Bindungsmechanismus vermieden (vgl. Abb. 2.14). Durch Wärmeeinwirkung kann eine DNA-Doppelhelix in ihre zwei Einzelstränge dissoziiert werden. Durch diese sog. *Dehybridisierung* des DNA-Doppelstrangs kann der zuvor aufgetretene Verbindungsvorgang reversibel umgekehrt werden. Die zur Herbeiführung der Dehybridisierung erforderliche Temperatur wird DNA-Schmelztemperatur genannt. Die Schmelztemperatur ist von der Länge und der Basensequenz der DNA abhängig und stellt daher eine wichtige charakteristische Größe einer DNA-Doppelhelix dar. In DNA-vermittelten Nanopartikelnetzwerken führt eine Dehybridisierung der DNA-Doppelhelixen zu einer Dissoziation der Netzwerke.
In dieser Arbeit werden Goldnanopartikeln mit einem Radius von 7,5 nm zu Netzwerken verbunden. Hierzu werden Nanopartikel mit DNA-Molekülen funktionalisiert, deren komplementäre Erkennungssequenz aus 9 Basenpaaren besteht. Aus dem Partikelradius und der DNA-Sequenzlänge kann der mittlere Abstand zwischen zwei verbundenen Nanopartikeln zu ca. 20 nm, gemessen von den Mittelpunkten der Nanopartikel, abgeschätzt werden. Nach der Diskussion in Abschnitt 2.5.1 lässt dieser Abstand erwarten, dass eine elektromagnetische Kopplung der Nanopartikel in einer Rotverschiebung der Plasmonresonanz in Bezug zur Plasmonresonanz räumlich separierter Nanopartikel resultiert. Analog erwartet man, dass die Plasmonenresonanz eines Nanopartikelnetzwerks bei der Dissoziation hin zu einer Ansammlung räumlich separierter Nanopartikel einer Blauverschiebung der Plasmonenresonanz unterliegt. Diese Vorhersagen werden sowohl durch numerische Berechnungen der optischen Charakteristik von Nanopartikelnetzwerken unterstützt, als auch durch zahlreiche experimentelle Arbeiten bestätigt (vgl. Abb. 2.15 und Ref. [13, 90–92]). Die Größe der spektralen Verschiebung wird hierbei wesentlich von der



(a) (b)

Abbildung 2.14: Beispiele zur DNA-vermittelten Verknüpfung von Goldnanopartikeln in einer vereinfachten Notation. Die Basen sind hierbei verkürzt dargestellt: A: Adenin, C: Cytosin, G: Guanin, T: Thymin. Die Abkürzung SH bezeichnet eine Thiolgruppe, die zur Bindung von DNA-Molekülen an Nanopartikel verwendet wird (vgl. Abb. 2.12). (a) Zwei Nanopartikel werden erfolgreich durch zwei zueinander komplementäre DNA-Sequenzen miteinander verknüpft. Die DNA-Doppelhelix stellt hierbei den Abstand zwischen den Partikeln ein. (b) Bei der dargestellten Anordnung würde die Länge der Basensequenz keine Auswirkung auf den Partikelabstand besitzen. Eine gezielte Einstellung des Partikelabstands wäre nicht möglich. Die verwendete DNA-Sequenz verhindert jedoch aufgrund der zahlreichen Fehlverbindungen (rote Kreuze), dass eine Hybridisierung der beiden DNA-Einzelstränge zustande kommt.

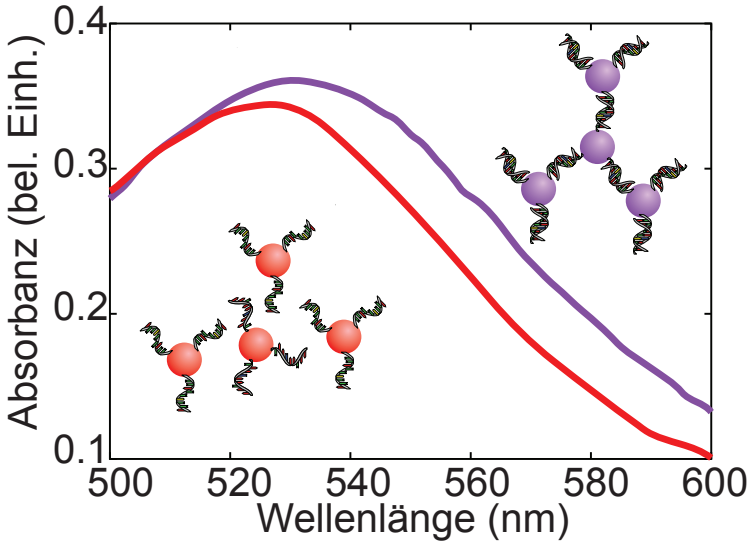


Abbildung 2.15: Vergleich typischer Extinktionsspektren einer wässrigen Lösung von einzelnen Goldnanopartikeln (rote Kurve) mit Goldnanopartikelnetzwerken (violette Kurve). Aufgrund der elektromagnetischen Kopplung der im Netzwerk in direkter Nähe zueinander angeordneten Partikel ist die Plasmonresonanz bezüglich des Spektrums der Einzelpartikel zum langwelligen Spektralbereich hin verschoben. Abbildung in Anlehnung an Ref. [89]

Größe des Netzwerks, d. h. der Anzahl der darin enthaltenen Nanopartikel, und der Anzahldichte der Partikel bestimmt [90, 93].
Die Forschergruppe um C.A. Mirkin wies auf eine mögliche Anwendung von DNA-vermittelten Nanopartikelnetzwerken hin. Sie konnten demonstrieren, dass der plasmonisch vermittelte Farbwechsel der Nanopartikelnetzwerke eine präzisere Bestimmung der DNA-Schmelztemperatur ermöglicht als dies mit bis dato bekannten Methoden der Fall war [13]. Durch die erhöhte Präzision gelang es, spezifische Eigenschaften der untersuchten DNA-Sequenzen wie Fehlstellen oder Versätze innerhalb der Watson-Crick-Paarbildung zu erkennen. Die Ermittlung derartiger DNA-Charakteristiken sind im medizinischen Alltag von Bedeutung, wo sie u.a. zur Diagnose von Erbkrankheiten und einer frühzeitigen Erkennung von Krebserkrankungen eingesetzt werden [94].
Ein Ziel dieser Arbeit ist es, eine biomolekulare Reaktion durch eine gezielte photothermische Einwirkung zu steuern. Goldnanopartikelnetzwerke stellen hierzu ein ideales Probensystem dar, da die Goldnanopartikel einerseits die erforderliche hohe Lichtabsorption aufweisen und andererseits die DNA als Zielmolekül der photothermischen Steuerung zur Verfügung steht. Eine erfolgreiche Dehybridisierung der DNA-Moleküle geht zudem mit einer Dissoziation des Partikelnetzwerks einher, was spektroskopisch an der Farbänderung der Partikelsysteme beobachtet werden kann.

2.6 Optisch induziertes Erwärmen von Edelmetallnanopartikeln

Edelmetallnanopartikel werden zu unterschiedlichen Forschungszwecken mit Laserlicht bestrahlt. Die grundlegende Idee ist hierbei, durch die lokale Deposition von Lichtenergie Temperaturhübe innerhalb des Partikels und in dessen unmittelbarer Umgebung hervorzurufen, um somit temperaturempfindliche Prozesse anzustoßen. Beispielsweise wird hochintensive, gepulste Laserstrahlung eingesetzt, um mittels einer drastischen Temperaturerhöhung innerhalb des Partikels eine dynamische Wärmeausdehnung des Partikels zu bewirken. Mit zeitaufgelösten Anrege-Abfrage Experimenten kann die anschließende Dynamik von Gitterschwingungen innerhalb des Partikels vermessen werden und somit auf mechanische Eigenschaften nanoskaliger Materie zurückgeschlossen werden [95–98].
Ein weiterer großer Forschungsbereich untersucht die Eignung von Edelmetallnanopartikeln als Absorberobjekte in strahlungstherapeutischen Anwendungen [8, 9, 11, 38, 99–103]. Die erhöhte Temperatur in der unmittelbaren Umgebung laserangeregter Partikel kann hierbei genutzt werden, um maligne Zellen durch Überhitzung abzutöten oder eine gezielte Wirkstofffreisetzung in speziell konzipierten Medikamenten zu aktivieren [10, 21, 41]. Ein weiterer Vorteil in der Verwendung metallischer Nanopartikel liegt darin, dass sie sich leicht mit Molekülen funktionalisieren lassen, die ein spezifisches Anhaften der Nanopartikel im anvisierten Zielbereich der photothermischen Wirkung zur Folge hat. So konnte die Forschergruppe um M. El Sayed durch die Belegung von Goldnanopartikeln mit EGFR-Antikörpern eine Anhäufung der Partikel an Epithelkarzinomzellen erreichen [11].
Der folgende Abschnitt beschränkt sich auf die theoretische Betrachtung der photothermi-

schen Anregung durch Dauerstrichbestrahlung. Eine ausführliche Betrachtung, die auch Pulsanregung mit einbezieht, findet sich in Ref. [32].

2.6.1 Berechnung der Temperaturprofile laserangeregter Nanopartikel

Die Berechnung von Temperaturprofilen in der Umgebung laserangeregter Nanopartikel gelingt durch Lösen der Wärmeleitungsgleichungen. Als Modell wird ein einzelnes sphärisches Partikel betrachtet, das von Wasser umgeben ist und aufgrund der Absorption einer Dauerstrichlaserbestrahlung einer konstanten Heizleistung unterliegt. Durch Wärmeleitung erwärmt sich die Umgebung des Nanopartikels bis ein stationärer Gleichgewichtszustand erreicht wird, d. h. die gleiche Wärmemenge vom Partikel in die Umgebung abgegeben wird wie durch die Heizleistung zugeführt wird. Ein Wärmetransport in der Wasserumgebung aufgrund von konvektiver Prozesse wird vernachlässigt.
Ziel der folgenden Berechnung ist die Bestimmung des Temperatur*anstiegs* innerhalb des Nanopartikels und in dessen Umgebung gegenüber einer Ausgangstemperatur $T_0 = 293{,}15\,\mathrm{K}$. Bei der nachfolgenden Betrachtung wird angenommen, dass die Photonenenergie des Laserlichts auf die Plasmonenenergie der Partikels abgestimmt ist. Die durch die Laserbestrahlung angestoßene Abfolge von Prozessen im Nanopartikel beginnt mit der Anregung von Plasmonen und deren Zerfall zu anderen elektronischen Anregungen (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Die Relaxation dieser elektronischen Anregungen verläuft über Elektron-Phonon-Kopplung innerhalb des Partikels und führt schließlich zu einem Wärmeübergang an der Grenzfläche zwischen Partikel und Umgebungsmedium [32].
Für die Aufstellung der Wärmeleitungsgleichung ist relevant, dass in der dargestellten

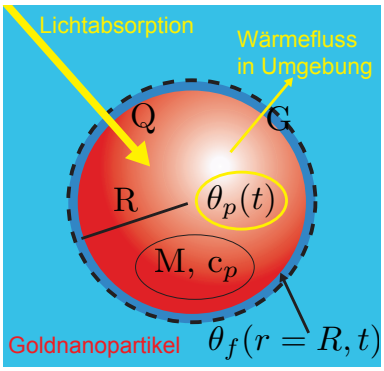


Abbildung 2.16: Illustration der in den Wärmeleitungsgleichungen (2.20) – (2.21) verwendeten Größen

Wirkungsabfolge die Thermalisierung innerhalb des Partikels abgeschlossen ist, bevor der Wärmeübergang in die Umgebung des Partikels stattfindet. Für die Berechnung des Temperaturprofils genügt es daher, von einer homogenen Temperaturverteilung innerhalb des Partikels auszugehen. Die Aufheizung des Partikels kann zudem als instantan angenommen werden, da die Prozesse innerhalb des Partikels wesentlich schneller verlaufen als der

Wärmeübergang in die Umgebung des Partikels. Die Wärmeleitungsgleichungen lauten:

$$Mc_p\frac{d}{dt}\theta_p(t) + 4\pi R^2 G \cdot (\theta_p(t) - \theta_f(r = R,t)) = Q \tag{2.20}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r}\theta_f(r,t)\right]_{r=R} + \frac{G}{K} \cdot (\theta_p(t) - \theta_f(r = R,t)) = 0. \tag{2.21}$$

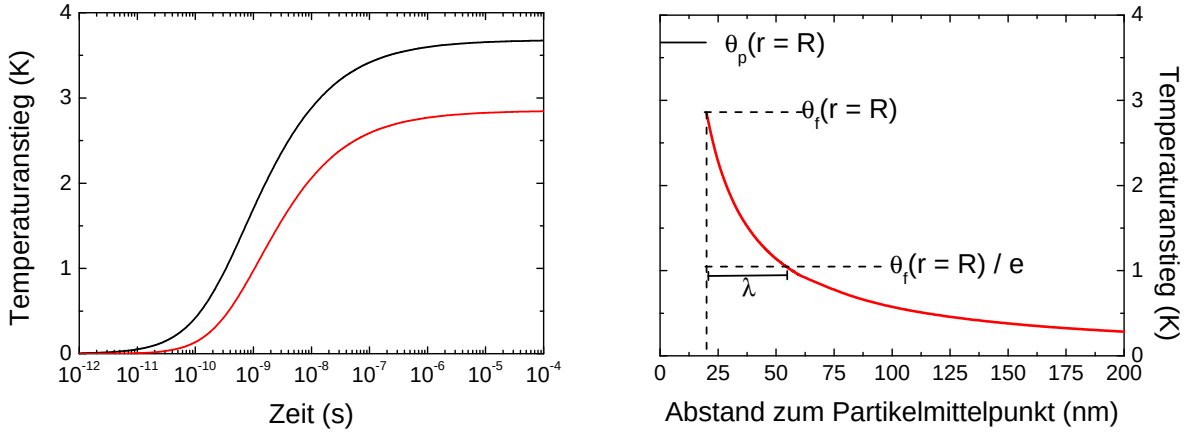
Gleichung 2.20 stellt hierbei einen Erhaltungssatz der Wärmeleistung dar: Ein Anteil der Heizleistung Q führt zu einem Temperaturanstieg $\theta_p(t)$ innerhalb des Partikels mit Radius R, der Masse M und der spezifischen Wärmekapazität c_p. Ein weiterer Anteil der Heizleistung fließt über die Partikeloberfläche $4\pi R^2$ in die Partikelumgebung ab. Die Menge dieser abfließenden Leistung skaliert mit der Grenzflächenleitfähigkeit G und der zum Zeitpunkt t vorliegenden Differenz zwischen dem Temperaturanstieg innerhalb des Partikels $\theta_p(t)$ und jenem in der innersten Kugelschale des Wasserbades $\theta_f(r = R,t)$. Gleichung 2.21 verknüpft die Ortsableitung des Temperaturanstiegs in der Partikelumgebung $\theta_f(r,t)$ bezüglich der Radialkomponente r mit dem Wärmefluss über die Grenzfläche zwischen Partikel und Umgebung. Die Größe K bezeichnet hierbei die thermische Leitfähigkeit des Umgebungsmaterials. Sowohl die Grenzflächenleitfähigkeit G als auch die thermische Leitfähigkeit K sind als temperaturunabhängig angenommen. Die Heizleistung Q des Partikels ergibt sich aus dem absorbierten Anteil der Laserleistung P. Mit dem Laserstrahlradius w_0 und dem Absorptionsquerschnitt $C_{\mathrm{abs}}(\lambda)$ des Partikels bei der Laserwellenlänge λ ergibt sich:

$$Q = \frac{C_{\mathrm{abs}}(\lambda)}{\pi w_0^2} P. \tag{2.22}$$

Abbildung 2.16 kennzeichnet die verwendeten Größen.
Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt durch eine Überführung in die Laplace-Domäne, in der sich ein algebraisches Gleichungssystem ergibt. Die Rücktransformation führt zu Ausdrücken, die zwar nicht analytisch lösbare, jedoch numerisch auswertbare Integrale aufweisen (s. Anhang A.2). Somit können die Temperaturanstiege innerhalb des Partikels $\theta_p(t)$ und das Profil des Temperaturanstiegs $\theta_f(r,t)$ in der Partikelumgebung zu jedem Zeitpunkt t angegeben werden.

2.6.2 Temperaturprofil in der Umgebung eines laserangeregten Nanopartikels

Abbildung 2.17(a) zeigt einen berechneten zeitlichen Verlauf des Temperaturanstiegs eines laserbestrahlten Goldnanopartikels bei Dauerstrichbestrahlung. Für diese Beispielrechnung wurde ein in Wasser eingebettetes, sphärisches Partikel mit einem Radius von 20 nm angenommen, das sich im Fokus eines Laserstrahls mit einem Strahlradius von 50 μm befindet. Die Laserwellenlänge beträgt 532 nm, die Laserleistung wird zu 1 W angenommen. Die Wahl dieser Parameter orientiert sich an der Untersuchung von Goldnanopartikeln als photothermische Aktuatoren (vgl. Kapitel 5). Die Differenz zwischen dem Temperaturanstieg innerhalb des Partikels (θ_p) und der innersten Flüssigkeitsschale ($\theta_f(r = R)$)



(a) (b)

Abbildung 2.17: Die Lösung der Wärmeleitungsgleichungen erlaubt eine Berechnung des Temperaturanstieges innerhalb und in der Umgebung des Partikels. Für die dargestellten Ergebnisse wurde ein Goldnanopartikel mit einem Radius von $R = 20\,\mathrm{nm}$ betrachtet. Für die Lasereinstrahlung wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$, eine Laserausgangsleistung von $P_{\mathrm{Laser}} = 1\,\mathrm{W}$ und ein Laserstrahlradius von $w_0 = 50\,\mu\mathrm{m}$ angenommen. (a) Zeitlicher Anstieg der Temperatur nach dem Zuschalten des Lasers innerhalb des Nanopartikels (schwarze Kurve) und in der innersten Kugelschale der umgebenden Flüssigkeit (rote Kurve). (b) Radialer Verlauf des photothermisch hervorgerufenen Temperaturanstiegs im stationären Gleichgewicht. Die in die Darstellung eingefügten Größen kennzeichnen den Temperaturanstieg innerhalb des Partikels (θ_p), den Temperaturanstieg in der umgebenden Flüssigkeit an der Partikeloberfläche ($\theta_f(r = R)$) und die Distanz λ zur Partikeloberfläche, bei der der Temperaturanstieg auf den Anteil $1/e \cdot \theta_f(r = R)$ abgefallen ist.

begründet sich durch die endliche Grenzflächenleitfähigkeit an der Oberfläche des Nanopartikels [96, 97]. Bereits Mikrosekunden nach Zuschalten der Laserbestrahlung hat sich ein stationäres Gleichgewicht eingestellt; die Temperaturen innerhalb des Partikels sowie in der Flüssigkeit haben einen Gleichgewichtswert erreicht. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Gleichgewichts kann bei größeren Partikelausmessungen ansteigen, sie beträgt z. B. bei der Bestrahlung eines Goldpartikels mit einem Radius von 50 nm ca. 10 μs.
In Abb. 2.17(b) ist das Temperaturprofil in der Umgebung des bestrahlten Goldpartikels im stationären Gleichgewicht gezeigt. Die Temperatur innerhalb des Partikels (schwarze Kurve) ergibt sich, wie in der Herleitung vorausgesetzt, als homogen. Außerhalb des Partikels (rote Kurve) fällt die Temperaturzunahme mit zunehmendem radialen Abstand zum Partikelmittelpunkt steil ab. Ein solcher steiler Abfall begünstigt eine lokale photothermische Beeinflussung eines Zielbereichs, da vornehmlich das Partikel und dessen direkte Umgebung von einer Temperaturerhöhung betroffen sind, weiter entfernte Gebiete jedoch unberührt bleiben. Zur Quantifizierung dieser Lokalität wird der Parameter λ

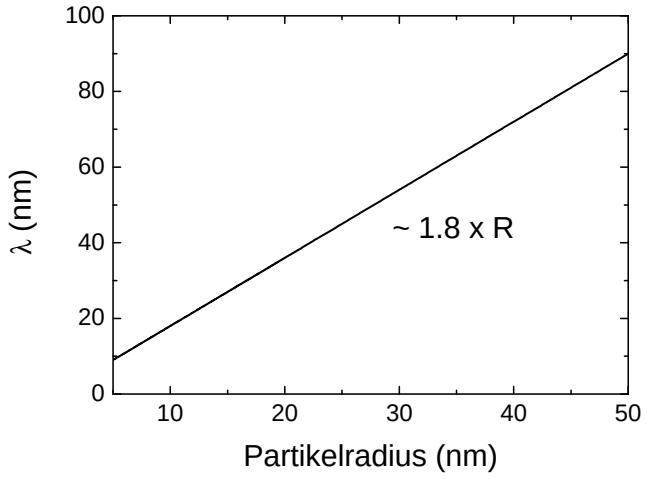
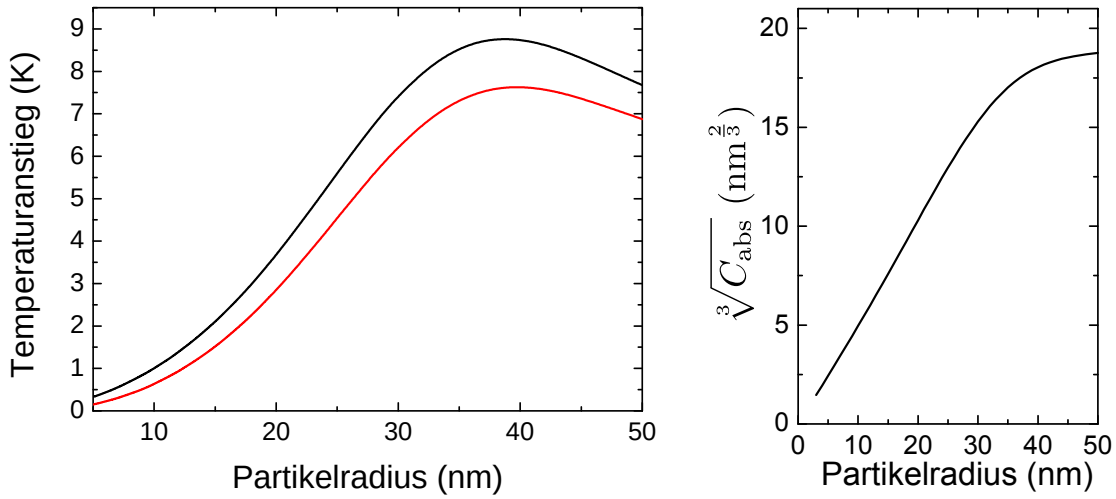


Abbildung 2.18: Auftragung des Parameter λ (vgl. Abb. 2.17(b)) gegen den Partikelradius R. Es ergibt sich näherungsweise eine lineare Beziehung: $\lambda \approx 1{,}8R$.

eingeführt. Er gibt die radiale Distanz zur Partikeloberfläche an, bei der der Temperaturanstieg $\theta_f(r)$ in der Flüssigkeitsumgebung auf den Anteil $1/e$ in Bezug zum maximalen Anstieg $\theta_f(r = R)$ an der Partikeloberfläche gefallen ist (s. Abb. 2.17(b)). In Abb. 2.18 ist der Parameter λ für die Bestrahlung sphärischer Goldnanopartikel mit variierenden Radien (R) aufgetragen. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Parameter λ und dem Partikelradius.
Der photothermisch erreichbare Temperaturanstieg ist in Abb. 2.19(a) gegen den Partikelradius aufgetragen. Ein Anstieg des Partikelradius bedingt zunächst einen Anstieg des Absorptionsquerschnitts C_{abs} und somit eine Zunahme der vom Partikel aus dem Laserstrahl aufgenommenen Heizleistung Q. Dies führt zu einer Zunahme des erreichbaren Temperaturanstiegs. Für kleine Partikelradien kann mit der quasistatischen Näherung



(a) (b)

Abbildung 2.19: (a) Auftragung der maximal erreichbaren Temperaturanstiege im Partikel (schwarze Kurve) und in der Wasserumgebung (rote Kurve) gegen den Partikelradius. (b) Verhalten des Absorptionsquerschnitts C_{abs} eines Goldnanopartikels bei der Wellenlänge 532 nm. Die dritte Wurzel von C_{abs} ist gegen den Partikelradius R aufgetragen. An dieser Darstellungsweise lässt sich das Abweichen von C_{abs} von der Vorhersage der quasistatischen Näherung, $C_{\mathrm{abs}} \propto R^3$, d. h. $C_{\mathrm{abs}}^{1/3} \propto R$ für Partikelradien $R \geqslant 35\,\mathrm{nm}$ ablesen. Der Vergleich mit Teilbild (a) zeigt, dass gerade für diese Partikelradien der Temperaturanstieg nicht weiter zunimmt.

abgeschätzt werden, dass der Absorptionsquerschnitt proportional zu dem Partikelvolumen zunimmt (Gl. (2.14)). Mit zunehmenden Partikelradius tritt eine Rotverschiebung der Plasmonenresonanz auf, welche nicht durch die quasistatische Näherung beschrieben werden kann (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die Zunahme des Absorptionsquerschnitts bei der Laserwellenlänge $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ steigt aus diesem Grund nur noch gering mit zunehmendem Volumen an (vgl. Abb. 2.19(b)). Für diese großen Partikelradien wird der hiermit verbundene Anstieg der Heizleistung durch die Zunahme der Partikelmasse $M \propto R^3$ überkompensiert, so dass sich, bezogen auf den Partikelradius, eine Sättigung des erreichbaren Temperaturanstiegs einstellt. Die dargestellten Ergebnisse legen nahe, dass es, je nach Anwendungsziel, einen entsprechenden Kompromiss zu finden gilt, der sowohl die Anforderungen an die Lokalität als auch an die Höhe des photothermisch herbeigeführten Temperaturanstiegs erfüllt.

2.7 Positionierung und Fixierung einzelner metallischer Nanopartikel mittels einer optischen Pinzette

Eine optische Pinzette ist ein Werkzeug zur berührungslosen Fixierung und Positionierung mikroskopisch kleiner Objekte. Die Objekte werden von Lichtkräften gehalten, die

von einem hochfokussierten Laserstrahl ausgeübt werden.
Beginnend mit den grundlegenden Arbeiten von A. Ashkin und den ersten Versuchen zur optischen Kühlung und zum Einfang einzelner Atome hat sich die optische Pinzette zu einem universellen Werkzeug zur Manipulation kleinster Objekte in vielen naturwissenschaftlichen und medizinischen Fachrichtungen entwickelt [104]. Heutzutage eröffnen optische Pinzetten neue Möglichkeiten zur Erforschung biologischer und medizinischer Fragestellungen, wie die gezielte Untersuchung von Prozessen in lebenden Zellen und die Bestimmung der hierbei wirkenden winzigen Kräfte [105]. Die Fähigkeit zur berührungslosen, präzisen Manipulation biologischer Proben wird in der in-vitro-Fertilisation genutzt [106]. Es wurde weiterhin die Entwicklung einer intrazellulären Chirurgie vorgeschlagen, bei der mit Hilfe der optischen Pinzette Chromosomen in lebenden Zellen gesteuert werden [107].
Für die Erforschung der optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel bietet eine optische Pinzette zahlreiche Einsatzmöglichkeiten. In einigen Forschungsarbeiten wurde eine optische Pinzette zur Fixierung einzelner Nanopartikel innerhalb einer wässrigen Suspension verwendet. An diesen Nanopartikeln konnten Streulichtspektren ohne Beeinflussung durch ein Probensubstrat vermessen werden [46, 108, 109]. Optische Pinzetten wurden weiterhin zur gezielten Anordnung von Nanopartikelsystemen verwendet, die eine hohe Verstärkung des einfallenden elektrischen Feldes bewirken. Käll *et. al.* konnten auf diese Weise einzelne Nanopartikel zu Nanopartikelpaaren arrangieren. Diese Nanopartikelpaare wurden mittels der Methode der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (vgl. Abschnitt 2.8) zur Detektion von Molekülen verwendet [110]. Im folgenden Abschnitt wird die theoretische Grundlage zum Verständnis einer optischen Pinzette dargelegt.

2.7.1 Prinzip der optischen Pinzette

Das Einfangen eines Objekts mittels fokussierter Laserstrahlung kann mit elektrodynamischen Modellen beschrieben werden. In Abhängigkeit der Laserwellenlänge und der Größe der Objekte unterscheidet man zwei Größenregime: Das sog. *Mie-Regime* gilt für den Fall, dass die Abmessungen d eines Objekts wesentlich größer sind als die Wellenlänge λ des Laserstrahls. Die auf das Partikel ausgeübte Kraft kann im Mie-Regime durch eine Betrachtung der Strahlenoptik ermittelt werden [111, 112]. In dieser Arbeit wird die optische Pinzette eingesetzt, um Nanopartikel einzufangen, deren Ausmaße kleiner als die Wellenlänge des einfangenden Lasers sind. Dieser Fall wird näherungsweise durch das Rayleigh-Regime ($\lambda \gg d$) beschrieben. In Rayleigh-Regime kann die elektrodynamische Antwort des Partikels näherungsweise durch einen Punktdipol beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die auf das Partikel wirkende Kraft $\vec{F}_{\mathrm{res}}$ resultiert aus dem *Strahlungsdruck*, der das Partikel in Laserstrahlrichtung treibt, und der sog. *Gradientenkraft*, die in Richtung des Intensitätsgradienten des elektrischen Feldes der Laserstrahlung wirkt. Der stabile Einfang des Partikels gelingt durch das Einstellen eines Gleichgewichts dieser beiden Kräfte. Der hierzu erforderliche Gradient des elektrischen Feldes wird durch eine hohe Fokussierung des Laserstrahls erreicht.
Die durch den Strahlungsdruck auf das Partikel ausgeübte Kraft ergibt sich aus der Summe der Absorptionskraft $\vec{F}_{\mathrm{abs}}$ und der Streukraft $\vec{F}_{\mathrm{sca}}$, die mit den in Abschnitt 2.4.1.2

eingeführten optischen Querschnitten (C_{ext}, C_{abs} und C_{sca}) beschrieben werden können [46, 113, 114]:

$$\vec{F}_{\text{res}} = \vec{F}_{\text{abs}} + \vec{F}_{\text{sca}} = \frac{n}{c_0} \cdot C_{\text{abs}} < \vec{S} > + \frac{n}{c_0} \cdot C_{\text{sca}} < \vec{S} > = \frac{n}{c_0} \cdot C_{\text{ext}} < \vec{S} > . \tag{2.23}$$

Hierbei steht $< \vec{S} >$ für den zeitlich gemittelten Ponytingvektor. Der Faktor c_0/n gibt die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium mit dem Brechungsindex n an. Der Ursprung der Kraft $\vec{F}_{\text{res}}$ kann anschaulich durch einen Übertrag des Photonenimpuls auf das Nanopartikel, der bei Absorptions- und Streuvorgängen stattfindet, verstanden werden.
Die Gradientenkraft ergibt sich aus der Summe von elektrischer Feldkraft und Lorentzkraft, die auf den im Partikel angeregten Punktdipol wirken. Sie ergibt sich zu:

$$\vec{F}_{\text{Grad}} = \frac{\alpha}{2} \vec{\nabla} < \vec{E^2} > . \tag{2.24}$$

Die Größe α steht für die Polarisierbarkeit des Partikels. Eine kurze Herleitung dieser Gleichung ist in Anhang A.3 aufgeführt. Abbildung 2.20 illustriert die in einer optischen Pinzette wirkenden Kräfte.

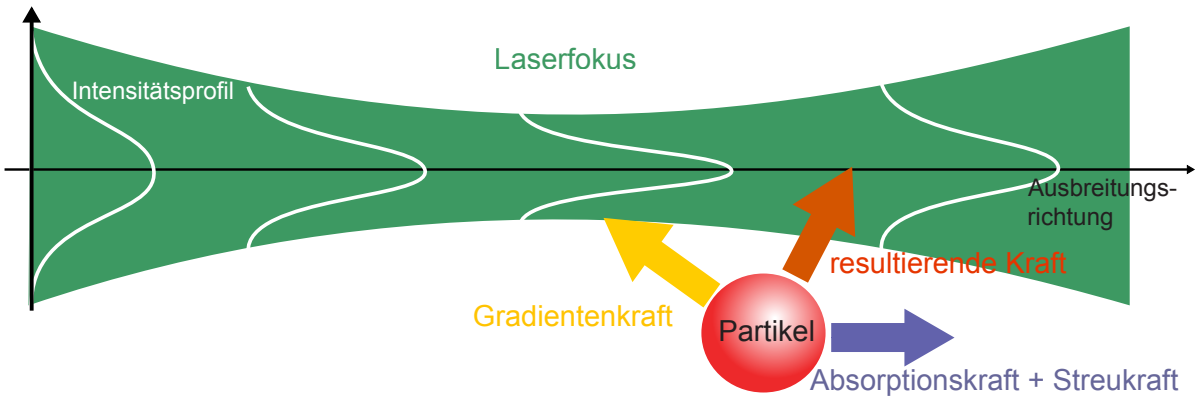


Abbildung 2.20: Illustration der in einer optischen Pinzette auf ein Partikel wirkenden Kräfte. Die in Ausbreitungsrichtung wirkende Extinktionskraft und die zum Laserfokus gerichtete Gradientenkraft resultieren in einer Gesamtkraft, die ein Einfangen des Partikels ermöglicht.

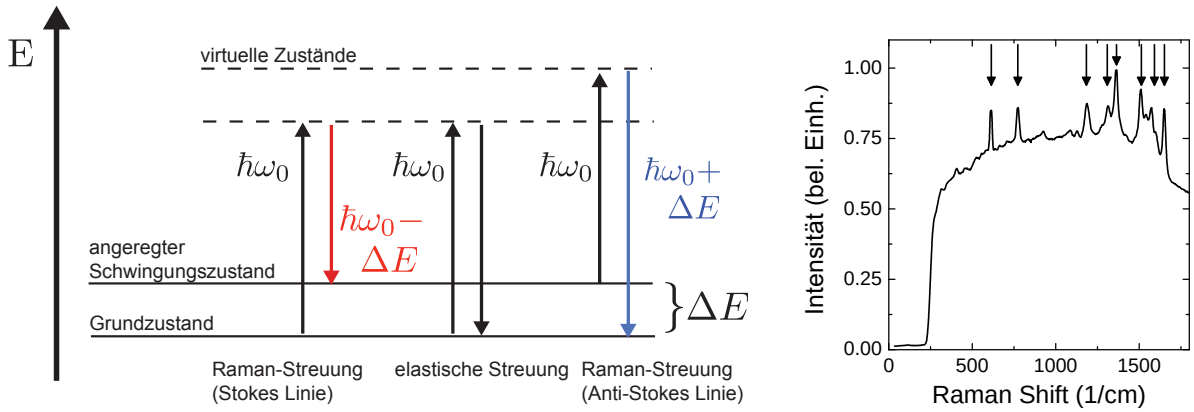
2.7.2 Einfang metallischer Nanopartikel mit einer optischen Pinzette

Der vorangegangene Abschnitt zeigte, dass ein stabiles Einfangen eines Objektes mit der optischen Pinzette auf einem Kräftegleichgewicht zwischen der Summe aus Absorptions- und Streukraft und der Gradientenkraft beruht. Sollen metallische Partikel gefangen werden, so ist die Wahl der Wellenlänge des Laserlichts, das zur Errichtung der optischen Pinzette verwendet wird, von entscheidender Bedeutung: Aufgrund der plasmonischen

Anregungen besitzen metallische Nanopartikel im spektralen Bereich der Plasmonresonanz hohe optische Querschnitte. Nach Gleichung (2.23) führt eine Laserbestrahlung in diesem spektralen Bereich zu einer sehr hohen Kraft ($\vec{F}_{\mathrm{abs}} + \vec{F}_{\mathrm{sca}}$), die das Partikel in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls beschleunigt. Es gelingt in der Regel nicht, diese Kraft durch die Gradientenkraft auszugleichen. Für Goldnanopartikel scheiden zudem Bestrahlungsquellen im hochenergetischen Bereich des sichtbaren Lichtspektrums aus, da Interbandabsorptionen ebenfalls zu einer starken Absorptions- und Streukraft führen. In vielen Fachpublikationen wird daher Laserlicht aus dem niederenergetischen Spektralbereich gewählt, das relativ zur Plasmonenenergie rotverschoben ist [108–110]. In dieser Arbeit wird ein Titan-Saphir-Laser zum Einfangen von Goldnanopartikeln eingesetzt. Die Wellenlänge der Laserstrahlung lässt sich in einem Spektralbereich von 720 nm bis 900 nm einstellen und befindet sich damit relativ zur Plasmonwellenlänge der betrachteten Goldpartikel ($\lambda_{\mathrm{p}} \approx 560\,\mathrm{nm}$) im langwelligeren Spektralbereich.

2.8 Raman-Effekt und oberflächenverstärkter Raman-Effekt (SERS)

Die Raman-Spektroskopie stellt eine Methode zur Detektion der Zusammensetzung und Struktur unbekannter Stoffe dar. Die zu untersuchende Probe wird mit monochromatischem Licht bestrahlt und das von der Probe gestreute Licht wird detektiert. Die eingestrahlten Photonen wechselwirken hierbei mit den Schwingungszuständen der untersuchten Stoffe, wobei zunächst virtuelle Zustände angeregt werden, die nachfolgend durch Photonenemission zerfallen. Bei dem weitaus größten Anteil dieser Emissionen besitzen die abgestrahlten Photonen die gleiche Energie wie die anregenden Photonen. Neben diesen elastischen Streuvorgängen treten auch inelastische Streuvorgänge auf, die als scharfe Spektrallinien spektral verschoben zu dem elastisch gestreuten Licht beobachtet werden. Man spricht von *Stokes-Linien* bei niederfrequent verschobenen Linien und *Anti-Stokes-Linien* bei den zu höheren Photonfrequenzen verschobenen Linien (vgl. Abb. 2.21(a)). In konventionellen Messapparaturen werden die wesentlich intensiveren Stokes-Linien vermessen und die schwächeren Anti-Stokes-Linien nicht betrachtet. Für ein Probenmaterial werden i. Allg. zahlreiche Stokes-Linien beobachtet, die sich für die unterschiedlichen Schwingungsmoden mit unterschiedlichen Energieniveaus ergeben (vgl. Abb. 2.21(b)). Die Größe der Frequenzverschiebungen dieser Linien, die sog. *Raman-Verschiebungen*, stellen ein Maß für die energetischen Lagen der unterschiedlichen Schwingungsniveaus dar. Sie sind spezifisch für die untersuchte Probe und werden auch „Schwingungs-Fingerabdruck“ genannt, da sie eine eindeutige Identifikation des untersuchten Materials oder Moleküls ermöglichen [37, 115].
Eine wesentliche Einschränkung in der experimentellen Anwendung der Raman-Spektroskopie liegt in den sehr geringen Wirkungsquerschnitten der Raman-Streuprozesse. Typische Wirkungsquerschnitte liegen zwischen $10^{-30}\,\mathrm{cm}^2$ und $10^{-25}\,\mathrm{cm}^2$ pro Molekül. Im Vergleich dazu nutzt die Fluoreszenzspektroskopie Absorptions- und Emissionsvorgänge mit Wirkungsquerschnitten in der Größenordnung von $10^{-15}\,\mathrm{cm}^2$ aus [27]. Die geringen



(a) (b)

Abbildung 2.21: (a) Termschemadarstellung des Raman-Effekts. Photonen mit der Energie $\hbar\omega_0$ regen Schwingungsmoden aus dem Grundzustand oder einem angeregten Zustand in höherenergetische Zustände an. Diese Zustände zerfallen unter Aussendung eines Photons. Neben der elastischen Streuung, bei der das anregende und emittierte Photon die gleiche Energie besitzen, treten auch inelastische Prozesse auf, bei denen das ausgesandte Photon eine niedrigere (Stokes-Raman-Streuung) oder höhere (Anti-Stokes-Raman-Streuung) Energie besitzt. Die inelastischen Streuprozesse können als frequenzverschobene Spektrallinien beobachtet werden. (b) Exemplarisches Raman-Spektrum für den Farbstoff Rhodamin 6G bei Anregung durch Laserstrahlung ($\lambda = 532\,\mathrm{nm}$). Die Pfeile kennzeichnen Raman-Linien auf einem Signaluntergrund, der durch Lichtfluoreszenz verursacht wird.

Wirkungsquerschnitte von Raman-Streuprozessen führen dazu, dass nur ein sehr geringer Anteil der eingestrahlten Photonen inelastisch gestreut werden. Typische Verhältnisse liegen bei einem inelastisch gestreuten Photon auf $10^6 - 10^8$ eingestrahlte Photonen [116]. Detektierbare Raman-Signale werden erst durch eine Anregung der Probe mit hohen Lichtintensitäten oder durch die Untersuchung einer hohen Konzentration an Probenmaterial erreicht. Für die sensitive Detektion einzelner Moleküle eignet sich die beschriebene konventionelle Raman-Spektroskopie nicht.
Eine wesentliche Verbesserung der Detektionsgrenzen gelang durch die Entdeckung, dass das Raman-Signal einer Probe, die sich an der Oberfläche von nanoskaligen Metallstrukturen befindet, eine Verstärkung um mehrere Größenordnungen erfahren kann. Diese sog. *oberflächenverstärkte Raman-Streuung* (SERS, engl.: surface enhanced Raman scattering) konnte soweit optimiert werden, dass Raman-Signale einzelner Moleküle detektiert werden können [37, 39].
Diese hohe Sensitivität lieferte besonders in biotechnologischen und medizinischen Anwendungen vielversprechende Resultate. Die Forschergruppe um R.P. van Duyne präsentierte im Jahr 2006 erstmals eine auf dem SERS-Effekt basierende Messung des Blutzuckerspiegels in einem lebenden Organismus [117]. Die Autoren hoffen, durch diese Technik den Blutzuckerspiegel von Diabetespatienten berührungslos, d. h. ohne Blutentnahme, kontinuierlich vermessen zu können. Weitere Forschungsarbeiten berichten u.a. von der Anwendung der SERS-Methode in der Früherkennung von Krebserkrankungen oder in neuartigen bildgebenden Verfahren [38, 116, 118].
Der verstärkende Effekt der Nanostrukturen wird durch einen chemischen und einen elektrodynamischen Faktor erklärt. Die Gesamtverstärkung ergibt sich multiplikativ aus den beiden Verstärkungsfaktoren [27]. In dieser Arbeit wird ausschließlich auf den elektrodynamischen Faktor eingegangen. Für eine ausführliche Darstellung des chemischen Verstärkungseffektes sei auf die Referenzen [27, 119–121] verwiesen. Der elektrodynamische Faktor wird auf die Verstärkung des anregenden Lichtfeldes an der Oberfläche metallischer Nanostrukturen zurückgeführt. Durch die am Ort des Ramanstreuers erhöhte elektrische Feldstärke des einfallenden Lichts wird das Raman-Signal gesteigert (Abb. 2.22(a)). Insbesondere Nanostrukturen und Nanopartikel mit spitz zulaufenden Formen, die sich durch hohe Feldverstärkungen an ihrer Oberfläche auszeichnen, erscheinen für den Einsatz in SERS-Anwendungen geeignet [122–124].
Auch die Abstrahlung des Raman-Signals wird durch die Anwesenheit des Nanopartikels verstärkt [26, 120, 121, 125, 126] . In einem klassischen Bild kann diese Verstärkung durch eine elektromagnetische Nahfeldkopplung zwischen dem elektrischen Dipol des angeregten Moleküls und des Nanopartikels verstanden werden (Abb. 2.22(b)). In diesem Zusammenhang werden metallische Nanopartikel häufig als „Nanoantennen“ bezeichnet [127].
In dieser Arbeit begründet sich das Interesse am SERS-Effekt durch die Möglichkeit, Moleküle, die sich in der unmittelbaren Nähe zu metallischen Nanostrukturen befinden, detektieren und identifizieren zu können. In Kapitel 8 werden erste Ergebnisse präsentiert, die mit einem kürzlich errichteten SERS-Messplatz gewonnen wurden.



Abbildung 2.22: Illustration zu den elektrodynamischen Ursachen des oberflächenverstärkten Raman-Effekts. (a) Ein anregendes elektrisches Feld wird an der Oberfläche nanoskaliger Materie verstärkt. Die Intensitätsverstärkung ist durch eine Farbskala (rot) dargestellt. Das elektrische Feld an der Position des Raman-aktiven Moleküls wird erhöht und führt zu einer verstärkten Anregung. (b) Die Emission des Raman-Signals des Moleküls ist vereinfacht durch eine Dipolcharakteristik mit dem Dipolmoment $\vec{p}$ gekennzeichnet. Die dipolartige Ladungsverteilung koppelt über elektromagnetische Nahfelder auf das Nanopartikel (Dipolmoment $\vec{p}_{\mathrm{NP}}$). Diese Nahfelder werden durch das Nanopartikel ins optische Fernfeld überführt und verstärken somit das Raman-Signal des Moleküls. Aufgrund dieses Verstärkungsmechanismus werden Nanopartikel auch als „Nanoantennen“ bezeichnet.

3 Theoretische Methoden

3.1 Numerische Berechnung der optischen Querschnitte von Nanopartikeln beliebiger Form mit Hilfe der Diskreten-Dipol-Näherung

Analytische Verfahren zur Berechnung der optischen Eigenschaften nichtsphärischer Nanopartikel existieren nur für spezielle Partikelformen. So gestattet das Asano-Yamamoto-Verfahren die Berechnung der optischen Wirkungsquerschnitte ellipsoidaler Nanopartikel [128, 129]. Für zahlreiche weitere Partikelformen, die z. B. auf nasschemischem oder lithografischem Wege hergestellt werden können, existieren keine analytischen Berechnungsmethoden. Auf numerischem Wege lassen sich jedoch Näherungslösungen finden, mit deren Hilfe sich die optischen Eigenschaften solcher Partikel vorhersagen lassen [83]. Eine in der Literatur weit verbreitete numerische Berechnungsmethode stellt die Diskrete-Dipol-Näherung dar (engl.: Discrete-Dipole Approximation, DDA) [4,81–83,130]. Bei dieser Methode wird die elektromagnetische Antwort des betrachteten Objekts durch ein kubisches Gitter aus Punktdipolen modelliert, die elektromagnetisch miteinander wechselwirken. Je höher die Anzahl der für diese Modellierung verwendeten Dipole ist, desto genauer sind die Ergebnisse der Näherungslösung einzuschätzen. Mit zunehmender Dipolanzahl steigt die erforderliche Rechenzeit, so dass es einen Kompromiss zwischen der Genauigkeit des Resultats und dem Rechenzeitaufwand zu finden gilt. Die Mindestanzahl an Dipolen soll hierbei so groß gewählt werden, dass sowohl jede strukturelle Länge L des modellierten Objekts als auch die Wellenlänge λ der simulierten optischen Anregung wesentlich größer als der Abstand d zwischen zwei benachbarten Punktdipolen sind:

$$L \gg d \text{ und } \lambda \gg d. \tag{3.1}$$

Systematische numerische Studien haben gezeigt, dass das zweite Kriterium durch die Ungleichung

$$N > |\tilde{n}(\omega)|^3 k^3 V \tag{3.2}$$

ausgedrückt werden kann, wobei $k = 2\pi/\lambda$, V das Volumen, N die Dipolanzahl und $\tilde{n}$ den komplexen Brechungsindex des Objekts angeben. Ziel der DDA-Rechnung ist die Bestimmung aller Dipolmomente $\vec{P}_j$ der Punktdipole, durch die das Objekt modelliert wird. Die Dipolmomente berechnen sich aus der Polarisierbarkeit α_j jedes einzelnen Dipols und dem am Ort $\vec{r_j}$ herrschenden elektrischen Feld $\vec{E}_j$ (s. Abb. 3.1):

$$\vec{P}_j = \alpha_j \cdot \vec{E}_j. \tag{3.3}$$

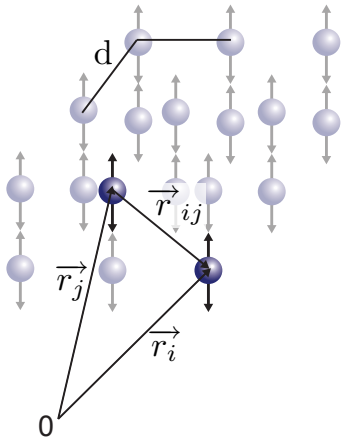


Abbildung 3.1: Illustration zur Diskreten-Dipol-Näherung. Gezeigt ist der Ausschnitt eines kubischen Gitters aus Punktdipolen mit der Gitterkonstanten d. Zwei Punktdipole mit den Indizes i und j sind mit den Bezeichnungen der Ortsvektoren hervorgehoben.

Die Polarisierbarkeit jedes Punktdipols wird als Eingangsparameter der Rechnung näherungsweise mit der Clausius-Mosotti-Gleichung berechnet [131]:

$$\alpha_j = 3\varepsilon_0 d^3 \cdot \frac{\varepsilon_j - 1}{\varepsilon_j + 2}. \tag{3.4}$$

Hierbei gehen die optischen Konstanten des betrachteten Materials in Form der dielektrischen Funktion ε ein[1]. In fortgeschrittenen Algorithmen werden bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten $\vec{\alpha_j}$ Beiträge der Strahlungsrückwirkung eines Dipols auf sich selbst berücksichtigt [132, 133].
Das elektrische Feld $\vec{E}_j$ am Ort $\vec{r_j}$ ergibt sich aus der Überlagerung des einfallenden elektrischen Felds $\vec{E}_{\mathrm{ein},j}$ mit den Dipolfeldern $\vec{E}_{\mathrm{dip},j}$ der übrigen $N-1$ Dipole:

$$\vec{E}_j = \vec{E}_{\mathrm{ein},j} + \vec{E}_{\mathrm{dip},j} = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} - \sum_{i \neq j}^{N} A_{ij} \cdot \vec{P}_j \tag{3.5}$$

In der sog. *Wechselwirkungsmatrix* A_{ij} sind hierbei die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme zusammengefasst:

$$A_{ij}\vec{P}_j = \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}^3} \cdot \left[k^2 \vec{r_{ij}} \times (\vec{r_{ij}} \times \vec{P}_j) + \frac{1 - ikr_{ij}}{r_{ij}^2} \cdot (r_{ij}^2 \vec{P}_j - 3\vec{r_{ij}}(\vec{r_{ij}} \cdot \vec{P}_j)) \right]_{i \neq j}. \tag{3.6}$$

Die Größe $\vec{r_{ij}} = \vec{r_j} - \vec{r_i}$ bezeichnet den Differenzvektor zwischen zwei Ortsvektoren, $r_{ij} = |\vec{r_{ij}}|$ dessen Betrag (vgl. Abb. 3.1). Zur Vereinfachung der Schreibweise setzt man

[1] Durch räumliche Anordnung von Punktdipolen, denen unterschiedliche dielektrische Funktionen zugewiesen werden, lassen sich auch Objekte, die aus mehreren Materialen bestehen, modellieren. Im Weiteren wird die DDA-Methode jedoch ausschließlich auf Objekte angewendet, die aus einem Material bestehen.

die Diagonalelemente der Wechselwirkungsmatrix entsprechend der Gln. (3.3) und (3.5) zu $A_{jj} = \alpha_j^{-1}$ und erhält schließlich:

$$\sum_{k=1}^{N} A_{jk} \cdot \vec{P}_k = \vec{E}_{\mathrm{ein},j}. \tag{3.7}$$

Gleichung (3.7) stellt ein System aus $3N$ komplexen, linearen Gleichungen dar. Die üblicherweise in einer Diskreten-Dipol-Approximation verwendete Dipolanzahl $N > 10000$ führt dazu, dass eine direkte Lösung dieses Gleichungssystems (z. B. durch Matrixinversion) sehr rechenzeitaufwendig ist. Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung und Implementierung der Diskreten-Dipol-Approximation besteht daher in der Optimierung des Lösungsverfahrens des Gleichungssystems (3.7). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Programmcode „DDScat“ (Version 6.0) [134] wird hierzu ein numerisches Verfahren eingesetzt, bei dem das Gleichungssystem auf iterativem Wege gelöst wird. Aus den ermittelten Dipolmomenten lassen sich Extinktions- und Absorptionsquerschnitt ermitteln [92]:

$$C_{\mathrm{ext}} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_0|^2} \sum_{i=1}^{N} Im(\vec{E}^*_{\mathrm{ein},i} \cdot \vec{P}_i) \tag{3.8}$$

$$C_{\mathrm{abs}} = \frac{4\pi k}{|\vec{E}_0|^2} \sum_{i=1}^{N} Im(\vec{P}_i \cdot \alpha_i^{-1} \vec{P}_i) - \frac{2}{3} k^3 |\vec{P}_j|^2. \tag{3.9}$$

Exemplarisch werden die Absorptions- und Extinktionsquerschnitte einer Goldnanokugel mit einem Radius von 40 nm berechnet. Der Brechungsindex der Umgebung wird zu $n = 1$ gesetzt. Die Mie-Theorie liefert für diesen Fall exakte Vorhersagen der optischen Wirkungsquerschnitte und bietet eine gute Vergleichsmöglichkeit mit den DDA-Näherungslösungen. Abbildung 3.2 zeigt die optischen Wirkungsquerschnitte aus vier DDA-Rechnungen, bei denen sukzessive die Anzahl der Modellierungsdipole von $N = 81$ bis zu $N \approx 33500$ erhöht wurde. In der ersten Spalte der Abbildung ist jeweils eine Illustration des verwendeten Dipolmodells dargestellt. Bei dieser Illustration wird jeder einzelne Dipol durch eine Kugel symbolisiert. Mit steigender Dipolanzahl wird die Nanokugel detailgetreuer modelliert. Das in Gl. (3.2) eingeführte Kriterium verlangt für den betrachteten Fall eine Mindestanzahl an Dipolen von $N > 600$. Die Berechnungen, die in den beiden oberen Zeilen gezeigt sind, erfüllen dieses Kriterium nicht. Sie sollen jedoch exemplarisch gezeigt werden. Die optischen Querschnitte (rote Kurven) zeigen in diesen beiden Berechnungen teilweise deutliche Abweichungen von den exakten Vorhersagen der Mie-Theorie (blaue Kurven). Auffallend sind die Schultern und Maxima, die sich bei der DDA-Rechnung für niedrige Photonenenergien ($E \approx 1{,}75$ eV bzw. $E \approx 2{,}1$ eV) ergeben. Diese Artefakte resultieren vermutlich aus den Beiträgen der kantigen und spitzen Strukturen, die sich im Falle des Dipolmodells für $N = 81$ über die gesamte Partikeloberfläche und im Falle des Dipolmodells für $N \approx 550$ durch einen abgeflachten Bereich im Vordergrund und an der Oberseite des Partikels ergeben. Die Kugelmodelle, bei denen eine weitaus größere Dipolanzahl ($N \approx 14000$ und $N \approx 33500$) zur Modellierung verwendet wird, zeigen eine präzisere Abbildung der Kugelform. Dies drückt sich auch in den berechneten optischen

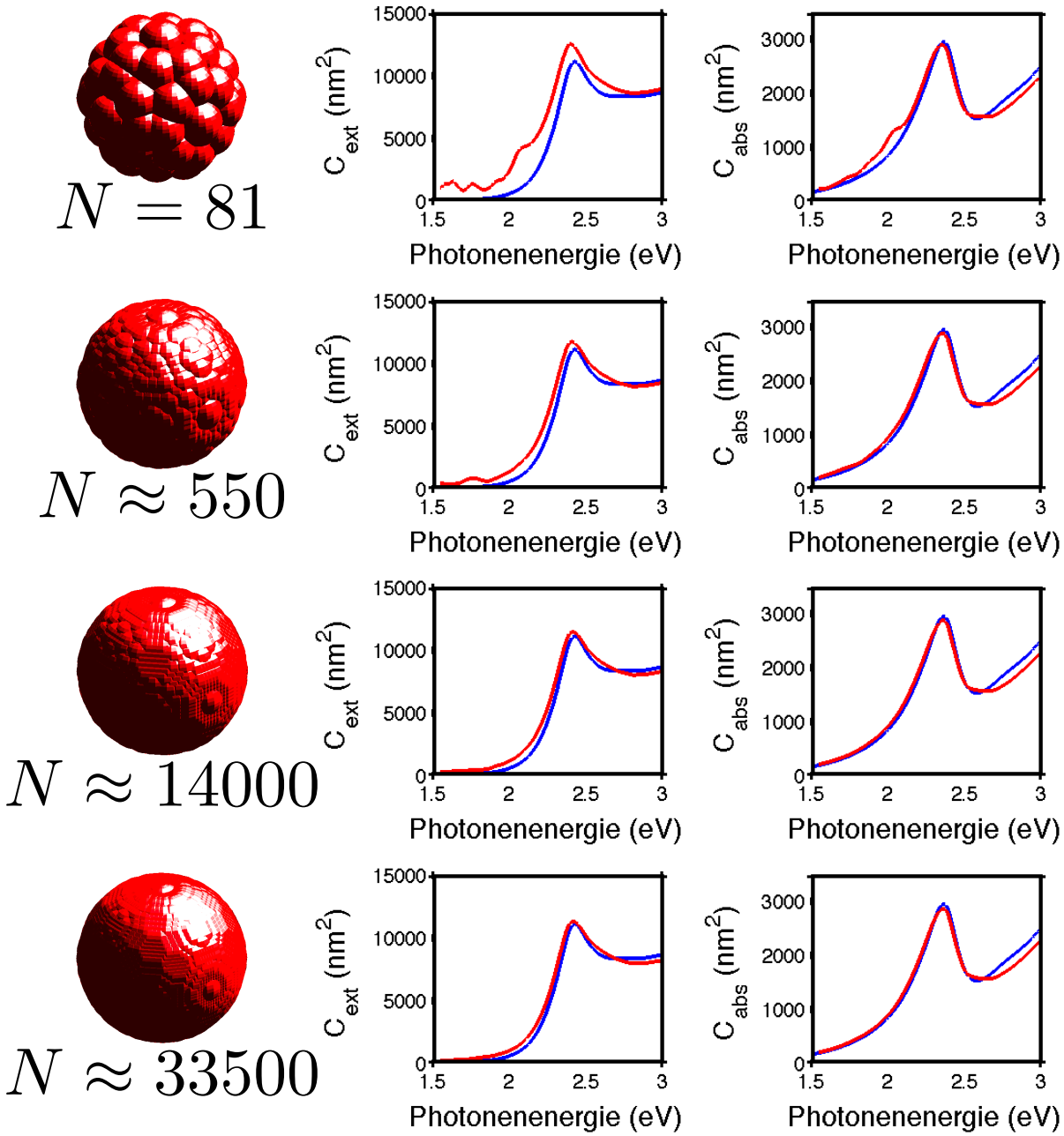


Abbildung 3.2: DDA-Berechnungen der optischen Querschnitte einer Goldnanokugel (Radius: 40 nm, Umgebungsmedium: Vakuum). In der linken Spalte sind Illustrationen der durch Punktdipole modellierten Goldnanokugeln gezeigt. Jeder einzelne Punktdipol ist durch eine Kugel symbolisiert. Die Anzahl N der für die Modellierung verwendeten Punktdipole wird von oben nach unten erhöht. In der mittleren bzw. rechten Spalte sind Extinktions- bzw. Absorptionsquerschnitte aufgetragen (rote Kurven). Zu Vergleichszwecken sind die optischen Querschnitte nach den Vorhersagen der Mie-Theorie gezeigt (blaue Kurven).

Querschnitten aus, die deutlich besser mit der exakten Lösung der Mie-Theorie übereinstimmen, als dies für die Kugelmodelle mit $N = 81$ bzw. $N \approx 550$ der Fall war.
Die gezeigte Beispielrechnung zeigt, dass die optischen Wirkungsquerschnitte metallischer Nanopartikel verlässlich durch die DDA-Methode vorhergesagt werden können, sofern die oben angeführten Kriterien hinsichtlich der Dipolanzahl erfüllt werden.

3.2 Numerische Berechnung der Temperaturprofile laserbestrahlter Nanopartikel und ihrer Umgebung mit der Finite-Elemente-Methode (FEM)

Die Berechnung des Temperaturprofils innerhalb und in der Umgebung eines einzelnen, laserbestrahlten Nanopartikels gelingt durch eine analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung (vgl. Abschnitt 2.6). Im Gegensatz zu dieser analytischen Lösung verlangt die Berechnung der Temperaturprofile laserbestrahlter Nanopartikelsysteme die Anwendung numerischer Methoden. Ein Standardverfahren zur numerischen Lösung von Differentialgleichungen im Kontext physikalischer Fragestellungen bietet die Anwendung der Finite-Elemente-Methode (FEM). Hierbei wird das untersuchte System durch ein geometrisches Modell dargestellt und in eine endliche (finite) Anzahl diskreter Volumeneinheiten (Elemente) zerlegt. Eine solche Einteilung der Berechnungsgeometrie ist exempla-

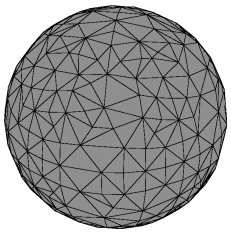


Abbildung 3.3: Darstellung einer Kugel, die als Vorbereitung einer Finite-Elemente-Rechnung in Volumeneinheiten (Elemente) unterteilt wurde.

risch in Abb. 3.3 für den Fall einer Nanokugel dargestellt. Diese Freiheit in der Wahl der Geometrie des untersuchten Berechnungsgebiets stellt einen wesentlichen Vorzug der Finite-Elemente-Methode, z. B. gegenüber analytischen Lösungsansätzen, die lediglich für bestimmte Problemgeometrien gelten, dar.
Eine genaue Beschreibung des Lösungsverfahrens einer Differentialgleichung mittels der Finite-Elemente-Methode ist jenseits des Rahmens dieser Arbeit. Auf eine ausführliche Darstellung soll daher verzichtet werden. Eine Einführung in die Finite-Elemente-Methode findet sich in Referenz [135].

3.2.1 Reproduktion der Ergebnisse aus der analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung

Zunächst wird die FE-Methode zur Berechnung des Temperaturprofils eines einzelnen laserbestrahlten Nanopartikels angewendet. Die in Abschnitt 2.6 dargestellte analytische Lösung desselben thermodynamischen Problems erlaubt eine Kontrolle der mit der FE-Methode ermittelten Ergebnisse.
In Abb. 3.4 ist die verwendete Berechnungsgeometrie skizziert. Die Temperatur wird in

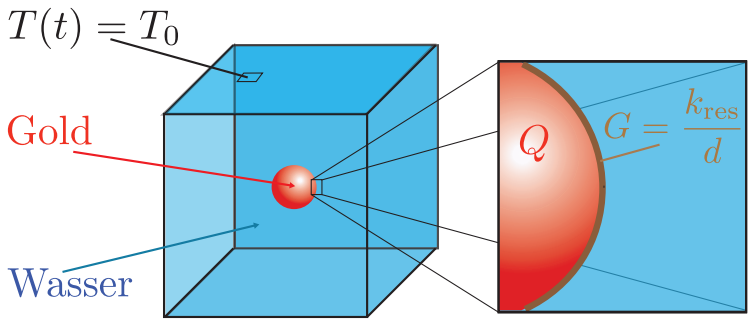


Abbildung 3.4: Skizze des in der FE-Rechnung verwendeten Modells. Eine Goldnanokugel im Zentrum eines kubischen Wasserbades erfährt die Heizleistung Q. Die Initialwerte der Temperatur werden in allen Elementen auf den Wert T_0 gesetzt. Die Temperatur an den Ränder des betrachteten Berechnungsgebietes wird für den gesamten Berechnungszeitraum auf diese Initialtemperatur fixiert. Im vergrößerten Bereich der Abbildung ist die Einbindung der Grenzflächenleitfähigkeit G skizziert. In der Sichtweise der verwendeten Software wird hierzu eine dünne, thermoresistive Schicht mit der Dicke d und der thermischen Leitfähigkeit k_{res} eingeführt.

allen Elementen auf einen Anfangswert T_0 gesetzt. Die Temperatur an den Gebietsrändern wird zusätzlich für den gesamten Berechnungszeitraum auf diesen Initialwert fixiert. Diese Randwerte ergeben sich aus dem analytisch ermittelten Temperaturprofil (vgl. Abb. 2.17(b)), bei dem für große Entfernungen zum Nanopartikel ein vernachlässigbarer Temperaturanstieg berechnet wurde[2].
Analog zur analytischen Beschreibung stellt die Nanokugel eine Wärmequelle mit der Wärmeleistung Q dar. Die Wärmeleistung verteilt sich hierbei homogen auf das Kugelvolumen V, so dass sich die Wärmeleistungsdichte innerhalb der Kugel zu:

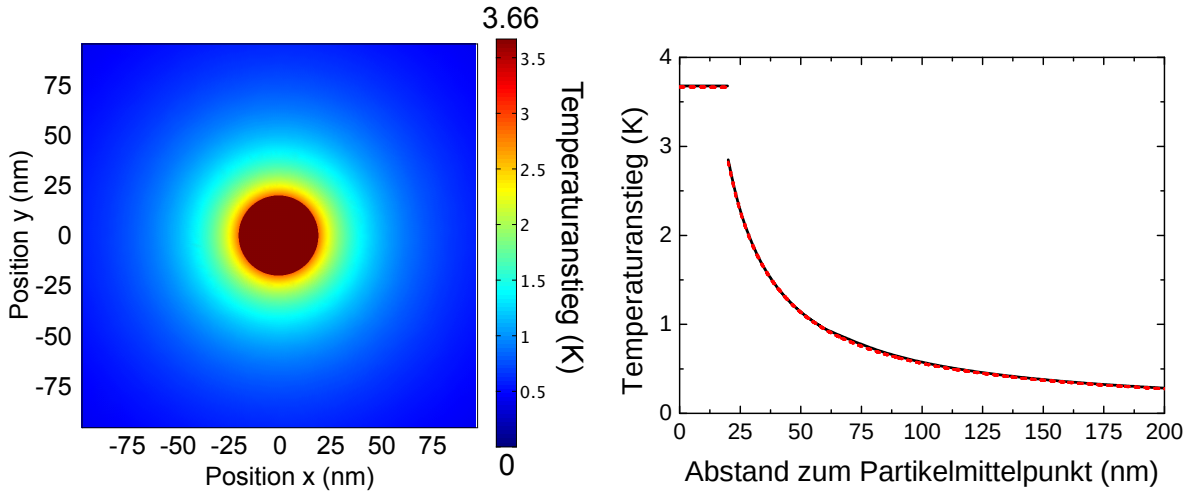
$$\rho_{\mathrm{W}} = \frac{Q}{V} = \frac{Q_{\mathrm{abs}}}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \text{konst.} \tag{3.10}$$

ergibt. In der analytischen Rechnung wurde eine endliche Grenzflächenleitfähigkeit an der Partikeloberfläche berücksichtigt. In der Konzeption der verwendeten FEM-Software[3]

[2]Die Fixierung der Temperatur an den Gebietsrändern birgt die Gefahr, dass diese als kühlende Elemente wirken und das Temperaturprofil im Zentrum des Berechnungsgebiets verfälschen. Eine solche Fehleinwirkung wird vermieden, indem die Ausmaße des gesamten Berechnungsgebiets ausreichend groß gewählt werden.

[3]Softwarepaket Comsol [136]

kann der Wärmeübergang an einer Grenzfläche durch eine *dünne thermoresistive Schicht* modelliert werden. Hierbei wird eine imaginäre dünne Schicht eines thermoresistiven Stoffes an der Grenzfläche zwischen Partikel und Umgebung angenommen. Die Eigenschaften dieser Schicht werden ausschließlich über deren Dicke d und deren thermische Leitfähigkeit k_{res} definiert. Hierbei stellt die Dicke lediglich eine thermodynamische Eigenschaft der Schicht dar, die den Wärmeübergang an einer Grenzfläche charakterisiert. Die Schicht besitzt in der Sichtweise der Software jedoch keine physikalische Ausdehnung. Die Grenzflächenleitfähigkeit wird als Quotient der Schichtparameter zu $G = k_{\mathrm{res}}/d$ eingestellt. Für die im Folgenden dargestellten Rechnungen wird der von Plech *et. al.* bestimmte Wert von $G = 105\,\mathrm{MWm^{-2}K^{-1}}$ gewählt[4] [32, 97].
In Abb. 3.5(a) ist ein mit der FE-Methode berechnetes Profil der Temperatur innerhalb eines laserbestrahlten Nanopartikels und in dessen Umgebung im stationären Gleichgewicht dargestellt. Der Temperaturanstieg wird für den Querschnitt durch den Nanopartikelmittelpunkt in eine Farbskaladarstellung angegeben. In Abb. 3.5(b) wird der radiale



(a) (b)

Abbildung 3.5: (a) Berechnetes Temperaturprofil eines laserbestrahlten Goldnanopartikels (Radius: 20 nm) in einem Wasserbad, dargestellt im Querschnitt durch den Mittelpunkt des Nanopartikels. Der Temperaturanstieg ist durch eine Farbskala aufgetragen. (b) Darstellung des radialen Temperaturprofils. Die gestrichelte rote Kurve zeigt die Ergebnisse der Finite-Elemente-Rechnung. Zum Vergleich ist das Ergebnis der analytischen Rechnung (vgl. Abschnitt 2.6.1) aufgetragen (schwarze Kurve).

Verlauf der Temperaturerhöhung gezeigt und mit dem analytisch berechneten Temperaturprofil verglichen. Die sehr gute Übereinstimmung belegt die erfolgreiche Modellierung des thermodynamischen Problems durch die Finite-Elemente-Rechnung. Insbesondere der übereinstimmende, unstetige Temperaturverlauf an der Partikeloberfläche bestätigt die

[4] Es zeigte sich, dass die explizite Wahl des Dividenden k_{res} und des Divisors d beliebig ist, sofern $G = k_{\mathrm{res}}/d$ erfüllt wird. Für die hier gezeigten Rechnungen wurde $k = 105\,\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$ und $d = 1\,\mu\mathrm{m}$ gewählt.

Richtigkeit der oben dargestellten Berücksichtigung der Grenzflächenleitfähigkeit durch die Einführung einer dünnen, thermoresistiven Schicht.

3.2.2 Ersatz des Kugelmodells durch ein würfelförmiges Modell

Aufbauend auf der erfolgreichen Berechnung des Temperaturprofils eines einzelnen laserbestrahlten Nanopartikels wird in Kapitel 5 die Finite-Elemente-Methode auf Nanopartikelsysteme angewendet. Bei der Modellierung und Diskretisierung der Partikelsysteme während der Vorbereitung einer Finite-Elemente-Rechnung ergab sich eine Beschränkung bezüglich der Anzahl der im System enthaltenen Nanopartikel. Diese Beschränkung begründet sich durch Konflikte, die bei der Konstruktion eines Berechnungsgebietes mit einer hohen Anzahl sphärischer Objekte auftreten [137]. Die Diskretisierung ist jedoch möglich, wenn auf die exakte Abbildung der sphärischen Form der Nanopartikel verzichtet wird und stattdessen kubische Objekte als Modelle für die Nanopartikel verwendet werden. Die Kantenlänge dieser „Nanowürfel“ wird so angepasst, dass das resultierende Temperaturprofil eines laserbestrahlten Würfels mit demjenigen einer laserbestrahlten Kugel möglichst gut übereinstimmt. Eine systematische Variation der Würfelabmessungen zeigt, dass sich eine gute Übereinstimmung erreichen lässt, wenn die Würfeloberfläche $O_{\square}$ der Kugeloberfläche $O_{\bigcirc}$ entspricht. Die Kantenlänge a eines Würfels ergibt sich aus:

$$O_{\square} = 6a^2 = O_{\bigcirc} = 4\pi R^2 \rightarrow a = \sqrt{\frac{2}{3}\pi}R. \tag{3.11}$$

Gleichzeitig wird eine Anpassung der Wärmeleistungsdichte des Nanowürfels zu $\rho_{\mathrm{W},\square} = Q_{\mathrm{abs},\square}/V_{\square}$ vorgenommen. Die absorbierte Leistung $Q_{\mathrm{abs},\square}$ eines Nanowürfels entspricht bei dieser Anpassung der Wärmeleistung $Q_{\mathrm{abs},\bigcirc}$ eines sphärischen Nanopartikels. Die Wärmeleistungsdichte des Nanowürfels ergibt sich mit Gln. (3.10) und (3.11) zu:

$$\rho_{\mathrm{W},\square} = \frac{Q_{\mathrm{abs},\bigcirc}}{a^3} = \frac{Q_{\mathrm{abs},\bigcirc}}{\frac{2}{3}\pi R^3 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}\pi}} = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \cdot \rho_{\mathrm{W},\bigcirc} \tag{3.12}$$

Die Indizes $\bigcirc$ und $\square$ kennzeichnen die jeweiligen Größen des sphärischen bzw. des kubischen Nanopartikels. Der Vergleich der Temperaturprofile ist in Abb. 3.6 für den Fall eines sphärischen Nanopartikels mit dem Radius 7,5 nm dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass sich innerhalb des Partikels und nahe der Partikeloberfläche geringe Abweichungen der resultierenden Temperaturprofile ergeben. Bei der photothermischen Einwirkung in Nanopartikelnetzwerken ist insbesondere die genaue Kenntnis über den Temperaturhub *zwischen* den Nanopartikeln, d. h. am Ort der thermosensitiven Linker-Moleküle, von Interesse. In diesem Bereich wird der Temperaturhub gut durch die Annäherung der sphärischen Partikelform durch einen Würfel wiedergegeben.

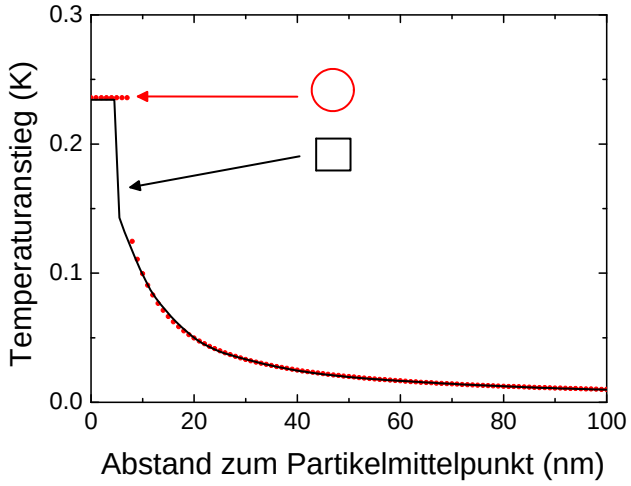


Abbildung 3.6: Vergleich der berechneten Temperaturprofile laserangeregter Nanopartikel: Das Temperaturprofil eines sphärischen Goldnanopartikels mit dem Radius 7,5 nm ist als rote gepunktete Kurve aufgetragen. Ein kubisches Nanopartikel, das mit der gleichen Heizleistung erwärmt wird, zeigt ein ähnliches Temperaturprofil (schwarze Kurve). Die Kantenlänge a des Würfels wird so gewählt, dass die Würfeloberfläche der Kugeloberfläche des sphärischen Nanopartikels entspricht. Mit Gleichung (3.11) ergibt sich: $a = 10{,}85\,\mathrm{nm}$.

4 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden experimentelle Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet werden. Bei einem Großteil der eingesetzten Verfahren handelt es sich um spektroskopische Methoden, die zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Nanopartikeln dienen und Rückschlüsse auf Größe, Form und Partikelkonzentration zulassen sowie auf Wechselwirkungen der Partikel mit ihrer Umgebung hinweisen.
Man unterscheidet sog. *Ensemblemessungen* von Einzelpartikelmessungen. Bei Ensemblemessungen wird das optische Signal einer Vielzahl von Nanopartikeln gleichzeitig ermittelt. Der Vorteil der Ensemblemessung liegt i. Allg. in einer einfachen Probenpräparation und einer möglichen experimentellen Anwendung. Bei Einzelpartikelmessungen wird das Signal eines einzelnen Partikels vermessen. Hierdurch lassen sich die spektralen Eigenschaften von Nanopartikeln frei von spektralen Beiträgen, die sich aus der Größen- und Formverteilung in einem Nanopartikelensemble ergeben, bestimmen. Im Vergleich zu Ensemblemessungen sind Einzelpartikeluntersuchungen zeitaufwendiger; sie erfordern den Einsatz eines optischen Mikroskops, um einzelne Partikel zu beobachten und gezielt im Messbereich zu positionieren. Zudem werden zur Aufnahme des Lichtsignals einzelner Nanopartikel sensitive Detektoren benötigt.
In Abschnitt 4.1 wird zunächst eine Ensemblemessung beschrieben, mit der die Extinktion einer Nanopartikelsuspension bestimmt werden kann. Im Weiteren wird ein Aufbau vorgestellt, mit dem die Temperatur einer Nanopartikelsuspension während einer Ensemblemessung eingestellt werden kann. Dieser Aufbau ermöglicht es, die Farbänderungen temperatursensitiver Partikelsuspensionen (z. B. die in Abschnitt 2.5.2 vorgestellten Nanopartikelnetzwerke) spektroskopisch zu verfolgen.
Für die Vermessung der optischen Eigenschaften einzelner Nanopartikel wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Mikrospektroskopiemessplatz errichtet, der es gestattet, das Streulichtsignal einzelner Nanopartikel zu erfassen (s. Abschnitt 4.2). Dieser Aufbau wurde mit Strahlführungsoptiken erweitert, um Laserlicht aus unterschiedlichen Laserquellen in den Mikroskoptubus zu lenken und in der Probenebene des Mikroskops zu fokussieren. Diese Funktion wird zur Errichtung einer optischen Pinzette (vgl. Abschnitt 2.7) und zur Erzeugung von oberflächenverstärkten Raman-Signalen (vgl. Abschnitt 2.8) genutzt[1].
In Abschnitt 4.3 werden Messaufbauten zur Untersuchung von Nanopartikeln als Aktuatoren photothermisch gesteuerter chemischer Reaktionen behandelt. Eine Erweiterung des Messaufbaus zur Ensemblespektroskopie ermöglicht die Bestrahlung einer Probenküvette mit einem fokussierten Laserstrahl. Mit Hilfe einer interferometrischen Methode kann in

[1]Die Laserbeleuchtung wurde zudem in einem weiteren Projekt der Arbeitsgruppe bei der Fluoreszenzanregung seltener Erdionen auf mikroskopischer Skala eingesetzt [138, 139].

einem weiterem Messaufbau die photothermisch erreichte Temperaturerhöhung in dem vom Laserstrahl getroffenen Suspensionsvolumen bestimmt werden.

4.1 Ensemblespektroskopische Verfahren

4.1.1 Optische Charakterisierung von Partikelensemblen in wässriger Suspension

Nanopartikel in wässriger Suspension sedimentieren nicht oder nur sehr langsam. Für den Zeitraum einer experimentellen Bestimmung der spektralen Charakteristik kann eine solche Nanopartikelsuspension als optisch und räumlich homogen angenommen werden. Bei einer geringen Partikelkonzentration können zudem Vielfachstreuung des Lichts an mehreren Partikeln und Abschattungseffekte der Partikel untereinander vernachlässigt werden. Die Abschwächung der Lichtintensität $I(x)$ eines Lichtstrahls nach Propagation einer Wegstrecke x in einer Nanopartikelsuspension, in der N Nanopartikel pro Volumeneinheit V homogen verteilt sind, ergibt sich zu:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\frac{I(x)}{V}\sum_{i=1}^{N} C_{\mathrm{ext,i}}. \tag{4.1}$$

Die Extinktionsquerschnitte $C_{\mathrm{ext,i}}$ der betrachteten Partikel sind i. Allg. unterschiedlich und ergeben sich aus der jeweiligen Form und Größe eines jeden Partikels (vgl. Abschnitt 2.4.4). Unter der Annahme, dass die Suspension aus einem monodispersen Partikelensemble besteht, kann ein einheitlicher Extinktionsquerschnitt angenommen werden. Gleichung (4.1) vereinfacht sich unter dieser Annahme zu:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -c \cdot I(x) \cdot C_{\mathrm{ext}}. \tag{4.2}$$

Hierbei ist $c = N/V$ die Partikelanzahldichte. Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$I(x) = I_0 \exp(-c \cdot C_{\mathrm{ext}} \cdot x). \tag{4.3}$$

Als Messgröße wird häufig die *Extinktion* E angegeben:

$$E = -\log\left(\frac{I(x)}{I_0}\right) = \log(e) \cdot c \cdot C_{\mathrm{ext}} \cdot x. \tag{4.4}$$

Die Extinktion ist somit ein direktes Maß für den Extinktionsquerschnitt der in der Suspension vorliegenden Partikel. In vielen Fachpublikationen wird statt des Begriffs der Extinktion der Begriff *Absorbanz* (A) (engl.: absorbance, statt: extinction) zur Beschreibung der Lichtintensitätsabnahme in einer Nanopartikelsuspension gebraucht (z. B. Ref. [24]). Beide Begriffe werden in dieser Arbeit synonym verwendet.
Der Begriff der Absorbanz kann dazu verleiten, den Beitrag der Lichtstreuung bei der Intensitätsabnahme eines Lichtstrahls zu vernachlässigen. Eine derartige Vernachlässigung ist jedoch nur für solche Proben gerechtfertigt, bei denen Lichtsstreubeiträge

wesentlich kleiner sind als Lichtabsorptionsbeiträge. Bei metallischen Nanopartikeln gilt eine derartige Näherung bei der spektroskopischen Vermessung kleiner Nanopartikel mit Radien $R \lesssim 20\,\mathrm{nm}$. Die Extinktion kann in diesem Fall als leicht zugängliche Messgröße zur Berechnung der Leistung, die von einer durchstrahlten Partikelsuspension aus dem Lichtstrahl aufgenommen wird, herangezogen werden. Die Extinktion einer

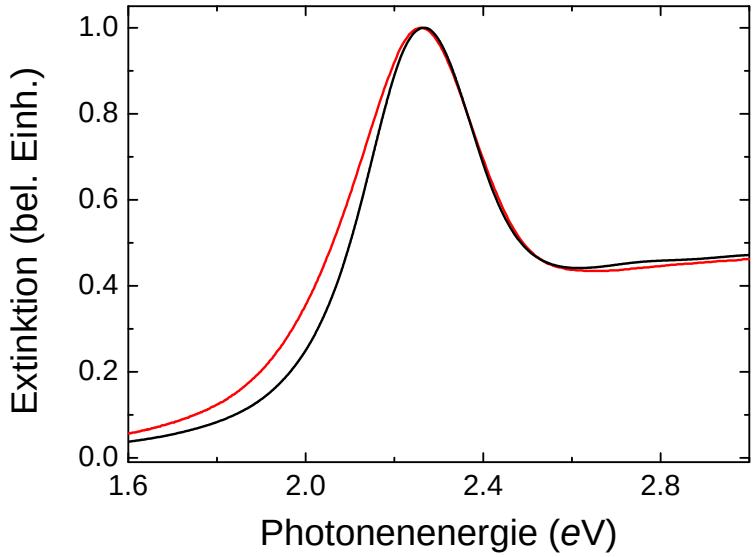


Abbildung 4.1: Vergleich eines experimentell ermittelten Extinktionsspektrums einer Suspension polydisperser sphärischer Goldnanopartikel (Radius $R = 39 \pm 3{,}1\,\mathrm{nm}$, rote Kurve) mit einem berechneten Extinktionsspektrum einer monodispersen Goldpartikelsuspension (Radius $R = 39\,\mathrm{nm}$, schwarze Kurve)

Suspension von Nanopartikeln wird von der Größen- und Formverteilung der enthaltenen Nanopartikel beeinflusst. Als Beispiel ist in Abb. 4.1 die experimentell gemessene Extinktion einer kommerziell erhältlichen Suspension sphärischer Goldnanopartikel gezeigt[2]. Die Verteilung der Nanopartikelradien ist vom Hersteller mit $R = 39 \pm 3{,}1\,\mathrm{nm}$ angegeben. Der Vergleich mit einem berechneten Spektrum für eine Partikelprobe ohne Größenverteilung zeigt, dass die spektrale Lage der Plasmonenresonanz beider Spektren gut übereinstimmt. Die experimentell ermittelte spektrale Position der Plasmonenresonanz einer Ensemblemessung wird daher im Folgenden als Charakteristikum einer Partikelsuspension verwendet. Die Linienbreite des inhomogenen Partikelensembles ist dagegen deutlich größer als bei einer Partikelprobe ohne Größenverteilung. Dieser Effekt wird *inhomogene Verbreiterung* genannt [22].

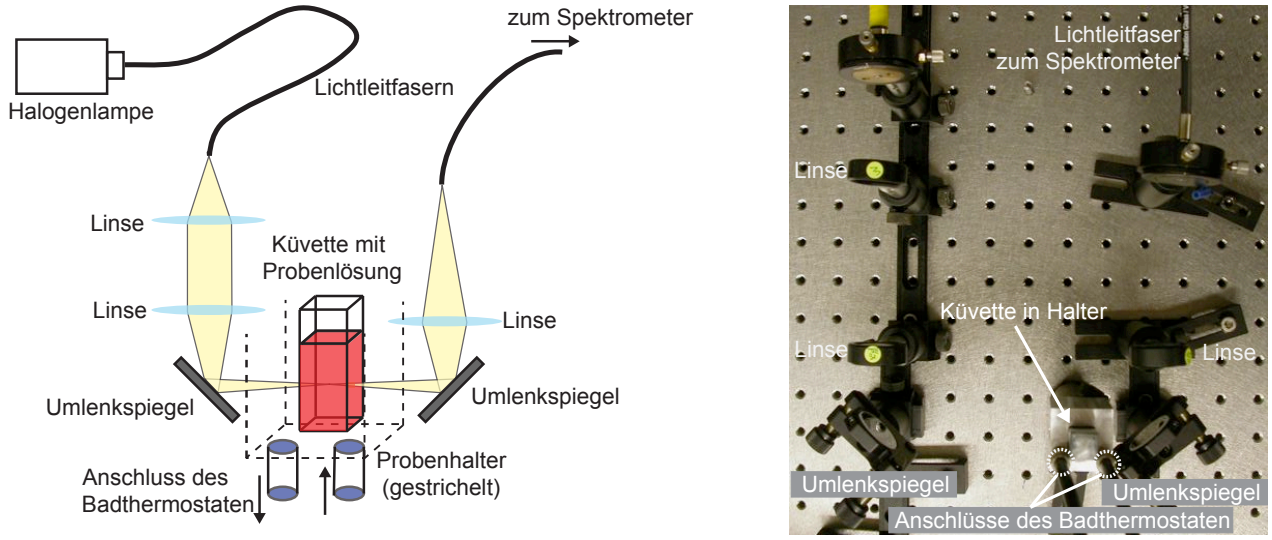


Abbildung 4.2: Skizze und Fotografie des Messaufbaus zur temperaturabhängigen Extinktionsmessung einer Nanopartikelsuspension

4.1.2 Extinktionsspektroskopie

Zur Vermessung der Extinktion einer Nanopartikelsuspension wird ein Weißlichtstrahl einer Halogenlampe durch Spiegel senkrecht auf eine Probenküvette gelenkt. Das transmittierte Licht wird mit einer Lichtleitfaser in ein Gitterspektrometer[3] überführt (Abb. 4.2). Der Küvettenhalter ist an einen Badthermostaten angeschlossen, mit dem die Temperatur der Nanopartikelsuspension eingestellt werden kann. Zur Temperaturüberwachung wird ein Thermofühler[4] eingesetzt und in der Probensuspension positioniert.
Der dargestellte Messaufbau kann zur Bestimmung der Schmelztemperatur von DNA-Nanopartikelnetzwerken (s. Abschnitt 2.5.2) genutzt werden. Hierzu wird fortlaufend die Extinktion einer Suspension von Nanopartikelnetzwerken vermessen, während gleichzeitig die Temperatur der Probenküvette kontinuierlich mit einer Rate von 0,5 °C/min. erhöht wird. Erreicht die Küvettentemperatur den Schmelzpunkt der Nanopartikelnetzwerke, wird eine Blauverschiebung des Extinktionsmaximums beobachtet (vgl. Abb. 2.15 und Ref. [13, 89–92]). In Abb. 4.3 ist die spektrale Position des Extinktionsmaximums gegen die Temperatur der Probensuspension aufgetragen. Die Schmelztemperatur ergibt sich durch die Anpassung einer sigmoidalen Funktion. In der gezeigten Messung beträgt die

[2]Typ: BioCell, kolloidales Gold (40 nm), im Vertrieb der Fa. Plano GmbH, Wetzlar

[3]Es wurden unterschiedliche Gitterspektrometer verwendet:

1. Fa. L.O.T.-Oriel, Typ: MSI 260i
2. Fa. L.O.T.-Oriel, Typ: Shamrock 330

In beiden Fällen wurde eine peltiergekühlte CCD-Kamera (Fa. Andor Inc., Typ: IDus, 1024×256 Pixel) an das Spektrometer angeschlossen und zur Signaldetektion verwendet.

[4]Ni-Cr-Ni Thermofühler angeschlossen an ein Digitalthermometer, Typ P410, Fa. Carl Roth

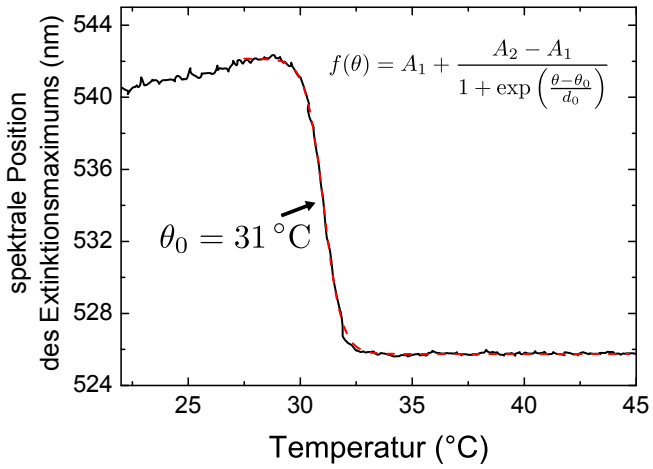


Abbildung 4.3: Schmelzkurve einer Suspension von DNA-Nanopartikel-Netzwerken zur Bestimmung der DNA-Schmelztemperatur. Die spektrale Position des Extinktionsmaximums wird gegen die Temperatur (θ) aufgetragen (schwarze Kurve) und mit einer sigmoidalen Funktion $f(\theta)$ (s. Einfügung) angepasst (rote Kurve). Die Schmelztemperatur θ_0 ergibt sich durch den Wendepunkt der Anpassung.

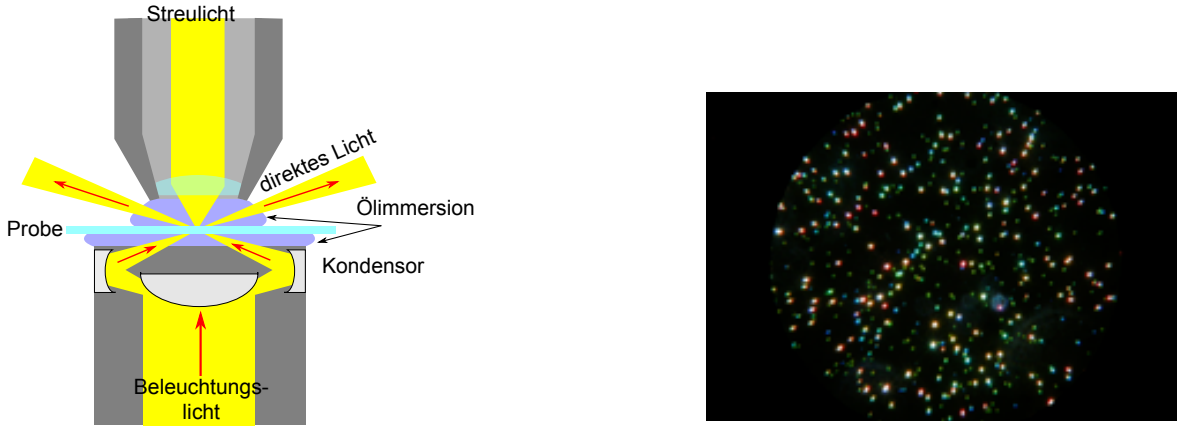
Schmelztemperatur $\theta_0 = 31{,}0\,^\circ$ C. In Abschnitt 4.3 wird ein erweiterter Aufbau präsentiert, der für photothermische Messungen eingesetzt werden kann.

4.2 Optische Charakterisierung einzelner Nanopartikel

Die spektroskopische Vermessung einzelner Nanopartikel liefert wesentlich genauere Aussagen über die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel als Ensemblemethoden. Ein wesentlicher Vorzug der Einzelpartikelspektroskopie gegenüber Ensemblemethoden besteht in der Möglichkeit, die spektrale Linienbreite von Plasmonresonanzen präzise zu bestimmen. Bei Ensemblemessungen ist die gemessenen Linienbreite durch die Mittelung des optischen Signals über die Beiträge von Partikeln unterschiedlicher Größe verbreitert. In aktuellen Veröffentlichungen werden daher Einzelpartikelmethoden verwendet, um die Zusammenhänge zwischen Partikelgeometrie und der spektralen Breite der Plasmonresonanz zu erforschen (vgl. Abschnitt 2.4.4 und Ref. [22, 33]). Die Einzelpartikelspektroskopie bietet weitere Optionen, die mit Ensemblemethoden nicht möglich sind. Beispielsweise können bei der Vermessung nicht-sphärischer Partikel durch eine geschickte Wahl der Einstrahlrichtung und der Polarisationsebene des Beleuchtungslichts gezielt Plasmonschwingungen entlang ausgezeichneter Achsen der Partikelgeometrie selektiv, d. h. ohne die gleichzeitige Anregung von Plasmonschwingungen entlang weiterer Achsen des Partikels, angeregt werden. In einem Partikelensemble sind die Partikelorientierungen bezüglich des Beleuchtungslichts statistisch verteilt. Eine selektive Plasmonanregung entlang einer bestimmten Partikelachse ist daher nicht möglich. Die Entwicklung von Einzelpartikelme-

thoden wird weiterhin durch Anwendungen von Edelmetallnanopartikeln motiviert, bei denen man sich die geringe Größe der Partikel zu Nutze macht, um Proben oder Vorgänge auf mikroskopischer Skala ortsaufgelöst zu beobachten und zu kontrollieren [8, 38, 140].
Die optische Vermessung einzelner Nanopartikel wird in der Regel mit einem Lichtmikroskop durchgeführt. Die untersuchten Nanopartikel besitzen i. Allg. Abmessungen, die unterhalb des Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops liegen. Die mikroskopierten Nanopartikel werden daher nicht scharf abgebildet, sondern erscheinen im Gesichtsfeld des Mikroskops als beugungsverschmierte Lichtscheibchen. Anhand der direkten Beobachtung dieser Beugungsscheibchen kann daher keine Aussage über die Partikelgeometrie getroffen werden. Mittels einer Spektroskopie des Streulichts einzelner Nanopartikel und dem nachfolgendem Vergleich mit theoretischen Vorhersagen gelingt jedoch eine gute Abschätzung der Form und Größe der untersuchten Partikel [17].
Zur Beobachtung und Spektroskopie einzelner Nanopartikel wird ein optisches Mikroskop im Dunkelfeldmodus betrieben. Im nachfolgenden Abschnitt 4.2.1 wird diese Betriebsart erklärt und der verwendete Messplatz präsentiert. Im Anschluss wird die kombinierte Anwendung des Mikrospektroskopiemessplatzes mit einer optischen Pinzette beschrieben. Abschließend wird auf weitere Funktionen des Messplatzes eingegangen.

4.2.1 Dunkelfeldmikrospektroskopie



(a) (b)

Abbildung 4.4: (a) Skizze des Strahlengangs in der Dunkelfeldmikroskopie (Abbildung entnommen aus Ref. [46]) (b) Dunkelfeldmikroskopieaufnahme von Silber- und Goldnanopartikeln unterschiedlicher Formen und Größen. Das Streulicht der Nanopartikel erscheint im Gesichtsfeld als hell leuchtende Lichtpunkte unterschiedlicher Farbe.

In konventionellen Mikroskopieanordnungen wird eine Probe von einer Lichtquelle senkrecht zur Probenebene beleuchtet und das durch die Probe transmittierte Licht vom Objektiv eingesammelt. Diese sog. *Hellfeldanordnung* ist für die Mikroskopie einzelner Edelmetallnanopartikel ungeeignet, da das Beleuchtungslicht das im Vergleich schwache Lichtstreusignal einzelner Nanopartikel überdeckt. Stattdessen hat sich die sog. *Dunkel-*

feldanordnung bewährt [5, 17, 33, 67, 69, 141]. Hierbei wird das Beleuchtungslicht durch die Strahlführung innerhalb eines speziellen Mikroskopkondensors schräg auf die Probe eingestrahlt, so dass das Beleuchtungslicht nicht direkt in das Objektiv eintreten kann (Abb. 4.4(a)). Ausschließlich das von der Probe in Richtung des Objektivs gestreute Licht wird vom Mikroskopobjektiv eingesammelt und tritt in den Beobachtungsstrahlengang des Mikroskops ein. Das Streulicht einzelner Edelmetallnanopartikel erscheint im Gesichtsfeld eines Dunkelfeldmikroskops als hell leuchtende, beugungsverbreiterte Lichtscheibchen auf dunklem Hintergrund (Abb. 4.4(b)).

4.2.1.1 Messaufbau zur Dunkelfeldmikrospektroskopie

Zur Dunkelfeldmikroskopie wird ein Universalforschungsmikroskop[5] verwendet, das mit einem Ölimmersionsdunkelfeldkondensor[6] sowie einem hochvergrößernden Ölimmersionsobjektiv[7] ausgestattet ist. Die Einbettung der Probe in einem Immersionsöl erhöht das Auflösungsvermögen des Mikroskops und reduziert unerwünschte Lichtstreuung an der Oberfläche des Glassubstrats. Das Streulicht einzelner Nanopartikel wird sowohl auf die Mikroskopokulare gelenkt als auch zu einem Gitterspektrometer, das in den Messaufbau integriert ist. Mit einer CCD-Kamera[8] kann das im Gitterspektrometer dispergierte Licht spektral vermessen werden. Zur Aufnahme von Fotografien und Videos verfügt der Mikroskopmessplatz über eine digitale Videokamera. Der Messaufbau ist in Abb. 4.5 skizziert. In Abschnitt 4.2.2 wird eine Fotografie des Messaufbaus (Abb. 4.7) nach dessen Erweiterung durch eine optische Pinzette gezeigt.

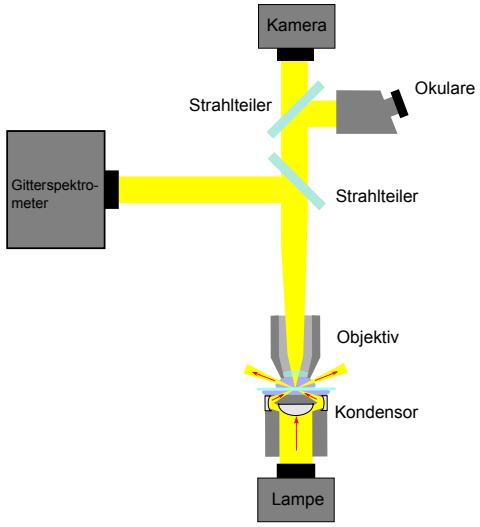


Abbildung 4.5: Skizze des Dunkelfeldmikrospektroskopiemessplatzes

4.2.1.2 Mikrospektroskopie im bildgebenden Modus

Die Spektroskopie des Streulichts einzelner Nanopartikel erfolgt im sog. *bildgebenden Modus*. Hierbei wird der mikroskopierte Probenbereich mit einem Strahlteilerwürfel und einer Fokussieroptik direkt auf den Eingangsspalt des Gitterspektrometers abgebildet. Diese optische Abbildung gewährleistet, dass die Ortsinformation der Abbildungsebene erhalten

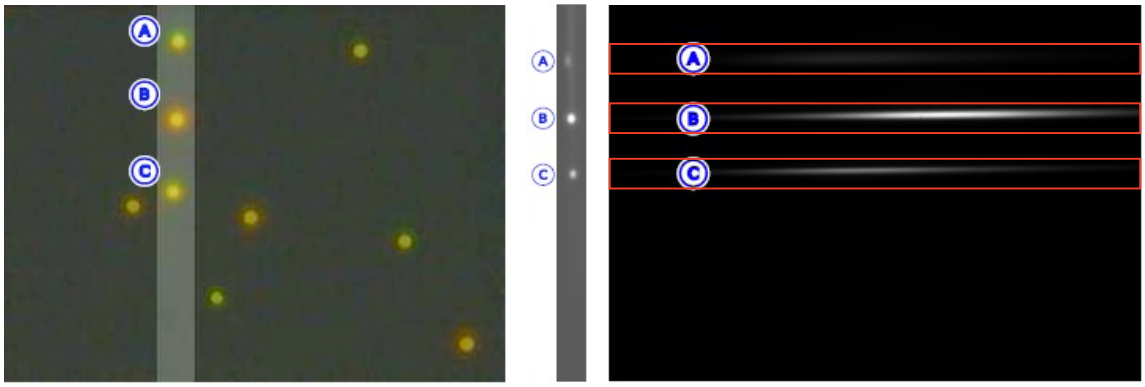
[5] Typ: BX 51, Fa. Olympus

[6] Typ:U-DCW, Fa. Olympus, numerische Apertur: NA=1.2–1.4

[7] Typ: UPLFLNOI 2, Fa. Olympus, 100 x, numerische Apertur (mit Irisblende einstellbar) NA=0.6–1.3

[8] s. Fußnote 3 auf Seite 54

bleibt. Die interne Lichtführung des verwendeten Gitterspektrometers ist derart konzipiert, dass die Ebene des Eingangsspalts scharf auf die Detektionsebene der CCD-Kamera abgebildet wird. Wird das optische Dispersionsgitter des Spektrometers in eine Stellung gebracht, in der es das einfallende Licht lediglich reflektiert, jedoch nicht dispergiert, kann der mikroskopierte Probenbereich mit der CCD-Kamera des Gitterspektrometers aufgenommen werden.
Bei den untersuchten Proben liegen einzelne Nanopartikel in zufälliger Anordnung auf



(a) (b) (c)

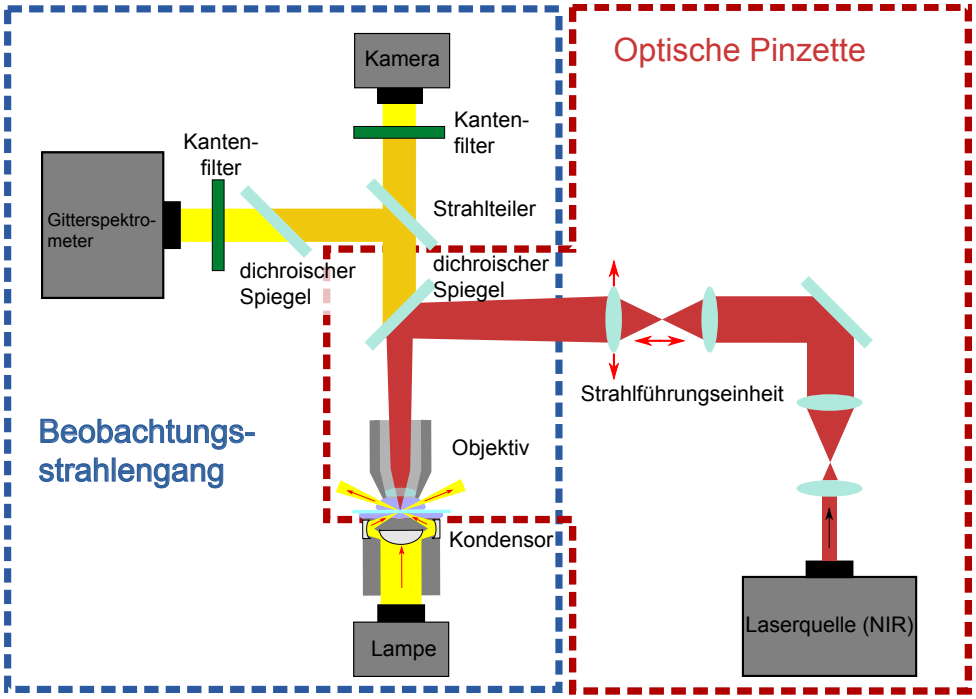
Abbildung 4.6: (a) Fotografie der Probenebene. Die drei Streulichtpunkte, die vertikal untereinander liegen, sind hervorgehoben. (b) Abbildung der markierten drei Streulichtpunkte auf der CCD-Kamera, die am Gitterspektrometer angeschlossen ist. (c) Die Streulichtpunkte sind entlang der horizontalen Achse des Bildes dispergiert. In einer Nachbearbeitung kann aus einer separaten Betrachtung der rot markierten Bereiche das Streulichtspektrum einzelner Partikel gewonnen werden. Abbildungen entnommen aus Ref. [112]

einem Probensubstrat vor. Zur Spektroskopie wird zunächst ein geeigneter Probenbereich ausgemacht und im Anschluss derart positioniert, dass mehrere Partikel in vertikaler Anordnung in den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet werden (vgl. Abb. 4.6(a) und (b)). Das optische Gitter wird nun in den dispergierenden Modus umgestellt. Das dispergierte Streulicht der angeordneten Nanopartikel wird entsprechend ihrer Lage auf unterschiedliche Bereiche entlang der vertikalen Achse der CCD-Kamera abgebildet (Abb. 4.6(c)). Eine separate Auswertung der einzelnen Bereiche liefert im Anschluss an die Messung die Streulichtspektren der einzelnen Partikel (s. Anhang B.1). Der bildgebende Modus erlaubt somit die gleichzeitige Aufnahme von Streulichtspektren mehrerer einzelner Nanopartikel und führt daher zu einer verkürzten Messzeit bei der Bestimmung einer großen Anzahl von Partikelspektren.

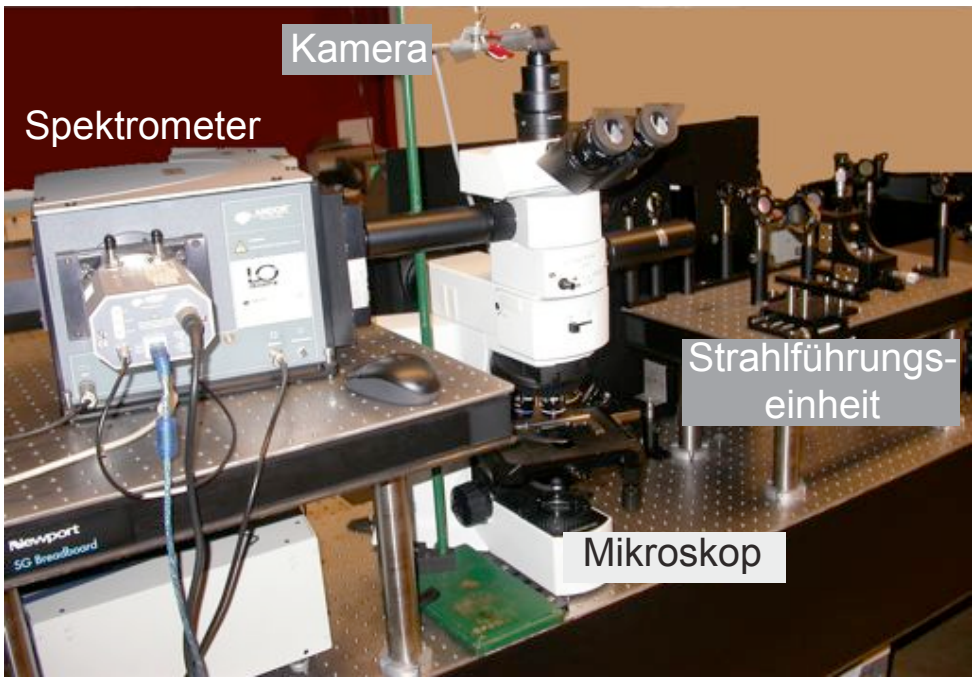
4.2.2 Optische Pinzette: Präzise Fixierung und Positionierung einzelner Nanopartikel

4.2.2.1 Messaufbau

Die Erweiterung des Mikrospektroskopiemessplatzes durch eine optische Pinzette wurde so konzipiert, dass die bestehende Funktionalität zur Einzelpartikelspektroskopie in der Dunkelfeldanordnung beibehalten werden kann. Mit Hilfe der optischen Pinzette werden einzelne Goldnanopartikel eingefangen, die daraufhin in der Dunkelfeldanordnung beobachtet und spektroskopisch vermessen werden können. In Abb. 4.7 sind eine Skizze und eine Fotografie des Messaufbaus gezeigt. Ein Laserstrahl wird mit Hilfe eines dichroischen Spiegels in den Mikroskoptubus überführt und trifft senkrecht auf die Rückseite des Mikroskopobjektivs. Der Laserstrahl wird durch das Objektiv hoch fokussiert, wobei die Brennweite des Objektivs etwa 0,1 mm beträgt. Mit einer Strahlführungseinheit außerhalb des Mikroskops kann die Lage des Laserfokus sowohl senkrecht zur Probenebene als auch in der Probenebene eingestellt werden [46]. Zur mikroskopischen Beobachtung von Nanopartikeln, die von der optischen Pinzette eingefangen werden, wird mit der Strahlführungseinheit der Laserfokus an die Gegenstandsebene des Mikroskopstrahlengangs angepasst. Des Weiteren dient die Strahlführungseinheit zur Positionierung eines eingefangenen Partikels innerhalb der Probenebene.
Das optische Einfangen von Edelmetallnanopartikeln erfordert eine Laserquelle im (nah-) infraroten Spektralbereich (vgl. Abschnitt 2.7.2). In dieser Arbeit stand ein Titan-Saphir-Laser[9] mit einer einstellbaren Wellenlänge zwischen 700 nm und 900 nm zur Verfügung. Für den Gebrauch in der Laserpinzette wird Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 880 nm im Dauerstrichmodus eingesetzt. Zur Detektion des Streulichts eines eingefangenen Nanopartikels werden die Videokamera und die an ein Gitterspektrometer angeschlossene CCD-Kamera verwendet, die auch bei der konventionellen Dunkelfeldmikroskopie eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 4.2.1). Um zu verhindern, dass vom Partikel elastisch gestreutes infrarotes Laserlicht die Beobachtung und die spektroskopische Vermessung der Probenebene mit der CCD-Kamera stört, wird ein zusätzliches Filter vor den Eingangsspalt des Spektrometers eingesetzt, das das Laserlicht herausfiltert.
Die exakte Führung des Laserstrahls hat einen wesentlichen Einfluss auf die Einfangstärke der optischen Pinzette. Zur Justage der Laserstrahlführung wird die Einfangstärke anhand einer gängigen Methode überprüft, indem die Brown'schen Bewegungen eines eingefangenen Partikels aufgenommen werden [142, 143]. Diese Zitterbewegung eines gefangenen Partikels überträgt sich auf die Position des vom Partikel gestreuten Laserlichts. Mittels einer Vierquadrantendiode, die optional in den Messaufbau eingefügt werden kann, werden diese Positionsschwankungen aufgenommen. Eine Auswertung des zeitlichen Verlaufs dieser Schwankungen liefert schließlich die Stärke der optischen Pinzette. Eine ausführliche Darstellung dieser Analysemethode findet sich in Ref. [46].

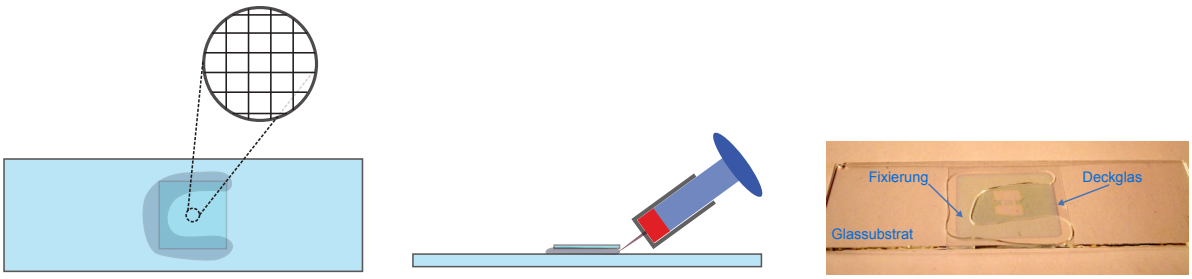


(a)



(b)

Abbildung 4.7: (a) Skizze der optischen Pinzette (Abbildung entnommen aus Ref. [46]) (b) Fotografie des Messaufbaus



(a) (b) (c)

Abbildung 4.8: Probensystem zum Einsatz in der optischen Pinzette (a) Skizze: Aufsicht des Probensystems. Die Strukturierung des Deckglases mit einem Gitternetz ist skizziert. (b) Skizze: Seitenansicht des Probensystems. Die Befüllung des Probensystems mit einer Probensuspension mit Hilfe einer Kanüle ist angedeutet. (c) Fotografie eines Probensystems mit Kennzeichnung der wesentlichen Komponenten. Abbildung (c) entnommen aus Ref. [46]

4.2.2.2 Probenträger

Nanopartikelproben werden in suspendierter Form in der optischen Pinzette untersucht. Hierbei werden spezielle Anforderungen an den Probenträger gestellt: Um eine Anpassung der Dunkelfeldstrahlführung mit der Fokuslage des Lasers zu gewährleisten, darf die Dicke des gesamten Probenträgers nur wenige Millimeter betragen. Zum Schutz des Mikroskopobjektivs wird ein transparentes Deckglas eingesetzt, das die Probensuspension vom Mikroskopobjektiv trennt. Um den Laserfokus trotz des geringen Arbeitsabstands von ca. 0,1 mm des hochfokussierenden Objektivs innerhalb des Flüssigkeitsfilms zu positionieren, ist die Verwendung eines dünnen Deckglases notwendig. Abbildung 4.8 zeigt Skizzen sowie eine Fotografie der hergestellten Probenträger. Ein Deckglas wird mit Silikonkleber an einem handelsüblichen Mikroskopglasträger fixiert, wobei eine Tasche gebildet wird, in die die Partikelsuspension eingefüllt wird. Zur gezielten Ablagerung können die verwendeten Deckgläser vor ihrem Einbau in den Probenträger mit einer mikroskopischen Gitterstruktur versehen werden [46, 144]. Diese Gitterstruktur dient zur Positionsmarkierung der abgelagerten Partikel, so dass diese in unterschiedlichen Messdurchläufen wiederholt im Mikroskop angesteuert und spektroskopisch vermessen werden können (vgl. Kapitel 6).

4.2.3 Vermessung von Raman-Streulichtsignalen

4.2.3.1 Messaufbau

Zur Anregung von Raman-Signalen wird ein Festkörperlaser[10] mit einer Wellenlänge von 532 nm in den Mikroskopmessplatz eingekoppelt. Für die Positionierung des Laserfokus in der Probenebene werden dieselben Optiken verwendet, die auch bei dem Messaufbau der optischen Pinzette (Abschnitt 4.2.2) zum Einsatz kommen. Zusätzlich werden

[9] Fa. Coherent, Typ: MIRA-900-F

[10] Typ: VERDI-6W, Fa. Coherent

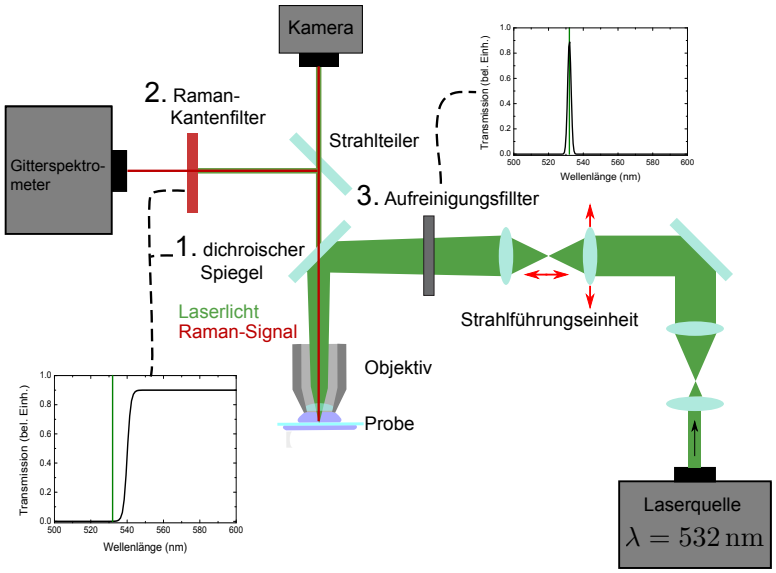


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Spektroskopie von Raman-Signalen. Die Eigenschaften der speziellen Optiken sind durch Transmissionscharakteristiken wiedergegeben. Der dichroische Raman-Spiegel (1) und der Raman-Kantenfilter (2) besitzen eine vergleichbare Transmissioncharakteristik.

drei speziell angepasste optische Komponenten in den Laserstrahlengang eingefügt (vgl. Abb. 4.9):

1. Spezieller dichroischer Spiegel zur Raman-Spektroskopie[11]: Die Transmissionscharakteristik des Spiegels ist derart angepasst, dass einerseits das einfallende Laserlicht auf die Probenoberfläche reflektiert wird und andererseits das rückwärts gestreute spektral rotverschobene Raman-Streulicht transmittiert wird und in den Detektionsstrahlengang eintreten kann. Ein scharfer Anstieg in der Transmissionscharakteristik des dichroischen Spiegels ermöglicht hierbei die Detektion von Raman-Signalen, die mindestens eine Raman-Verschiebung von $340\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufweisen .

2. Spezielles Raman-Kantenfilter[12]: Bei der Verwendung hochintensiven Laserlichts wird zusätzlich zum dichroischen Spiegel (1) dieses Filter vor dem Eingangsspalt des Gitterspektrometers positioniert, um das elastisch gestreute Rayleigh-Streulicht ($\lambda = 532\,\mathrm{nm}$) vollständig aus dem Signalstrahlengang zu filtern. Das Filter besitzt die gleiche spektrale Charakteristik wie der eingesetzte dichroische Spiegel.

3. Laserlinienfilter[13]: Dieses Filter ist lediglich in einem schmalen spektralen Bereich um die Laserwellenlänge transparent. Es stellt somit sicher, dass ausschließlich La-

[11] Typ: „Razor-Edge“ Strahlenteiler 532 RS, Fa. AHF Analysetechnik AG

[12] Typ: Raman-Sperrfilter RS 532 LP, Fa. AHF Analysetechnik AG

[13] Typ: HC-Laser clean-up MaxLine 532/2, Fa. AHF Analysetechnik AG

serlicht der gewünschten Wellenlänge in den Messaufbau gelangt. Das Filter dient im Wesentlichen zur Abblendung von Fluoreszenzlicht, das die Laserstrahlung in den Komponenten (Linsen, Spiegel, etc.) der Strahlführung vor Eintritt in den Mikroskoptubus erzeugt. Es wird somit vermieden, dass die spektrale Signatur dieses Fluoreszenzlichts detektiert wird und beugt einer Verwechslung mit Raman-Signalen vor.

Während einer spektroskopischen Vermessung von Raman-Streusignalen wird das Beleuchtungslicht des Mikroskops ausgeschaltet. Es wird lediglich zur Positionierung der Probe eingesetzt.

4.2.3.2 Herstellung der Probensysteme

Es werden zwei unterschiedliche Probentypen erzeugt, von denen bekannt ist, dass sie zur Erzeugung eines oberflächenverstärkenden Raman-Effektes (SERS) eingesetzt werden können [145]. An beiden Systemen soll eine Tauglichkeit des konzipierten SERS-Messplatzes durch die Detektion von verstärkten Raman-Signalen demonstriert werden. Die verstärkende Wirkung beider Probentypen beruht im Wesentlichen auf der in Abschnitt 2.8 diskutierten Erhöhung eines elektrischen Feldes an der Oberfläche spitzer metallischer Nanostrukturen [146, 147]. Die beiden untersuchten Probensysteme unterscheiden sich in dem Ansatz, der zur Herstellung dieser spitzen Nanostrukturen verfolgt wird: Während beim ersten Probentyp die Oberflächentopographie einer durchgängige Metallschicht durch eine Unterlage aus Polystyrenkugeln derart modifiziert wird, dass spitze Erhebungen der Metallschicht auftreten, werden bei der zweiten Probe pyramidenförmige Nanopartikel mit spitz zulaufenden Konturen erstellt.
Zur Herstellung des ersten Probentyps wird zunächst eine wässrige Suspension von

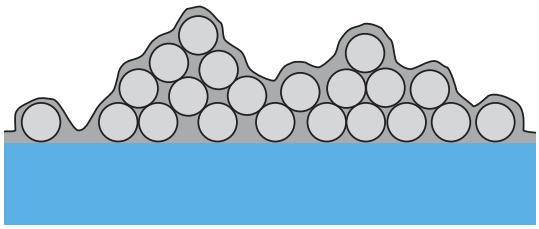


Abbildung 4.10: Illustration einer Probe für die Beobachtung des SERS-Effekts: Eine Silberschicht wird auf ungeordnete Strukturen aus Polystyren-Nanokugeln aufgebracht.

Polystyren-Nanopartikeln auf einen gesäuberten Mikroskopglasträger aufgebracht und getrocknet. Üblicherweise verwendet man bei der Herstellung dieser Proben Polystyrenkugeln mit Durchmessern in der Größenordnung von hundert Nanometern [145]. Hier kommen Nanopartikel mit einem Durchmesser von $D = 300\,\mathrm{nm}$ zum Einsatz[14]. Es ergibt sich eine ungeordnete Verteilung der Nanopartikel auf dem Glassubstrat. Durch die zufällige Ansammlung von Nanopartikel kommt es zu einer Überlagerung von Partikelschichten,

[14]Polystyren-Latex-Mikrokugeln, Durchmesser 300 nm, Fa. Plano GmbH

die zu einem welligen, aufgerauten Höhenprofil der Nanopartikelanordnung führen. Auf die derart hergestellten Strukturen abgelagerter Polystyren-Nanopartikel wird eine Metallschicht mit einer Schichtdicke von ca. 100 nm deponiert. Als Schichtmaterial wird Gold oder Silber verwendet. Das Höhenprofil der Schicht aus Nanopartikeln überträgt sich auf die deponierte Metallschicht und erzeugt Erhebungen und eine Rauigkeit in der Oberflächentopographie der Metalloberfläche (Abb. 4.10).

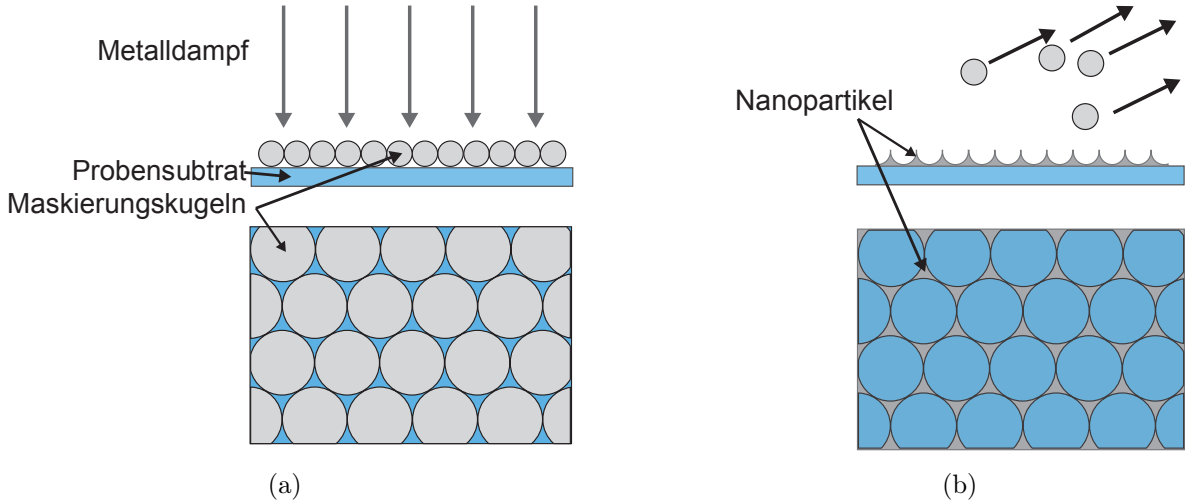


Abbildung 4.11: Die Abbildung illustriert die Herstellung von Feldern pyramidenförmiger Metallnanopartikel bei der Nanokugellithografie. Die oberen Abbildungen stellen Querschnitte der Probe dar, die unteren Abbildungen zeigen einen Probenausschnitt in Aufsicht. (a) Eine Monolage von Maskierungskugeln ist auf ein Glassubstrat aufgebracht. Die grauen Pfeile deuten die Deposition einer Metallschicht an. (b) Nach der Schichtdeposition werden die Maskierungskugeln entfernt. Metallische Nanopartikel mit einer annähernd dreieckigen Grundfläche verbleiben auf der Probe. Die Anordnung der Metallnanopartikel entspricht dem Negativbild der Maskierungskugellage.

Das zweite hergestellte Probensystem besteht aus Feldern hexagonal angeordneter, pyramidenförmiger Metallnanopartikel (s. Abb. 4.11). Die hexagonale Anordnung der Nanopartikel ergibt sich aus dem Herstellungsverfahren des Probensystems, der sog. *Nanokugellithografie* [124, 148–150]. Bei diesem Lithografieverfahren wird zunächst eine Monolage aus Polystyren- oder Siliziumdioxidnanokugeln auf ein Glassubstrat aufgebracht. Diese Monolage dient als Maske bei der nachfolgenden Deposition einer dünnen Metallschicht[15]. Der größte Anteil des deponierten Materials trifft auf die Maskierungsschicht, ein geringer Anteil des deponierten Metalls trifft auf die Lücken zwischen den Maskierungskugeln und bildet Nanopartikel auf dem Glassubstrat aus. Nach einem Ablösevorgang der Maskierungskugeln verbleiben pyramidenförmige Nanopartikel auf dem Glassubstrat. Auf diese Weise wurden in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Proben mit Gold- oder Silberna-

[15]Die Herstellung dieser Monolagen aus Polystyrenkugeln benötigt gesonderte experimentelle Vorkehrungen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Detaillierte Vorschriften zur Herstellung von Nanopartikelkugel-Monolagen finden sich in den Referenzen [133, 151]

nopartikeln hergestellt. Diese kantigen Nanopartikel versprechen hohe Feldverstärkungen an ihrer Oberfläche zu bewirken, die sich zur Verstärkung eines Raman-Signals ausnutzen lassen könnten [124].
Bei der Herstellung beider Probentypen wird zwischen Gold und Silber als Beschichtungsmaterial variiert. Anhand dieser Variation des eingesetzten Metalls soll ein möglicher Einfluss des verwendeten Schichtmaterials auf die Ramanverstärkung untersucht werden. Für die Untersuchungen der Raman-verstärkenden Eigenschaften beider Probentypen wird Rhodamin-6G als Testmolekül verwendet. Dieser Farbstoff zeichnet sich durch seine hohe Ramanstreuaktivität aus und wird in zahlreichen Veröffentlichungen für die Untersuchung von Raman-Streumethoden herangezogen [15, 39, 152, 153]. Rhodamin-6G wird in dünnen Schichten in einer thermischen Aufdampfanlage[16] aufgedampft. Es werden Rhodamin-6G-Schichten mit Dicken von ca. 20 nm untersucht.

4.3 Photothermische Untersuchungen

In dieser Arbeit wird versucht, biomolekulare Reaktionen durch die Bestrahlung einer Probensuspension mit einem fokussierten Laserstrahl photothermisch zu steuern. Hierbei werden biomolekulare Reaktionen untersucht, die sich durch eine Farbänderung der Probensuspension spektroskopisch überwachen lassen.

4.3.1 Photothermische Steuerung einer biomolekularen Reaktion

Zur Untersuchung der photothermischen Steuerung wird der in Abschnitt 4.1.2 gezeigte Messplatz zur spektroskopischen Vermessung von Nanopartikelensemblen erweitert (s. Abb. 4.12). Zur Laserbestrahlung der Partikelsuspension wird ein Festkörperlasersystem mit einer Photonenenergie von 2,33 eV (Wellenlänge, $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$) verwendet. Die untersuchten Nanopartikelsuspensionen besitzen bei dieser Photonenenergie aufgrund der Plasmonanregung hohe Absorptionsquerschnitte, so dass eine starke Wechselwirkung zwischen Partikeln und Laserlicht zu erwarten ist.
Der Laserstrahl wird mit einer Sammellinse fokussiert und durch Bohrungen in Umlenkspiegeln geführt, so dass Laser- und Weißlichtstrahl kollinear auf die Probensuspension treffen. Der Laserfokus liegt hierbei in der Probensuspension. Der Fokusdurchmesser des Laserstrahls wird mit der sog. *Rasierklingen*-Methode [155] bestimmt und liegt typischerweise bei ca. $120\,\mu$m. Die verhältnismäßig große Brennweite der Sammellinse ($f = 500\,\mathrm{mm}$) bedingt eine geringe Divergenz des Laserstrahls. Die Änderung des Laserstrahldurchmessers ist bei dessen Propagation durch die 1 cm lange Probenküvette vernachlässigbar.
Um den Weißlichtstrahlengang an den Strahlverlauf des Lasers anzupassen, wird eine Mikroblende in den Strahlengang eingefügt. Zusätzlich enthält der Aufbau zwei elektrisch schaltbare Klappblenden, die wechselseitig geschaltet werden: Während der Aufnahme

[16] Eigenkonstruktion des I. Phys. Inst. (1A), thermische Aufdampfanlage zur Deposition organischer Materialien [154]

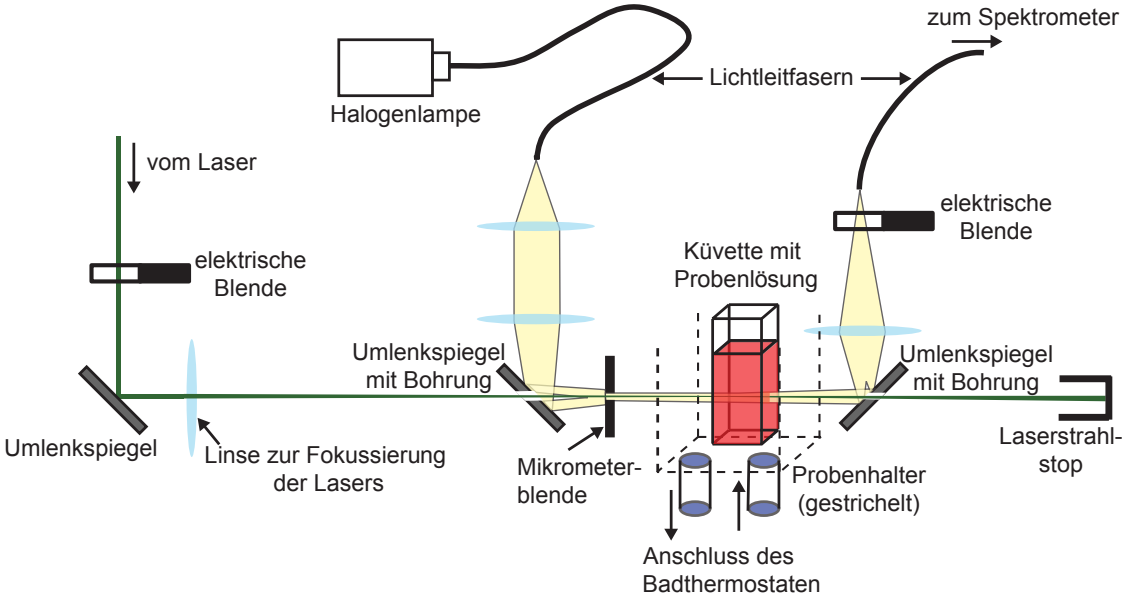


Abbildung 4.12: Skizze des Messaufbaus zur photothermischen Anregung und simultanen spektroskopischen Vermessung einer Probensuspension.

eines Extinktionsspektrums der Partikelsuspension wird der intensive Laserstrahl abgeblendet, um eine Verfälschung des Messspektrums durch die Detektion des spektralen Signals des Lasers zu verhindern. Während der Laserbestrahlung der Probensuspension wird wiederum die empfindliche CCD-Kamera abgeblendet, um eine Überbelichtung der CCD-Kamera durch Laserlicht, das an Optiken und Komponenten des Aufbaus gestreut wird, zu vermeiden.

4.3.2 Bestimmung des photothermisch hervorgerufenen Temperaturanstiegs

Der photothermisch hervorgerufene Temperaturanstieg im laserbestrahlten Teilvolumen einer Probensuspension kann anhand einer interferometrischen Methode bestimmt werden. Die Probensuspension wird hierzu in eine Glasküvette gefüllt und in den Laserstrahlengang eingesetzt (Abb. 4.13). Die Temperatur im bestrahlten Teilvolumen wird indirekt über die Vermessung des temperaturabhängigen Brechungsindex der Probensuspension bestimmt. Zu Vergleichszwecken wird gleichzeitig die Temperatur im unbestrahlten Bereich der Probensuspension mit einem thermoresistiven Fühler aufgenommen. Es sei bereits an dieser Stelle angemerkt, dass es sich bei den ermittelten Temperaturanstiegen um räumliche Mittelungen über das durchstrahlte Volumen der Partikelsuspension handelt. Temperaturspitzen, wie sie im Zentrum des Gauß'schen Laserstrahlprofils oder an der Oberfläche von laserbestrahlten Nanopartikeln erwartet werden, können durch den vorgestellten Aufbau nicht erfasst werden. Die Intensität (I_0) des einfallenden Laserstrahls wird an einem Strahlteiler in zwei Strahlarme aufgeteilt, wobei die Intensität des durch-

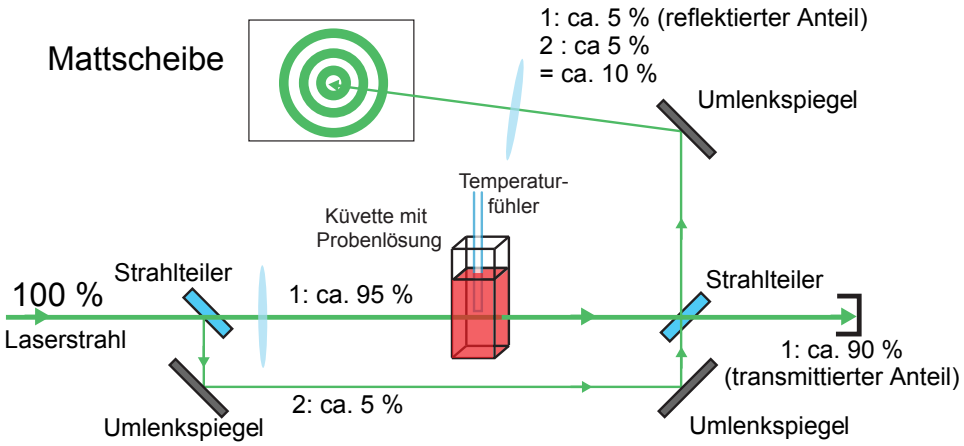


Abbildung 4.13: Skizze des Messaufbaus zur interferometrischen Bestimmung der Temperatur der Probensuspension im laserbestrahlten Teilvolumen (Abb. in Anlehnung an Ref. [89]).

gehenden Strahlarms ('1' in Abb. 4.13) ca. $0{,}95 \times I_0$ beträgt, während die Intensität des reflektierten Strahlarms ('2') ca. $0{,}05 \times I_0$ ist. Der Strahl 1 wird auf die Probensuspension fokussiert, Strahl 2 wird um die Probe gelenkt. An einem zweiten Strahlteiler werden beide Strahlarme zusammengeführt, indem Strahl 1 reflektiert und Strahl 2 transmittiert wird. Beide Strahlarme tragen näherungsweise gleichwertig zur Gesamtintensität des zusammengeführten Strahls bei, da die Intensität jedes einzelnen Strahlarms ca. $0{,}05 \times I_0$ beträgt. Auf einer Mattscheibe wird ein typisches Interferenzmuster aus konzentrischen Kreisen abgebildet.
Eine photothermisch bewirkte Änderung des Brechungsindex Δn führt zu einer Änderung der optischen Weglänge innerhalb der Probensuspension von $\Delta s = \Delta n(\theta_{\text{Laser}}) \cdot L$. Hierbei bezeichnet $L = 1\,\text{cm}$ die Länge des Innenraums der Küvette und θ_{Laser} die Temperatur im laserbestrahlten Teilvolumen der Probensuspension. Zwischen den Lichtstrahlen 1 und 2 tritt eine Phasendifferenz $\Delta\Phi$ auf, die sich aus $\Delta\Phi = 2\pi\Delta s/\lambda$ ergibt. Diese zusätzliche Phasendifferenz äußert sich durch das Auftreten neuer Ringe im Zentrum des Interferenzmusters. Die Anzahl der neu hinzukommenden Ringe N ist ein Maß für die Änderung des Brechungsindexes $\Delta n(\theta_{\text{Laser}}) = N \cdot \lambda/L$.
Nach Zuschalten eines intensiven Laserstrahls wird augenblicklich eine photothermisch bewirkte Temperaturerhöhung durch „neu" erscheinende Interferenzringe festgestellt. Eine präzise Zählung der Interferenzringe gelingt bei diesem Vorgehen nicht. Stattdessen hat sich das Vorgehen bewährt, den Laser bei minimaler Laserintensität ($I_0 \approx 0{,}1\,\text{kWcm}^{-2}$) zuzuschalten. Bei dieser geringen Laserleistung ist keine Änderung des Interferenzbilds erkennbar. Nachfolgend wird die Laserleistung langsam kontinuierlich erhöht. Durch die Geschwindigkeit, mit der diese Steigerung erfolgt, kann der Beobachter die Rate, mit der Interferenzringe erscheinen, kontrollieren.
Zur Kalibration des Messplatzes wird die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes einer typischen Suspension von sphärischen Goldnanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 15 nm und einer Partikelanzahlkonzentration von ca. 1 pM vermessen.

Die eingesetzte Laserintensität ($I_0 \approx 0{,}1\,\mathrm{kWcm^{-2}}$) bewirkt keine detektierbare photothermische Temperaturerhöhung in der Probensuspension. Die Temperatur der Probensuspension wird stattdessen durch einen externen Badthermostaten eingestellt. Die Tem-

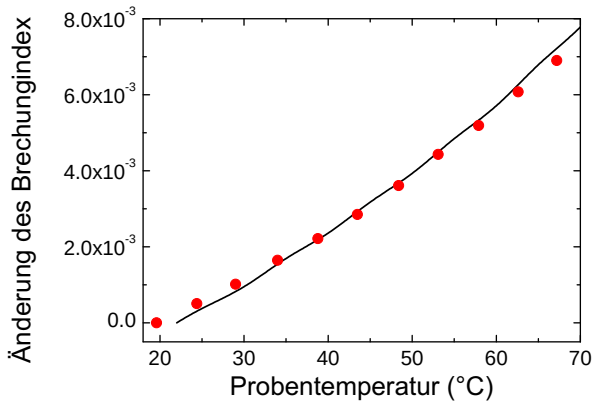


Abbildung 4.14: Vergleich der ermittelten Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex einer Goldnanopartikelsuspension (rote Kreise) mit dem in Ref. [156] tabellierten Temperaturverhalten des Brechungsindex hochreinen Wassers (schwarze Linie).

peraturabhängigkeit des Brechungsindexes der Probensuspension zeigt hierbei ein gute Übereinstimmung mit dem Temperaturverhalten des aus der Literatur entnommenen Brechungsindex hochreinen Wassers (Abb. 4.14). Die Änderung des Brechungsindex der Suspension stellt somit ein verlässliches Maß für den Temperaturanstieg in der laserbestrahlten Suspension dar.

5 Nanopartikelbasierte photothermische Steuerung biomolekularer Reaktionen

Berechnungen sagen voraus, dass durch die Bestrahlung eines metallischen Nanopartikels mit Laserlicht eine lokale Temperaturerhöhung im Nanopartikel und dessen unmittelbarer Umgebung, auf wenige Nanometer Abstand zum Nanopartikel begrenzt, hervorgerufen werden kann (vgl. Abschnitt 2.6). In einer kürzlich publizierten Forschungsarbeit demonstrierten Feldmann *et. al.* eine experimentelle Umsetzung dieses Effekts in dem sie durch die Laserbestrahlung einzelner Goldnanopartikel einen Phasenübergang in Phosphorlipidmembranen hervorzuriefen, der auf die nanoskopische Umgebung der jeweils bestrahlten Nanopartikel begrenzt war [157]. Eine nanopartikelbasierte photothermisch herbeigeführte Temperaturerhöhung kann zudem zur gezielten Überwärmung (*Hyperthermie*) biomolekularer Strukturen, z. B. maligner Zellen, eingesetzt werden [19, 40, 99, 100, 102]. Hierbei erscheint insbesondere der Einsatz von Nanopartikeln, die mit Molekülen funktionalisiert werden und zu einer Anlagerung der Nanopartikel in einem anvisierten räumlichen Zielbereich der photothermischen Temperaturerhöhung führen, vielversprechend. Die Temperatur stellt einen zentralen Reaktionsparameter chemischer und biomolekularer Prozesse dar. Die Möglichkeit, die Temperatur auf nanoskopischer Skala präzise einzustellen, könnte sich zur Steuerung einer biomolekularen Reaktion auf kleinstem Volumen eignen. Berechnungen prognostizieren, dass die Höhe des photothermisch bewirkten Temperaturanstiegs, durch die Wahl der Laserintensität, der Anregungswellenlänge und der Geometrie der bestrahlten Nanostrukturen eingestellt werden kann (s. Abschnitt 2.6 und Ref. [32, 158]).
In diesem Abschnitt werden Untersuchungen präsentiert, bei denen moderate Temperaturerhöhungen im Bereich einiger Kelvin genutzt werden, um temperatursensitive biomolekulare Prozesse auszulösen. Im Gegensatz zu der irreversiblen Überhitzung maligner Zellen durch hochintensive Laserbestrahlung ist ein Ziel des Forschungsvorhabens, die Funktionalität der beteiligten Moleküle nicht zu beeinträchtigen. Für die photothermische Untersuchung werden DNA-verknüpfte Netzwerke aus Goldnanopartikeln als Probensystem verwendet. Zunächst werden in einer theoretischen Untersuchung die Temperaturprofile laserangeregter Nanopartikelnetzwerke und deren Umgebung durch eine Näherungsrechnung ermittelt. Diese Näherungsrechnung erlaubt es, die Einflüsse von Netzwerkgröße und Partikelanzahldichte auf die erreichbaren Temperaturanstiege abzuschätzen (Abschnitt 5.1).
In den folgenden Abschnitten wird demonstriert, dass der Dehybridisierungsvorgang doppelsträngiger DNA-Moleküle durch eine photothermische Steuerung hervorgerufen werden

kann. Die Nanopartikelnetzwerke zeichnen sich hierbei als Aktuatoren des Vorgangs aus. Die Dehybridisierung führt zu einer Dissoziation der Nanopartikelnetzwerke. Aufgrund der Abstandsabhängigkeit der plasmonischen Kopplung zwischen nahe beieinanderliegenden Nanopartikeln geht dieser Dissoziationsvorgang mit einer Änderung der optischen Charakteristik der Partikelsysteme einher, die spektroskopisch verfolgt werden kann. Die Nanopartikel stellen somit auch Sensoren einer erfolgreichen Dehybridisierung der DNA-Moleküle dar. Nach der Bestrahlungsphase belegt die Rückreaktion, d. h. die Aggregierung einzelner Nanopartikel zu Netzwerken, die intakte Funktionalität der DNA-Moleküle. Auch diese Rückreaktion kann durch die nun rückwärts ablaufende Änderung der optischen Charakeristik verfolgt werden. In Abschnitt 5.3 wird die Untersuchung der photothermischen Ansteuerung der DNA-Hybridisierungsvorgänge auf Nanopartikelnetzwerke erweitert, die zwei unterschiedliche DNA-Doppelstrangsequenzen beinhalten. An diesen Systemen soll demonstriert werden, dass sich die Methode der nanopartikelunterstützten Photothermie zur Steuerung eines mehrstufigen Prozesses eignet.
Abschließend wird versucht, eine enzymatische Reaktion durch photothermische Einwirkung zu steuern (Abschnitt 5.4). Diese Untersuchung wird durch die herausragende Bedeutung enzymatischer Reaktionen in biochemischen und physiologischen Prozessen motiviert. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von Enzymen in Hinblick auf die Katalyse von chemischen Reaktionen bietet hierbei einen geeigneten Angriffspunkt der photothermischen Steuerung.

5.1 Berechnung der photothermischen Wirkung in Nanopartikelsystemen

5.1.1 Modellsystem

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) wird zur Berechnung von Temperaturprofilen komplexer Strukturen und Geometrien verwendet und ermöglicht eine Ermittlung der photothermisch hervorgerufenen Temperaturerhöhung in Nanopartikelnetzwerken. Ein Nanopartikelnetzwerk stellt ein komplexes Gebilde dar, bei dem die einzelnen Nanopartikel durch die flexiblen DNA-Doppelstränge miteinander verbunden sind. Die Modellierung eines Nanopartikelnetzwerks in der FE-Rechnung orientiert sich an diesen Vorgaben, erfordert jedoch die folgenden Vereinfachungen: Zunächst werden die sphärischen Nanopartikel als kubische Partikel modelliert. Wie in Abschnitt 3.2.2 diskutiert, ermöglicht dieser Übergang die Modellierung von Nanopartikelnetzwerken mit einer großen Anzahl einzelner Nanopartikel. Zudem werden die Positionen der einzelnen Nanopartikel als ortsfest angenommen und auf Gitterpunkte eines flächenzentrierten Raumgitters angeordnet (Abb. 5.1). In den meisten der durchgeführten FE-Berechnungen wird der Nächste-Nachbarnabstand D der Nanopartikel an die experimentellen Vorgaben angepasst, d. h. durch die Länge der DNA-Linkermoleküle L und dem Nanopartikelradius R mit $D = L + 2R$ bestimmt. Abweichend von dieser Vorgabe wird in Abschnitt 5.1.4 der Nächste-Nachbarnabstand D systematisch variiert, um dessen Einfluss auf das Temperaturprofil eines Nanopartikelnetzwerks zu untersuchen.

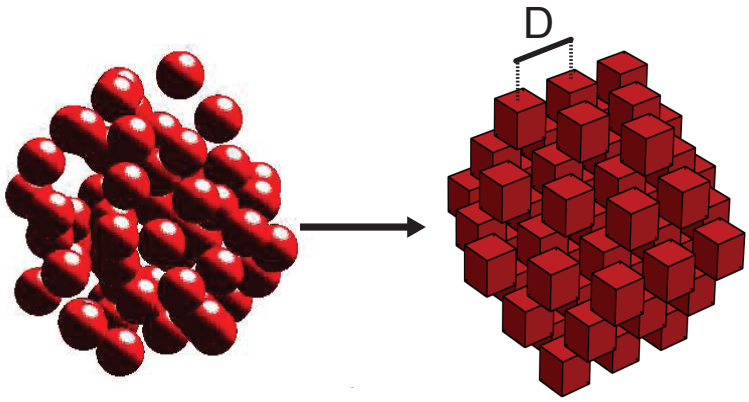


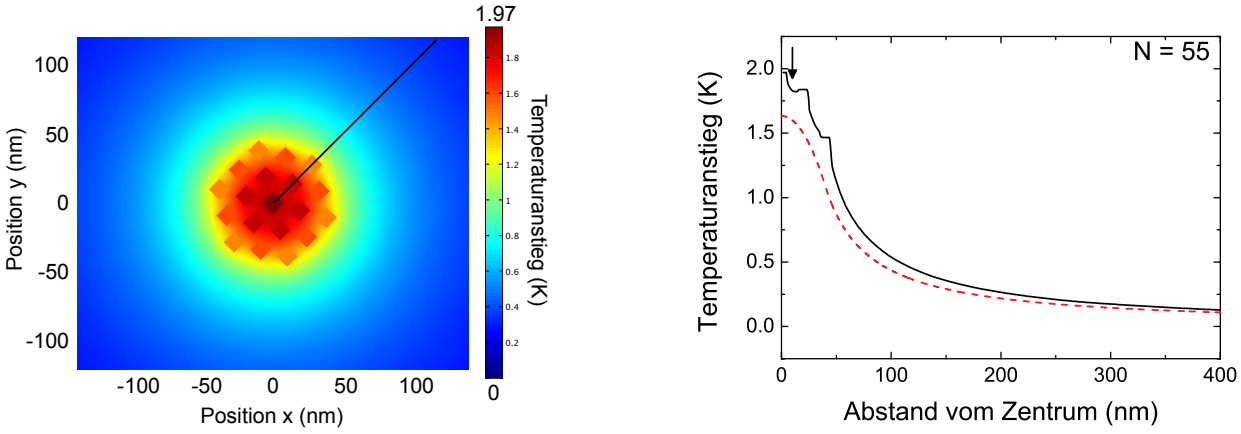
Abbildung 5.1: Skizze zur Modellierung eines Nanopartikelnetzwerks in der FE-Berechnung. DNA-Verbindungsmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Die in der Netzwerkstruktur räumlich verteilten sphärischen Nanopartikel werden als Würfel modelliert, und auf Gitterpunkten eines flächenzentrierten Raumgitters positioniert. Der Nächste-Nachbarnabstand D kann im Rahmen der Modellierung frei eingestellt werden. In den meisten der durchgeführten Rechnungen wird entsprechend den experimentellen Vorgaben $D = 20\,\mathrm{nm}$ gesetzt.

Zur FE-Berechnung des Temperaturprofils wird jedem einzelnen Nanopartikel eine Wärmeleistungsdichte ρ_W zugeordnet, die sich aus dem Absorptionsquerschnitt des einzelnen Partikels und der Intensität des eingestrahlten Laserlichts ergibt (vgl. Gl. (3.12)). Abschattungseffekte des Laserlichts innerhalb des Nanopartikelnetzwerks werden vernachlässigt. Stattdessen wird angenommen, dass jedes Nanopartikel unabhängig von dessen Lage im Netzwerk von der gleichen Laserintensität angeregt wird, d. h. die gleiche Wärmeleistungsdichte ρ_W erhält. Im Rahmen einer weiteren Näherung werden die Auswirkungen plasmonischer Kopplungseffekte der Partikel auf ihre spektrale Absorptionscharakteristik vernachlässigt. Wie im Fall eines einzelnen Nanopartikels (vgl. Abschnitt 3.2) werden Temperaturprofile für die stationäre Gleichgewichtssituation berechnet. Die in der FE-Rechnung angesetzten Differentialgleichungen beschreiben einen Wärmetransportprozess auf Grundlage der Wärmeleitung. Wärmetransport durch Konvektion oder Wärmestrahlung werden nicht erfasst.

5.1.2 Temperaturprofil eines laserangeregten Nanopartikelnetzwerks

Abbildung 5.2(a) zeigt ein mit der FE-Rechnung ermitteltes Temperaturprofil eines Nanopartikelnetzwerks im Querschnitt durch die Mittelebene des Netzwerks. Das Netzwerk besteht aus 55 einzelnen Nanopartikeln, der Nächste-Nachbarnabstand beträgt $D = 20\,\mathrm{nm}$. Bei der Bestrahlung mit einer Laserintensität von $I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ ergibt sich im Zentrum des Netzwerks eine Temperaturerhöhung von $\Delta\theta \approx 2\,\mathrm{K}$. Diese Temperaturerhöhung ist etwa um den Faktor 15 größer als für den Fall eines einzelnen Partikels bei Bestrahlung mit Laserlicht gleicher Wellenlänge und Intensität. Dieses Ergebnis weist auf die Vorzüge von Nanopartikelnetzwerken in photothermischen Anwendungen hinsichtlich der erreich-

baren lokalen Temperaturhübe hin.
Aufgrund der endlichen thermischen Grenzflächenleitfähigkeit an den Partikeloberflächen



(a) (b)

Abbildung 5.2: (a) Mit der FE-Methode berechnetes Temperaturprofil eines bestrahlten Nanopartikelnetzwerks, dargestellt im Querschnitt durch dessen Mittelebene. Das modellierte Netzwerk besteht aus 55 Nanopartikeln, die in einem gegenseitigen Abstand von $D = 20\,\mathrm{nm}$ auf Gitterpunkten des flächenzentrierten Raumgitters angeordnet wurden (vgl. Abbildung 5.1). Die Intensität des anregenden Lasers wurde zu $I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ angenommen. (b) Verlauf des Temperaturanstiegs entlang der in (a) eingezeichneten Raumrichtung (schwarze Kurve). Die rote Kurve zeigt ein berechnetes Temperaturprofil, das sich aus einer analytischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung für ein vereinfachtes Modellsystem ergibt (vgl. Abschnitt 5.1.3). Der schwarze Pfeil markiert die Temperaturerhöhung im Abstand $D/2$ (vgl. Abb. 5.5 und Abb. 5.7).

sammelt sich innerhalb der Nanopartikel Wärmeenergie an, was zu einem unstetigen Temperaturverlauf an den Partikelgrenzflächen führt. Diese Beobachtung ist aus der Diskussion zu den Temperaturprofilen einzelner Nanopartikel bekannt (vgl. Abschnitt 2.6). Durch die unstetigen Temperaturverläufe zeichnen sich die Positionen der einzelnen Nanopartikel in der Farbskaladarstellung des Temperaturprofils deutlich ab. Der unstetige Temperaturverlauf an den Partikeloberflächen zeigt sich auch in Abb. 5.2(b), bei der das Temperaturprofil entlang der in Abb. 5.2(a) eingezeichneten Netzwerkachse aufgetragen ist. In der Umgebung der Nanopartikel, d. h. sowohl zwischen den einzelnen Nanopartikeln innerhalb der Netzwerkstruktur, als auch außerhalb des Nanopartikelnetzwerks, besitzt das berechnete Temperaturprofil eine näherungsweise sphärische Symmetrie.

5.1.3 Vereinfachtes Modell zur Beschreibung der räumlichen Verteilung der Wärmeleistungsdichte

Zur Ermittlung von Temperaturprofilen kann die komplexe räumliche Verteilung der Wärmeleistungsdichte innerhalb eines Nanopartikelnetzwerks vereinfachend durch eine homogene, räumlich begrenzte Wärmeleistungsdichte beschrieben werden. Durch diese Näherung kann eine analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichungen gefunden werden, die

zur Interpretation von Temperaturprofilen in Nanopartikelnetzwerken sowie zur Abschätzung photothermisch erreichbarer Temperaturanstiege herangezogen werden kann.
In der Berechnungsgeometrie der FE-Methode wird jedem Volumenelement innerhalb eines einzelnen Nanopartikels eine konstante Wärmeleistungsdichte ρ_W zugeschrieben, die sich aus dem Quotienten der absorbierten Leistung P_1 und dem Volumen V_1 eines einzelnen Nanopartikels ergibt. In der folgenden, vereinfachten Beschreibung wird diese exakte Struktur des Nanopartikelnetzwerks als eine Anordnung einzelner Partikel fallen gelassen. Stattdessen wird eine einzelne kugelförmige Wärmequelle postuliert, deren Radius an die Abmessungen des Nanopartikelnetzwerks angepasst wird. Die effektive Wärmeleistungsdichte ρ_{eff} dieser Wärmequelle ergibt sich aus der Summe der von den einzelnen Nanopartikeln absorbierten Laserleistungen P_1 und dem Volumen V_{ges} der umhüllenden kugelförmigen Wärmequelle (Abb. 5.3):

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} P_1}{V_{\text{ges}}}. \tag{5.1}$$

Im stationären Gleichgewicht und unter Vernachlässigung konvektiven Wärmetransports

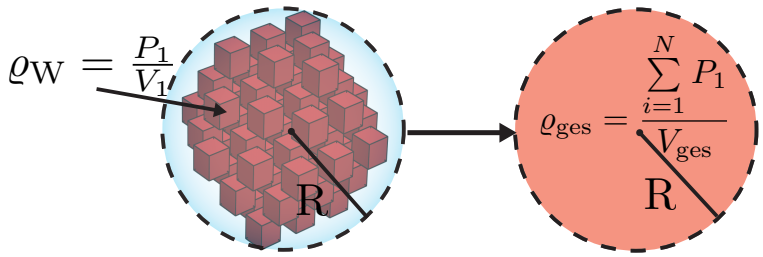


Abbildung 5.3: Skizze zur vereinfachten räumlichen Anordnung der Wärmeleistungsquellen in einem Nanopartikelnetzwerk. In der FE-Beschreibung wird die Wärmeleistungsdichte $\rho_W = P_1/V_1$ den Volumenelementen jeweils eines Nanopartikels zugeordnet. In der vereinfachten Beschreibung wird die Gesamtwärmeleistung $\sum_{i=1}^{N} P_1$ homogen auf das Volumen V_{ges} einer umhüllenden Kugel mit dem Radius R verteilt.

kann das resultierende Temperaturprofil dieses Ersatzmodells mit elementaren Methoden ermittelt werden [159]. Es ergibt sich ein kugelsymmetrisches Temperaturprofil mit der Radialkomponente r:

$$\theta(r) = \begin{cases} \theta_0 + \frac{\rho_{\text{eff}} V_{\text{ges}}}{4\pi R k} + \frac{\rho_{\text{eff}}(R^2 - r^2)}{6k} & \text{für } r \leqslant R \\ \\ \theta_0 + \frac{\rho_{\text{eff}} V_{\text{ges}}}{4\pi r k} & \text{für } r > R \end{cases} \tag{5.2}$$

Die Größe R bezeichnet den Radius der kugelförmigen Wärmequelle, k bezeichnet den Wärmeleitkoeffizienten des Umgebungsmediums. Für große Entfernungen zur Wärmequelle ($r \to \infty$) nimmt die Temperatur den Wert θ_0 an.
Ein Temperaturprofil, das mit dieser Lösung berechnet wurde, ist in Abb. 5.2(b) dem

Ergebnis einer FE-Berechnung gegenübergestellt. Aus dem Vergleich beider Ergebnisse lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Die genaue Ermittlung der Temperaturerhöhung innerhalb einzelner Nanopartikel kann durch eine FE-Berechnung unter Berücksichtigung einer endlichen thermischen Grenzflächenleitfähigkeit an der Partikeloberfläche ermittelt werden. Im Rahmen des vereinfachten Modells wird eine thermische Grenzflächenleitfähigkeit nicht berücksichtigt und somit diese Temperaturerhöhung nicht erfasst.

2. Die Temperatur in der Nanopartikelumgebung ergibt sich, unter Vernachlässigung konvektiver Effekte, als kugelsymmetrisch. Das Temperaturprofil kann in diesen Bereichen gut durch die Annahme einer homogenen kugelförmigen Wärmeleistungsquelle beschrieben werden. Diese gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Berechnungsmethoden zeigt, dass die bedeutende Temperatursteigerung, die sich rechnerisch für Nanopartikelnetzwerke gegenüber einzelnen Nanopartikeln ergibt, auf die räumliche Konzentration der Wärmeleistungsdichtequellen zurückzuführen ist.

3. In der Lösung der Wärmeleitungsgleichung für das vereinfachte Modellsystem (Gleichung (5.2)) zeigt sich eine Abhängigkeit des Temperaturprofils von der Wärmeleitfähigkeit k des Umgebungsmediums. Es ist auffallend, dass für die hier betrachtete thermische Gleichgewichtssituation keine explizite Abhängigkeit von der spezifischen Wärmekapazität des Umgebungsmaterials $c_{\mathrm{Umgeb.}}$ besteht. Im Verbindung mit der guten quantitativen Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FE-Berechnung kann somit geschlossen werden, dass die spezifische Wärmekapazität $c_{\mathrm{Umgeb.}}$ des Umgebungsmaterials eines photothermisch anregten Nanopartikelsystems für das resultierende Temperaturprofil unerheblich ist.

In den beiden folgenden Abschnitten werden die Einflüsse des Partikel-Partikel-Abstands und der Anzahl von Nanopartikeln in einem Netzwerk auf das resultierende Temperaturprofil untersucht. Die in diesem Abschnitt dargestellte Näherungslösung wird hierbei zur Interpretation der ermittelten Temperaturprofile herangezogen.

5.1.4 Variation des Partikel-Partikel-Abstands

Der Einfluss des Partikel-Partikel-Abstands D in einem Nanopartikelnetzwerk auf dessen Temperaturprofil unter photothermischer Anregung wird systematisch untersucht. Hierzu wird ein Netzwerk aus 55 Nanopartikeln betrachtet, bei dem in unterschiedlichen Berechnungen der modellierte Nächste-Nachbar-Abstand D im Bereich von $D = 20\,\mathrm{nm} - 1000\,\mathrm{nm}$ variiert wird. Exemplarisch sind in Abb. 5.4 die resultierenden Temperaturprofile für die Parameter $D_1 = 20\,\mathrm{nm}$, $D_2 = 100\,\mathrm{nm}$ und $D_3 = 1000\,\mathrm{nm}$ präsentiert. Zusätzlich zeigen die jeweils nebenstehenden Abbildungen das Temperaturprofil entlang einer Symmetrieachse des Netzwerks. Eine Verringerung des Partikelabstands führt zu einer Erhöhung des Temperaturanstiegs im Nanopartikelnetzwerk. Erneut zeigt sich eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der FE-Berechnung und der in Abschnitt 5.1.3 entwickelten Näherungslösung (Gleichung (5.2)).

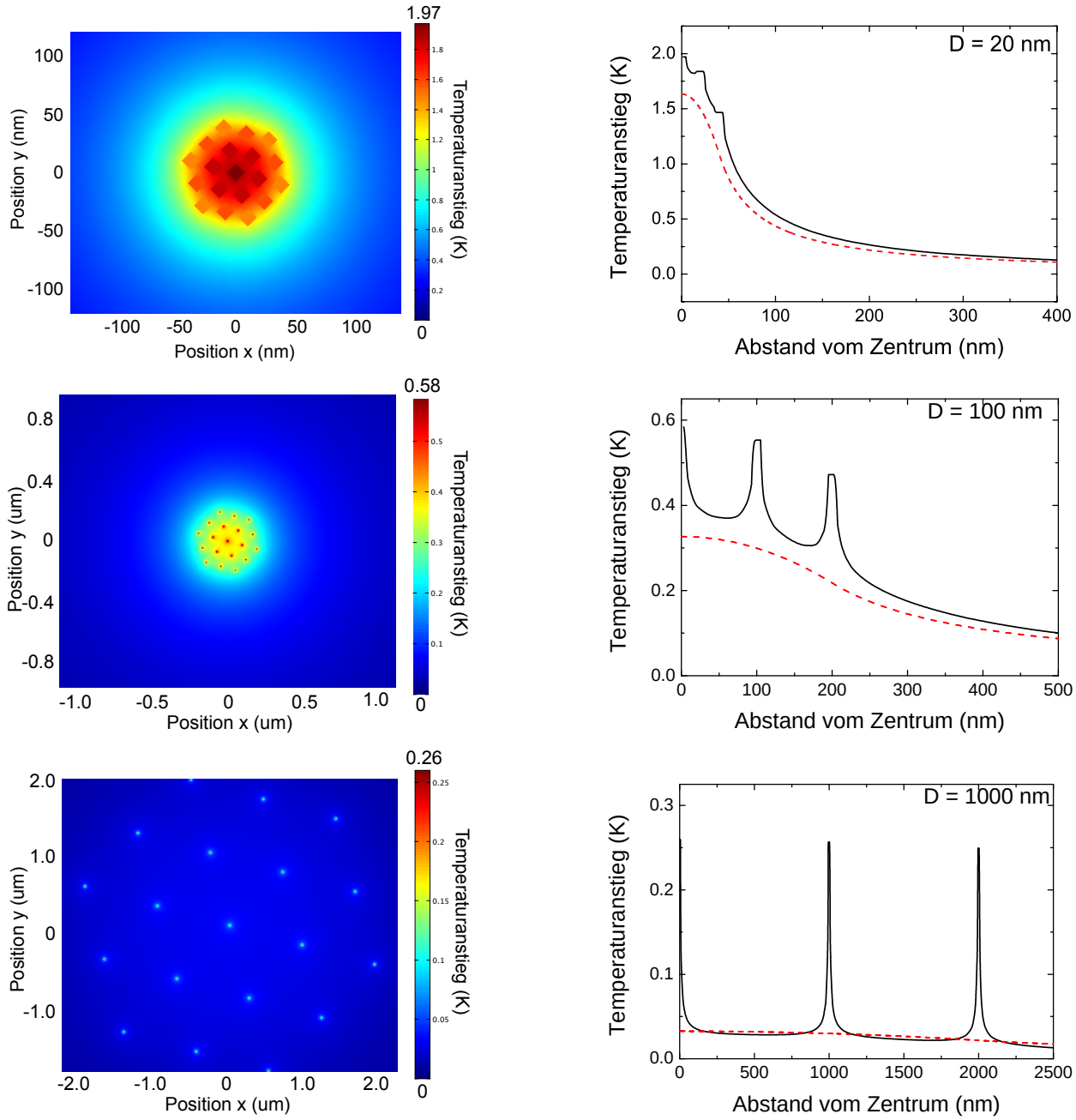


Abbildung 5.4: Mit der FE-Methode berechnete Temperaturprofile photothermisch angeregter Nanopartikelnetzwerke. Ein Netzwerk aus 55 Nanopartikeln wird für drei Partikel-Partikelabstände betrachtet: $D_1 = 20\,\mathrm{nm}$ (obere Abbildungen), $D_2 = 100\,\mathrm{nm}$ (mittlere Abbildungen) und $D_3 = 1000\,\mathrm{nm}$ (untere Abbildungen). Die anregende Laserintensität wurde zu $I(\lambda = 532\,\mathrm{nm}) = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ gesetzt. In der jeweils linken Grafik ist ein Temperaturprofil im Querschnitt durch die Mittelebene des jeweiligen Netzwerks durch eine Farbskala dargestellt. Die Abbildungen in der rechten Spalte zeigen Temperaturprofile, die entlang einer Symmetrieachse des Netzwerks gegen den Abstand zum Zentrum des Netzwerks aufgetragen sind (schwarze Kurven). Zum Vergleich ist jeweils ein Temperaturprofil eingetragen, das sich aus der in Abschnitt 5.1.3 entwickelten Näherungslösung ergibt (rote Kurven).

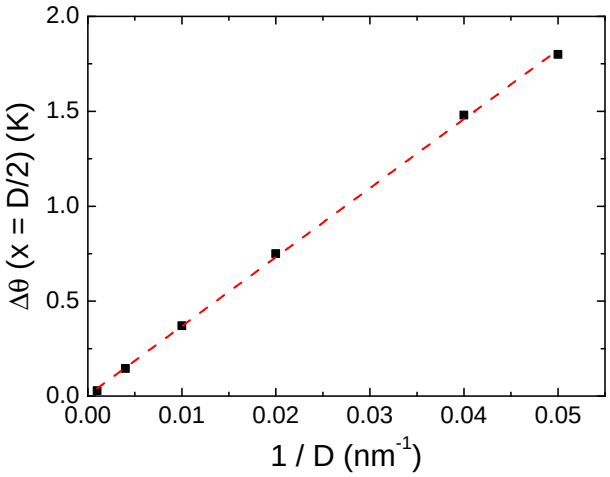


Abbildung 5.5: Vergleich der mit der FE-Methode berechneten Temperaturhübe $\Delta\theta$ im Innern eines Partikelnetzwerks bestehend aus 55 Nanopartikeln bei variierendem Partikel-Partikel-Abstand D. Die Temperaturhübe werden bei einem Abstand $x = D/2$ verglichen (vgl. schwarze Kurven in Abb. 5.4). Exemplarisch ist dieser Abstand in Abb. 5.2(b) mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Auftragung der Messwerte gegen den Kehrwert $1/D$ verdeutlicht den linearen Zusammenhang $\Delta\theta(x = D/2) \propto 1/D$. Die rote Kurve stellt eine Anpassung der Messpunkte an eine lineare Funktion dar.

Zur Ermittlung der funktionalen Abhängigkeit zwischen der resultierenden Temperaturerhöhung $\Delta\theta$ und dem Interpartikelabstand D wurden die Ergebnisse der einzelnen Rechnungen in Abb. 5.5 zusammengefasst. Hierzu wurde als charakteristische Größe der Temperaturanstieg für die Position $x = D/2$, d. h. beim mittleren Abstand zwischen dem zentralen Nanopartikel in einem Netzwerk und dem auf der Symmetrieachse benachbarten Nanopartikel, gewählt. Die Temperatur $\Delta\theta(x = D/2)$ wird gegen den Kehrwert des Partikelabstands $1/D$ aufgetragen. Der lineare Verlauf des Temperaturanstiegs weist auf eine Proportionalität der Form $\Delta\theta(x = D/2) \propto 1/D$ hin. Diese Beziehung lässt sich aus Gleichung (5.2) abschätzen: Mit dem Ansatz, dass der Radius der Wärmequelle R mit dem Partikel-Partikel-Abstand D skaliert ($R = a \cdot D$)[1], folgt für die Temperatur bei $r = D/2$:

$$\begin{aligned} \theta(r = D/2) &= \frac{\rho_{\text{eff}} V_{\text{ges}}}{4\pi a D k} + \frac{\rho_{\text{eff}} D^2 (a^2 - (1/2)^2)}{6k} \\ &= \frac{1}{D} \underbrace{\left(\frac{\rho_{\text{eff}} V_{\text{ges}}}{4\pi a k} + \frac{\rho_{\text{eff}} D^3 (a^2 - (1/2)^2)}{6k} \right)}_{=\text{konst.}} \propto \frac{1}{D} \\ &\quad \text{mit } \rho_{\text{eff}} \propto D^{-3}, \text{ und } V_{\text{ges}} \propto D^3. \end{aligned} \tag{5.3}$$

Diese Beziehung ermöglicht eine einfache Abschätzung des Temperaturanstiegs in Nanopartikelnetzwerken und könnte insbesondere für die Konzeption neuer Netzwerksysteme hinsichtlich der Länge $L \propto D$ der Verbindungsmoleküle von Nutzen sein.

[1] Der Paramter a stellt eine Proportionalitätskonstante dar.

5.1.5 Variation der Partikelanzahl

Der Einfluss der Partikelanzahl in einem einzelnen Nanopartikelnetzwerk auf die Temperaturerhöhung bei einer photothermischen Anregung wird durch FE-Rechnungen untersucht. Die Nanopartikelanzahl N in den modellierten Netzwerken wird sukzessive erhöht, alle anderen Berechnungsparameter, u. a. der Partikelabstand $D = 20\,\mathrm{nm}$, bleiben unverändert. Für vier Nanopartikelnetzwerke sind Temperaturprofile durch eine Farbdarstellung im Querschnitt durch die Mittelebene des Nanopartikelnetzwerks gezeigt (Abb. 5.6). Zusätzlich werden Temperaturprofile entlang einer Symmetrieachse des jeweiligen Netzwerks gegen den Abstand zum Netzwerkzentrum aufgetragen (schwarze Kurven). In diesen Diagrammen sind, analog zur Darstellung in Abb. 5.4, zusätzlich die Temperaturprofile eingetragen, die aus einer vereinfachten Beschreibung der räumlichen Verteilung der Wärmeleistungsquellen resultieren (rote Kurven).
Mit steigender Partikelanzahl nimmt die photothermisch hervorgerufene Temperaturerhöhung zu. Wie in den vorangegangenen Abschnitten kann aus der guten Übereinstimmung der Ergebnisse der FE-Rechnung mit der in Abschnitt 5.1.3 diskutierten Näherungslösung der Wärmeleitungsgleichung (Gleichung (5.2)) geschlossen werden, dass diese Temperaturerhöhung aus der räumlichen Konzentration der Wärmeleistungsdichte folgt.
Trägt man die berechneten Temperaturerhöhungen an der Position $x = D/2 = 10\,\mathrm{nm}$ gegen die Nanopartikelanzahl N auf, erhält man den in Abb. 5.7 gezeigten Verlauf. Aus Gleichung (5.2) lässt sich die funktionale Abhängigkeit des Verlaufs von $\Delta\theta(N)$ unter der Berücksichtigung plausibler Proportionalitäten abschätzen: Das Volumen der Wärmequelle wird als proportional zu der Partikelanzahl angenommen. Der Radius R skaliert unter dieser Annahme mit der dritten Wurzel der Partikelanzahl. Es gilt somit: $V_{\mathrm{ges}} \propto N$, bzw. $R \propto N^{1/3}$. Im Rahmen dieser Näherung ist die Wärmeleistungsdichte ρ_{eff} unabhängig von der Partikelanzahl N: $\rho_{\mathrm{eff}} = N \cdot P_1/V_{\mathrm{ges}} = \mathrm{konst.}$ Für die Temperaturerhöhung folgt mit Gl. (5.2) und der Annahmen, dass $\theta_0 = 0$ die Relation:

$$\begin{aligned}
\Delta\theta(r = D/2,N) \quad &= \quad \frac{\rho_{\mathrm{eff}} V_{\mathrm{ges}}}{4\pi R k} + \frac{\rho_{\mathrm{eff}}(R^2 - (D/2)^2)}{6k} \\
&\underset{(D/2R)^2 \approx 0}{\approx} \quad \frac{N P_1}{4\pi R k} + \frac{N P_1 R^2}{6 k V_{\mathrm{ges}}} \\
&= \quad \frac{N}{R} \underbrace{\left(\frac{P_1}{4\pi k} + \frac{P_1 R^3}{6 k V_{\mathrm{ges}}} \right)}_{=\mathrm{konst.}} \propto \frac{N}{R} \propto N^{2/3}. \qquad (5.4)
\end{aligned}$$

Eine Anpassung an die berechneten Datenpunkte in Abb. 5.7 mit der Funktion $\Delta\theta(N) = a \cdot N^b$, wobei a und b Anpassungsparameter darstellen, ergibt für den Exponenten $b = 0{,}67 \approx 2/3$ in guter Übereinstimmung mit der soeben durchgeführten Rechnung. Mit dieser einfachen Beziehung lassen sich grobe Abschätzungen der maximal erreichbaren Temperaturhübe in Nanopartikelnetzwerken ermitteln. Insbesondere bei der Untersuchung von Nanopartikelnetzwerken mit einer großen Anzahl ($N > 250$) kann die erarbeitete Relation eine Hilfe darstellen, da Vorhersagen der Temperaturprofile mit der FE-Methode aufgrund der großen und komplexen Geometrie der Modellabbildung ent-

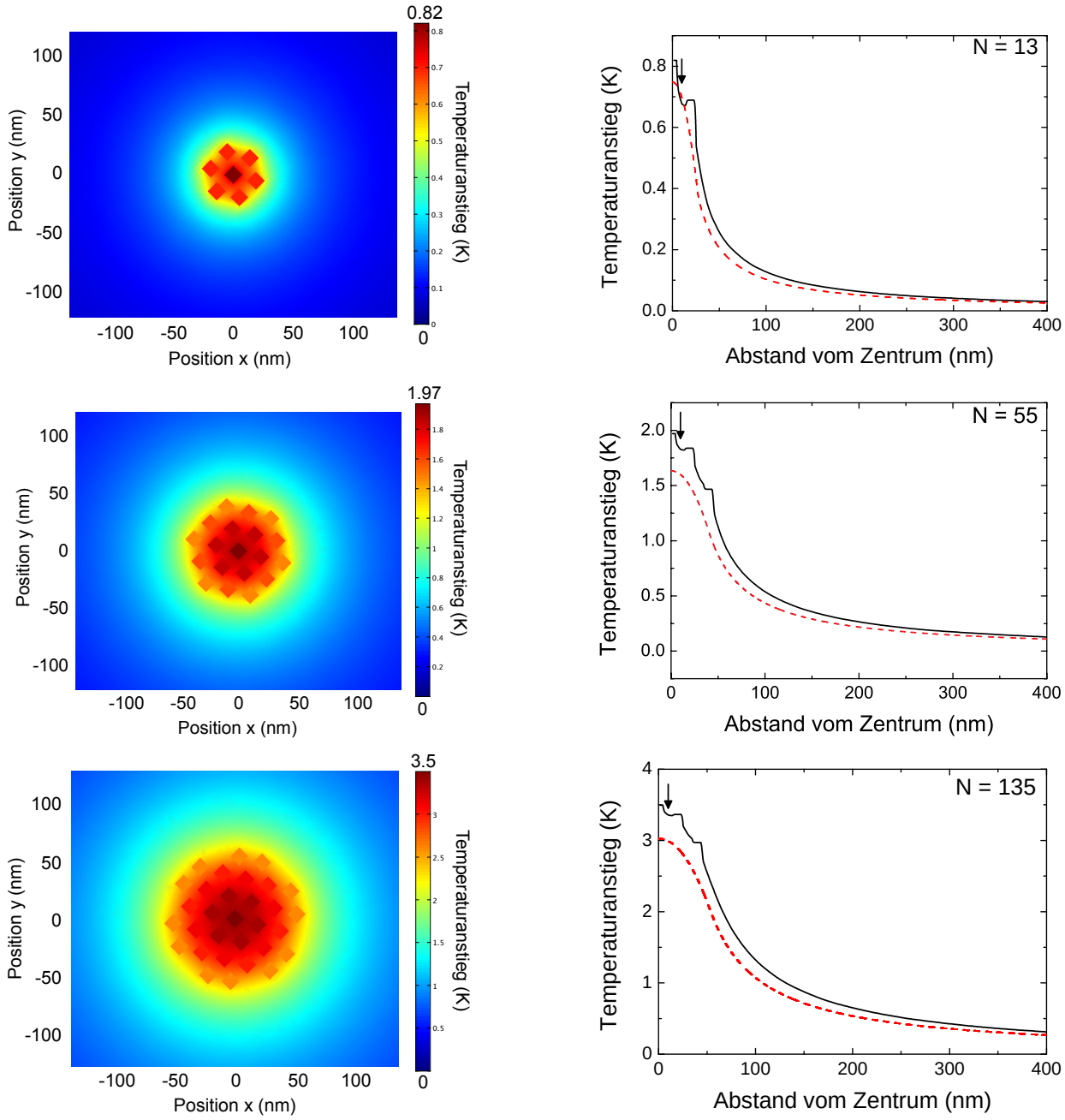


Abbildung 5.6: Mit der FE-Methode berechnete Temperaturprofile photothermisch angeregter Nanopartikelnetzwerke. Es werden vier Netzwerke mit einer unterschiedlichen Anzahl N der enthaltenen Partikel betrachtet: $N_1 = 13$, $N_2 = 55$, $N_3 = 135$ und $N_4 = 249$ (Abbildung für $N_4 = 249$ s. Seite 79). Die anregende Laserintensität wurde zu $I(\lambda = 532\,\mathrm{nm}) = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ gesetzt. In der jeweils linken Grafik ist ein Temperaturprofil im Querschnitt durch die Mittelebene des jeweiligen Netzwerks durch eine Farbskalierung dargestellt. Die Abbildungen in der rechten Spalte zeigen Temperaturprofile, die entlang einer Symmetrieachse des Netzwerks über den Abstand zum Netzwerkzentrum aufgetragen sind (schwarze Kurven). Zum Vergleich ist jeweils ein Temperaturprofil eingetragen, das sich aus der in Abschnitt 5.1.3 entwickelten Näherungslösung ergibt (rote Kurven). Die mit den schwarzen Pfeilen markierten Datenpunkte werden in Abb. 5.7 zusammengefasst

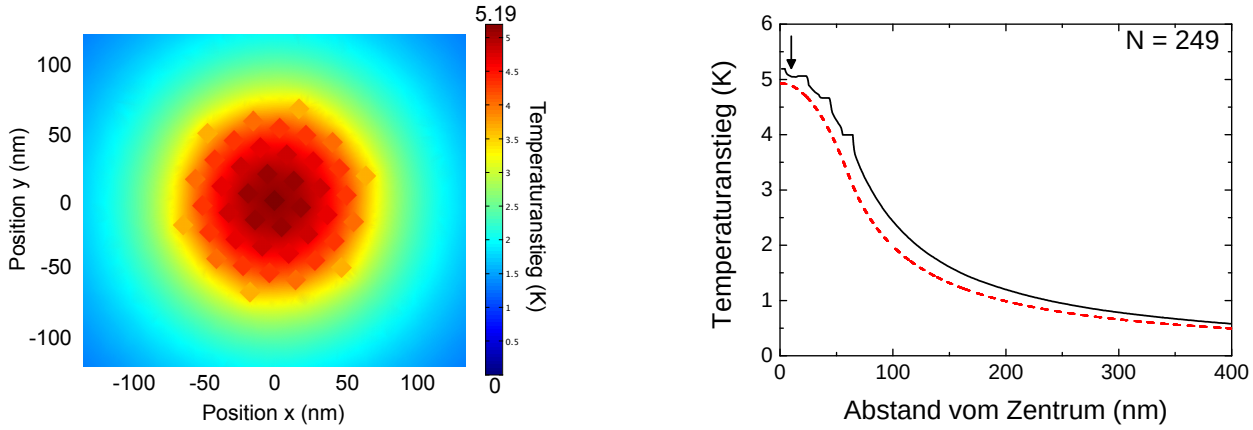


Abbildung 5.6: Fortsetzung der Abbildung von Seite 78

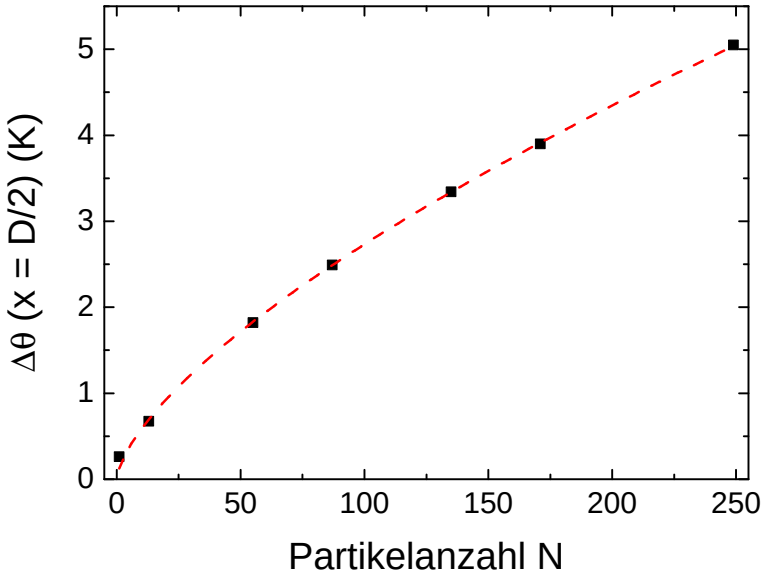


Abbildung 5.7: Vergleich der Temperaturhübe $\Delta\theta$ im Innern eines Partikelnetzwerks bei einem Partikel-Partikel-Abstand von $D = 20\,\text{nm}$ und variierender Partikelanzahl N. Es werden die Temperaturhübe bei einem Abstand $x = D/2 = 10\,\text{nm}$ verglichen. Diese Abstände sind in Abb. 5.6 mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die rote Kurve stellt eine Anpassung an die Messpunkte mit der Funktion $\Delta\theta(N) = a \cdot N^b$ dar. Die Anpassung ergibt für den Parameter $b = 0{,}67 \approx 2/3$.

weder eine zeitaufwendige Berechnung oder Einschränkungen bei der Genauigkeit der Abbildung des modellierten Nanopartikelnetzwerks in der FE-Rechnung bedingen.

5.2 Steuerung der DNA-Dehybridisierung in DNA-verknüpften Nanopartikelnetzwerken

5.2.1 Interferometrische Vermessung des photothermisch hervorgerufenen Temperaturanstiegs

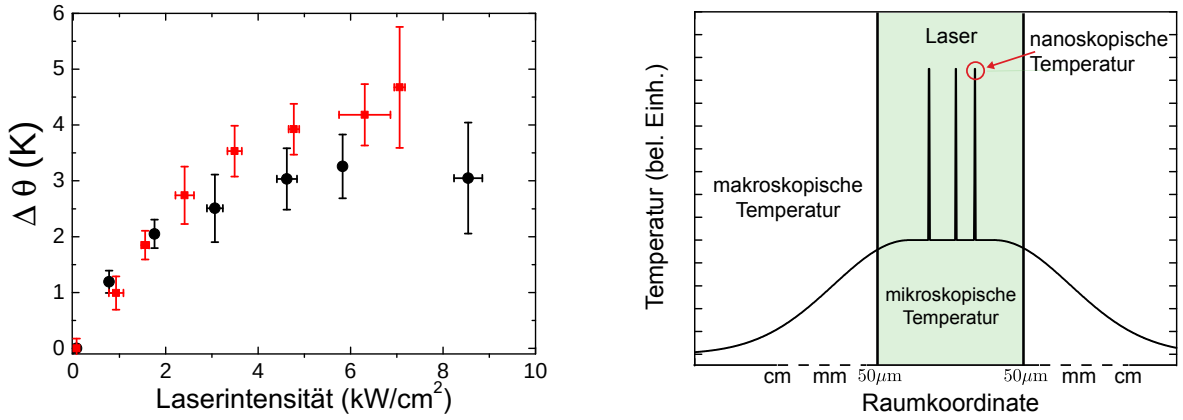
Die photothermisch bewirkte Temperaturzunahme innerhalb einer bestrahlten Probensuspension kann durch eine interferometrische Messung der temperaturabhängigen Änderung des Brechungsindexes der Probensuspension ermittelt werden (vgl. Abschnitt 4.3.2). Die lokal im laserbestrahlten Teilvolumen bewirkte Temperaturzunahme $\Delta\theta$ ergibt sich aus der Differenz der mittleren Temperatur innerhalb des bestrahlten Probenvolumens $\overline{\theta}_{\mathrm{micro}}$ und der Temperatur im unbestrahlten Teilvolumen θ_{macro}:

$$\Delta\theta = \overline{\theta}_{\mathrm{micro}} - \theta_{\mathrm{macro}}. \tag{5.5}$$

Zunächst werden die gemessenen Temperaturanstiege verglichen, die sich bei einer Bestrahlung einer Suspension aus einzelnen Nanopartikeln und einer Nanopartikelnetzwerksuspension ergeben. Hierbei werden die Extinktionen beider Partikelsuspensionen durch die Einstellung der Partikelanzahlkonzentrationen zu $E(\lambda = 532\,\mathrm{nm}) \approx 0{,}4$ angepasst. Die Ergebnisse dieser Untersuchung (Abb. 5.8(a)) lassen die folgenden Schlussfolgerungen zu:

1. Sowohl für die Netzwerksuspension als auch für die Einzelpartikelsuspension ergeben sich lokale Temperaturdifferenzen von einigen Kelvin bei der Bestrahlung mit einer moderaten Laserintensität von $I_0 \approx 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$. Diese Temperaturerhöhungen könnten zur photothermischen Steuerung temperatursensitiver Prozesse genutzt werden.

2. Die Finite-Elemente-Rechnungen sagen voraus, dass die photothermische Anregung von Nanopartikelnetzwerken zu deutlich höheren Temperaturanstiegen führt, als dies bei der Laserbestrahlung einzelner Nanopartikeln der Fall ist (vgl. Abschnitt 5.1). Mit der interferometrischen Messmethode werden jedoch für die Netzwerksuspension und die Einzelpartikelsuspension ähnlich große Temperaturanstiege ermittelt (vgl. Abb. 5.8(a)). Dieser scheinbare Widerspruch zwischen Messergebnis und Vorhersage klärt sich bei einer differenzierten Betrachtung der Größenregime, für die Temperaturanstiege mit der FE-Methode berechnet, bzw. mit der interferometrischen Vermessung ermittelt werden (vgl. Abb. 5.8(b)): Die FE-Methode liefert Aussagen über die Temperaturprofile in radialen Abständen von bis zu ca. 1000 nm von einem Netzwerkzentrum. Bei diesen Rechnungen treten Temperaturspitzen innerhalb der Netzwerkstruktur bzw. innerhalb einzelner Nanopartikel auf, die auf einen *nanoskopischen* Volumenbereich begrenzt sind. Die interferometrische Messmethode ermittelt hingegen die *mittlere* Temperaturzunahme im laserbestrahlten



(a) (b)

Abbildung 5.8: (a) Experimentell ermittelte Temperaturdifferenzen $\Delta\theta = \overline{\theta}_{\mathrm{micro}} - \theta_{\mathrm{macro}}$ bei der Bestrahlung einer Goldnanopartikelnetzwerksuspension (schwarze Datenpunkte) und einer Suspension einzelner Goldnanopartikel (rote Datenpunkte). In beiden Fällen beträgt der Radius der einzelnen Nanopartikeln $R = 7{,}5\,\mathrm{nm}$. (b) Darstellung der unterschiedlichen Größenregime, in denen Temperaturerhöhungen auftreten. Die FE-Methode betrachtet Temperaturerhöhungen an der Oberfläche einzelner Nanopartikelnetzwerke (nanoskopische Temperatur). Mit der interferometrischen Methode wird die mittlere Temperaturerhöhung im laserbestrahlten Bereich mit dem Fokusdurchmesser $d = 100\,\mu\mathrm{m}$ ermittelt (mikroskopische Temperatur). Außerhalb des mikroskopischen Bereichs wird die Temperatur θ_{macro} durch einen Temperaturfühler in Entfernung einiger Millimeter zum Laserstrahl erfasst (makroskopische Temperatur).

Bereich der Probenlösung, dessen Abmessungen sich mit einem Laserstrahldurchmesser von $d_{\text{Laser}} \approx 100\,\mu\text{m}$ auf *mikroskopische* Größenordnungen ausdehnen. Innerhalb dieses mikroskopischen Bereichs gleichen sich Temperaturschwankungen durch Wärmeleitung und Konvektion aus, so dass sich ein annähernd homogenes Temperaturprofil ergibt[2]. Besagte nanoskalige Temperaturspitzen leisten zu der ermittelten mittleren *mikroskopischen* Temperaturerhöhung einen unwesentlichen Beitrag und werden daher mit der interferometrischen Messmethode nicht erfasst. Der interferometrisch ermittelte Temperaturanstieg wird somit nicht durch den Absorptionsquerschnitt eines einzelnen Partikels bzw. eines einzelnen Partikelnetzwerks bestimmt, sondern durch die Absorbanz der Partikelsuspension. Der ähnliche Kurvenverlauf der Temperaturanstiege von Netzwerksuspension und der Suspension einzelner Nanopartikel erklärt sich vor diesem Hintergrund durch ihre aneinander angepasste Extinktion $E(\lambda = 532\,\text{nm}) \approx 0{,}4$.

3. Bei hohen Laserintensitäten erscheint die Abbildung des Interferenzmusters für den Beobachter unscharf. Dies führt zu Ableseungenauigkeiten, die sich in größeren Messfehlern ausdrücken. Eine Anpassung des funktionalen Verlaufs der in Abb. 5.8(a) dargestellten Messergebnisse erscheint aufgrund dieser Messfehler nicht sinnvoll. Dennoch lässt sich für Laserintensitäten $I_0 < 4{,}0\,\text{kWcm}^{-2}$ ein linearer Kurvenverlauf vermuten. Diese lineare Abhängigkeit zwischen $\Delta\theta$ und I_0 steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen (vgl. Gln. (2.22) und (5.2)). Für Laserintensitäten $I_0 > 4{,}0\,\text{kWcm}^{-2}$ kann ein Sättigungsverhalten der erreichten Temperatursteigerungen vermutet werden. Ein derartiges Sättigungsverhalten kann durch zusätzlich eintretende Effekte erklärt werden, die den Wärmetransport aus dem Laserstrahlvolumen in die Umgebung beschleunigen. Die verschwommenen und verwackelten Interferenzmuster, welche bei hohen Laserintensitäten beobachtet werden, weisen auf eine erhöhte Flüssigkeitskonvektion in der Partikelsuspension hin. Diese verstärkte Konvektion kommt als Ursache für einen beschleunigten Wärmetransport in Frage.

In einem weiteren Experiment wird die interferometrisch vermessene Temperatur $\overline{\theta}_{\text{micro}}$ dem Temperaturprofil θ_{macro} innerhalb der Küvette gegenübergestellt (Abb. 5.9). Das Temperaturprofil innerhalb der Küvette wird durch einen Thermofühler gemessen, der schrittweise durch die Probensuspension gefahren wird. Hierbei wird eine Kreuzung von Thermofühler und Laserstrahl vermieden. Die Temperatur θ_{macro} der Netzwerksuspension liegt zwischen 24 °C und 26,5 °C, wobei sich der maximale Wert in vertikaler Höhe des Laserstrahls ergibt. Der beobachtete Temperaturverlauf wird durch Wärmeleitung und Wärmekonvektion aus dem laserbestrahlten Probenbereich zu dem gekühlten Küvettenboden und der Flüssigkeitsoberfläche erklärt. Innerhalb des bestrahlten Probenvolumens ergibt die interferometrische Messung eine Temperatur $\theta_{\text{micro}} \approx 30\,^{\circ}\text{C}$, die 3,5 K über der höchsten gemessenen makroskopischen Temperatur $\theta_{\text{macro}} = 26{,}5\,^{\circ}\text{C}$ liegt. Dieses Ergeb-

[2]Es wird erwartet, dass das Temperaturprofil innerhalb des laserbestrahlten Bereichs im Wesentlichen dem gaußkurvenförmige Intensitätsprofil des Laserstrahls folgt. Für die hier diskutierten unterschiedlichen Temperaturregime ist dieser Temperaturverlauf jedoch ohne Relevanz.

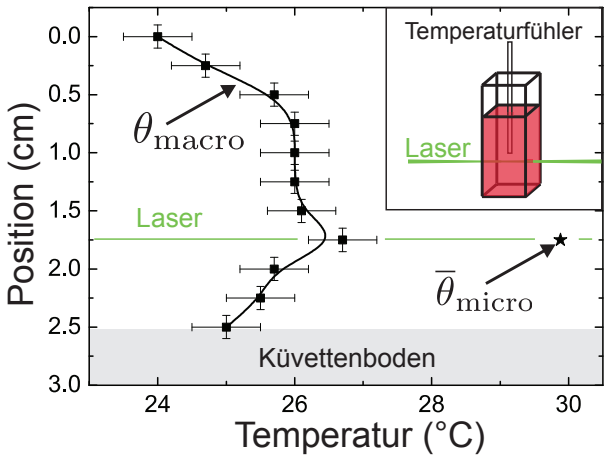


Abbildung 5.9: Vergleich des Temperaturverlaufs von θ_{macro} in der Probenküvette (schwarze Quadrate) mit der interferometrisch ermittelten Temperatur $\overline{\theta}_{\mathrm{micro}}$ im bestrahlten Probenvolumen (Stern). Die schwarze Verbindungslinie dient der Blickführung. Die vertikale Lage des Laserstrahls und des Küvettenbodens sind angedeutet. Die Einfügung zeigt eine Skizze der Probenküvette mit Positionen des Laserstrahls und des Temperaturfühlers. Abbildung entnommen aus Ref. [89]

nis bestätigt, dass eine bedeutende Temperaturerhöhung innerhalb des laserbestrahlten mikroskopischen Probenvolumens gegenüber der umgebenden Probensuspension erreicht werden kann.

5.2.2 In situ Messung der photothermisch bewirkten DNA-Dehybridisierung

Die im vorangegangenen Abschnitt gezeigte interferometrische Messung ergab, dass durch Laserbestrahlung einer Nanopartikelsuspension lokal begrenzte Temperaturanstiege von der Größenordnung einiger Kelvin erreicht werden können. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob diese Temperaturanstiege ausreichen, um Dehybridisierungsvorgänge in den doppelsträngigen DNA-Molekülen hervorzurufen, die zur Verknüpfung der einzelnen Nanopartikel eingesetzt wurden. Eine erfolgreiche photothermisch gesteuerte Dehybridisierung der DNA würde zu einer Dissoziation des Nanopartikelnetzwerks führen. Die Farbänderung der Nanopartikelsuspension, die bei einer solchen Dissoziation auftritt, dient als Sensor einer photothermischen Wirkung. In Abschnitt 4.3 wurde ein Messaufbau vorgestellt, mit dem diese Farbänderung zeitgleich zur Laserbestrahlung der Suspension spektroskopisch detektiert werden kann.
Zunächst wird die photothermische Einwirkung auf eine Nanopartikelsuspension behandelt, deren makroskopische Temperatur θ_{macro} durch einen Badthermostaten auf einen konstanten Temperaturwert reguliert wird. Im Anschluss werden Experimente diskutiert, bei denen die Temperatur der Partikelsuspension mit einem Badthermostaten zeitgleich zur photothermischen Einwirkung langsam erhöht wird. Mit diesem Verfahren werden

DNA-Schmelzkurven ermittelt und mit solchen verglichen, die ohne zusätzliche Laserbestrahlung aufgenommen wurden.

5.2.2.1 Photothermische Untersuchungen an Nanopartikelnetzwerken bei konstanter makroskopischer Temperatur θ_{macro}

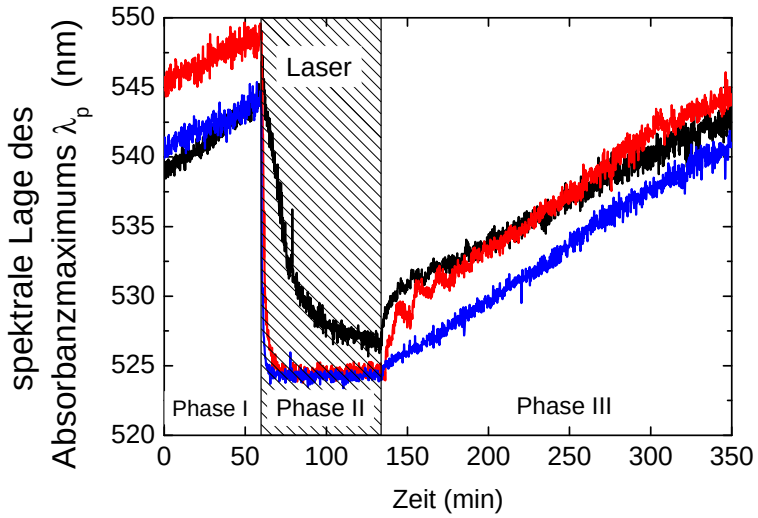


Abbildung 5.10: Zeitlicher Verlauf der spektralen Lage des Absorbanzmaximums während des photothermischen Anregungsexperiments. Die Laserbestrahlung beginnt zum Zeitpunkt $t = 60\,\text{min}$ und endet bei $t = 130\,\text{min}$. Die Laserintensitäten betragen: $I = 5\,\text{kWcm}^{-2}$ (schwarze Kurve), $10\,\text{kWcm}^{-2}$ (rote Kurve) und $15\,\text{kWcm}^{-2}$ (blaue Kurve). Abbildung in Anlehnung an Ref. [89]

Die Temperatur der Nanopartikelsuspension wird während des Experiments mit einem Badthermostaten auf eine Temperatur $\theta_{\text{macro}} = 24{,}5\,^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Der weitere Ablauf des Experiments kann in drei Phasen unterteilt werden (vgl. Abb. 5.10): In Phase I wird noch keine Laserbestrahlung der Probensuspension durchgeführt. Diese Phase dient dazu, anhand der zunehmenden Rotverschiebung des Absorbanzmaximums das Fortschreiten des Netzwerkwachstums in der Suspension zu verfolgen. So kann erreicht werden, dass in unterschiedlichen Versuchsgängen annähernd gleiche Ausgangsbedingungen hinsichtlich der Größe der Nanopartikelnetzwerke vorliegen. Sobald die spektrale Position des Absorbanzmaximums einen Schwellwert von $\lambda_p \approx 545\,\text{nm}$ erreicht, leitet der Beginn der Laserbestrahlung die zweite Phase des Experiments ein.
Die Einstrahlung des Laserlichts führt zu einer raschen Blauverschiebung der Absorbanzmaxima. Diese Verschiebung verläuft umso schneller, je höher die eingestrahlte Laserintensität gewählt wird. Die Blauverschiebung nimmt in allen Versuchen einen Sättigungswert von $\lambda_{\text{p}} \approx 525\,\text{nm}$ an. Diese spektrale Lage entspricht derjenigen einzelner Nanopartikel in wässriger Suspension. Es lässt sich daraus schließen, dass die Nanopartikelnetzwerke innerhalb des vom Weißlichtstrahl getroffenen Probenvolumens vollständig zu einzelnen Partikeln dissoziieren. Durch Wärmetransport aus dem bestrahlten Bereich des Proben-

volumens in die Umgebung nimmt auch die Temperatur außerhalb des bestrahlten Probenvolumens zu. Die vom Thermofühler gemessene Temperatur im unbestrahlten Volumen der Probensuspension nimmt daher während der Laserbestrahlung zu. Die gemessenen Temperaturen betragen θ_{macro}= 26,5 °C, 28,5 °C und 30,5 °C bei Laserintensitäten von $I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$, $10\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ und $15\,\mathrm{kWcm^{-2}}$. Somit liegt θ_{macro} in den betrachteten Fällen unterhalb der DNA-Schmelztemperatur von $\theta_0 = 31{,}5\,^{\circ}\mathrm{C}$. Die durch die Laserstrahlung bewirkte Erhöhung von θ_{macro} kann somit nicht die Ursache der Netzwerkdissoziation darstellen. Vielmehr erklärt sich die Netzwerkdissoziation durch die Erhöhung der Temperatur θ_{micro} im bestrahlten Probenvolumen. Die interferometrisch bestimmte mittlere Erhöhung von $\Delta\theta_{\mathrm{micro}}$ (vgl. Abschnitt 5.2.1) lässt bei einer Laserintensität von $I = 10\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ eine mittlere mikroskopische Temperatur von $\overline{\theta}_{\mathrm{micro}} = 33 \pm 1\,^{\circ}\mathrm{C}$ erwarten. Diese Temperatur liegt überhalb der Schmelztemperatur und ermöglicht die Dissoziation der DNA-Nanopartikelnetzwerke. Die gleiche Schlussfolgerung ergibt sich im Falle der Intensität $I = 15\,\mathrm{kWcm^{-2}}$.
Für die niedrigste betrachtete Laserintensität, $I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$, sagt die interferometrische Messung eine resultierende *mittlere* Temperatur von $\overline{\theta}_{\mathrm{micro}} \approx 30\,^{\circ}\mathrm{C}$ voraus. Die DNA-Schmelztemperatur von $\theta_0 = 31{,}5\,^{\circ}\mathrm{C}$ wird somit im Mittel nicht erreicht. Eine einfache Abschätzung deutet jedoch darauf hin, dass die mikroskopische Temperatur θ_{micro} bei der Spitzenintensität des gaußförmigen Laserintensitätsprofils um 3,5 K höhere Werte annimmt als $\overline{\theta}_{\mathrm{micro}}$ (s. Anhang A.4). Die Temperatur im Zentrum des Laserstrahls sollte somit zur Aktivierung der photothermischen Netzwerkdissoziation ausreichen. Nach dieser Argumentation ist der Volumenbereich, in dem Netzwerkdissoziation auftreten kann, auf das Zentrum des Laserstrahls beschränkt und lässt einen langsameren Umsatz von intakten Netzwerkstrukturen hin zu dissoziierten Netzwerkfragmenten und einzelnen Nanopartikeln erwarten. Das beobachtete, langsamere Fortschreiten der Blauverschiebung des Absorbanzmaximums im Falle der Laserbestrahlung mit $I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ gegenüber der Bestrahlung mit höheren Intensitäten (vgl. Abb. 5.10) stimmt mit dieser Überlegung überein.
Nach ca. 70 Minuten wird die Laserbestrahlung beendet. Innerhalb der ersten Minuten nach Beendigung der Laserbestrahlung wird ein rascher Anstieg von λ_p beobachtet, gefolgt von einem langsameren, kontinuierlichem Anstieg. Die rasche anfängliche Rotverschiebung kann durch die Diffusion intakter Nanopartikelnetzwerke in das Probenvolumen, das durch den Weißlichtstrahl vermessen wird, erklärt werden. Das besonders deutliche Auftreten dieser raschen Rotverschiebung im Falle der Messung bei geringer Laserintensität ($I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$) unterstützt die oben angeführte Interpretation einer gedrosselten Netzwerkdissoziation, da hierbei erwartet wird, dass nach der Bestrahlungsphase eine vergleichsweise hohe Anzahl intakter Nanopartikelnetzwerke in der Probensuspension vorliegt. Bei einer hohen Laserintensität verbleiben nach der Bestrahlungsphase kaum intakte Nanopartikelnetzwerke in der Suspension, so dass nur eine schwache anfängliche Rotverschiebung beobachtet wird. Die anfängliche Rotverschiebung endet, sobald sich die Konzentrationsunterschiede in der Partikelsuspension ausgeglichen haben. Im Anschluss schreitet die Rotverschiebung von λ_p mit der gleichen Geschwindigkeit wie vor der Laserbestrahlung fort und erreicht hierbei die gleiche spektrale Position wie zu Beginn des Experiments. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Netzwerkwachstum der zuvor dissoziierten

Netzwerke vollständig reversibel abläuft und lässt schließen, dass die Laserbestrahlung keine permanenten Schäden an der biomolekularen Funktionalität der DNA bewirkt.

5.2.2.2 Vermessung von Schmelzkurven bei gleichzeitiger Laserbestrahlung

Die Bestimmung der DNA-Schmelztemperatur θ_0 durch die Vermessung von DNA-Schmelzkurven ist ein gängiges Verfahren zur Analyse und Charakterisierung von DNA-Sequenzen. In Goldnanopartikelnetzwerken kann die DNA-Schmelztemperatur aus der Auswertung der spektralen Lage der Plasmonenresonanz während einer kontinuierlichen Erhöhung der Probentemperatur θ_{macro} ermittelt werden (s. Abschnitt 4.1.2). Ein photothermisch hervorgerufener Temperaturhub $\Delta\theta_{\mathrm{micro}}$ ist räumlich auf ein mikroskopisches Probenvolumen begrenzt. Dieser mikroskopische Temperaturhub kann zu der lokalen Dehybridisierung von DNA-Doppelsträngen eingesetzt werden. Die mit einem Temperaturfühler gemessenen Probentemperatur θ_{macro} des makroskopisch großen Probenvolumens nimmt hierbei in wesentlich geringerem Maße zu als die mikroskopische Temperatur im laserbestrahlten Probenvolumen. Daher manifestiert sich $\Delta\theta_{\mathrm{micro}}$ bei einer Schmelzanalyse in einer scheinbaren Absenkung der DNA-Schmelztemperatur $\Delta\theta_0$.
Zur Vermessung einer Schmelzkurve wird eine Nanopartikelnetzwerksuspension mit ei-

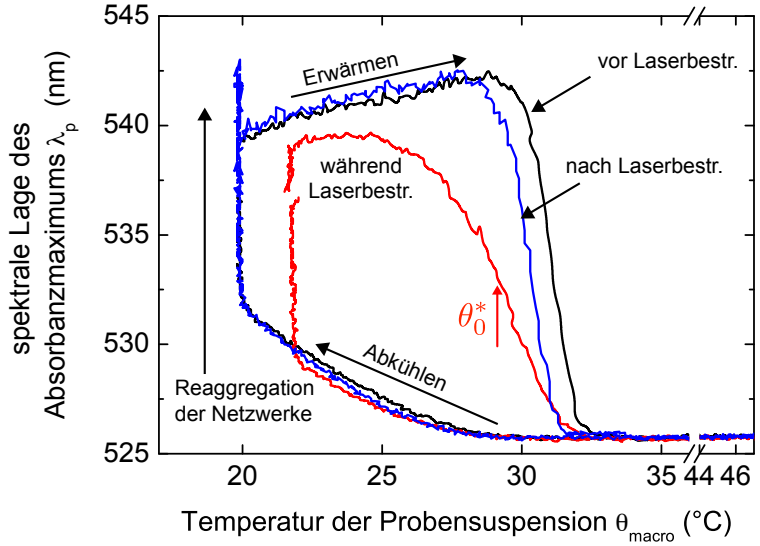


Abbildung 5.11: DNA-Schmelzkurven vor (schwarze Kurve), während (rot) und nach (blau) einer Bestrahlung mit einem Laser ($I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$). Bei dem Temperaturdurchlauf mit Laserbestrahlung ergibt sich die scheinbare Schmelztemperatur zu $\theta_0^* = 29{,}2\,^\circ\mathrm{C}$.

ner Heizrate von 0,5 K/min von einer Temperatur $\theta_{\mathrm{macro}} = 20\,^\circ\mathrm{C}$ auf $50\,^\circ\mathrm{C}$ erwärmt. Im Anschluss wird die Suspension auf die Ausgangstemperatur von $\theta_{\mathrm{macro}} = 20\,^\circ\mathrm{C}$ abgekühlt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, bevor ein erneuter Temperaturumlauf erfolgt. In Abb. 5.11 sind drei aufeinander folgende Schmelzkurven gezeigt. Zunächst wird die Schmelztemperatur konventionell, d. h. ohne zusätzliche Laserbestrahlung, zu $\theta_0 = 31{,}2\,^\circ\mathrm{C}$ bestimmt (schwarze Kurve). Während der Abkühlphase zeigt die

langsame Rotverschiebung die Reaggregation der zuvor separierten Nanopartikel zu Netzwerken an. Die Rotverschiebung setzt sich nach Erreichen der Ausgangstemperatur von $\theta_{\mathrm{macro}} = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$ fort.
Die rote Kurve in Abb. 5.11 zeigt eine Schmelzkurve bei zusätzlicher Laserbestrahlung der Probensuspension mit einer Laserintensität $I = 5\,\mathrm{kWcm}^{-2}$. Die Laserbestrahlung führt zu einer photothermischen Erwärmung der laserbestrahlten Nanopartikelsuspension. Durch Wärmeleitung und Wärmekonvektion aus dem bestrahlten Teilvolumen in die umgebende Probensuspension erhöht sich auch die makroskopische Temperatur, so dass die Schmelzkurve bei $\theta_{\mathrm{macro}} = 21{,}8\,^{\circ}\mathrm{C}$ beginnt. Die scheinbare Schmelztemperatur ergibt sich bei diesem Temperaturdurchlauf zu $\theta_0^* = 29{,}2\,^{\circ}\mathrm{C}$. Die Lasereinstrahlung bewirkt somit einen mittleren, lokal begrenzten Temperaturhub von $\Delta\theta_0 = \theta_0 - \theta_0^* = 2{,}0\,\mathrm{K}$. Während der Abkühlphase bilden sich die Nanopartikelnetzwerke vollständig zurück, wie durch die Rotverschiebung der Plasmonenresonanz ersichtlich ist.
Zur Kontrolle wird abschließend eine dritte DNA-Schmelzkurve aufgenommen, die erneut ohne Laserbestrahlung durchgeführt wird (blaue Kurve). Sie entspricht im Wesentlichen der zu Beginn der Messserie durchgeführten Schmelzkurve. Die leichten Abweichungen zwischen der ersten und der dritten Messkurve werden auch bei einer Abfolge von drei konventionell durchgeführten Schmelzanalysen beobachtet, so dass die Laserbestrahlung als Ursache der Abweichungen ausgeschlossen werden kann. Als Erklärung für die beobachteten Abweichungen kommen chemische Alterungsprozesse der DNA-Moleküle während der mehrstündigen Messung in Frage. Die Laserbestrahlung führt somit zu keiner permanenten Schädigung an der Funktionalität der DNA-Moleküle.
Bei genauer Betrachtung der Schmelzkurve, die bei gleichzeitiger Laserbestrahlung aufgenommen wurde, fällt auf, dass die Netzwerkdissoziation bei einer geringeren Temperatur ($\theta_{\mathrm{macro}} \approx 26{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$) beginnt als dies bei der Schmelzanalyse ohne Laserbestrahlung der Fall war ($\theta_{\mathrm{macro}} \approx 30{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$). Dieser Sachverhalt kann auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden: Zum Einen könnte das gaußförmige Laserstrahlprofil zu erhöhten photothermisch bewirkten Temperaturanstiegen im Zentrum des bestrahlten Probenvolumens führen, so dass bereits bei verhältnismäßig geringen Temperaturen θ_{macro} Netzwerkdissoziationen innerhalb des bestrahlten Probenvolumens auftretetn können (vgl. Abschnitt 5.2.2.1). Der frühe Beginn der Netzwerkdissoziation kann zudem als Hinweis auf eine Dispersität der Nanopartikelnetzwerke hinsichtlich der in ihnen enthaltenen Anzahl von Nanopartikeln und der Partikelanordnung innerhalb der Netzwerke gedeutet werden. Wie in Abschnitt 5.1 anhand von FE-Berechnungen gezeigt, führt eine derartige Dispersität zu Variationen der photothermisch bewirkten Temperaturerhöhung in den einzelnen Nanopartikelnetzwerken. Nanopartikelnetzwerke, in denen dieser Temperaturanstieg besonders ausgeprägt ist, dissoziieren bereits bei einer geringen Temperatur θ_{macro} und tragen zu einer Blauverschiebung des Absorbanzspektrums der Suspension bei.
Ein möglicher Beitrag der Größenverteilung der Nanopartikelnetzwerke zu dem Verlauf einer DNA-Schmelzkurve soll in einem weiteren Experiment untersucht werden. Hierzu werden Schmelzkurven an Nanopartikelnetzwerken unterschiedlicher mittlerer Größen, d. h. mit unterschiedlicher Anzahl von Nanopartikeln pro Netzwerk, vermessen. Die Größe der Netzwerke wird hierbei durch unterschiedlich lange Netzwerkwachstumsphasen erzielt, in denen eine Nanopartikelsuspension unterhalb der DNA-Schmelztemperatur gehalten

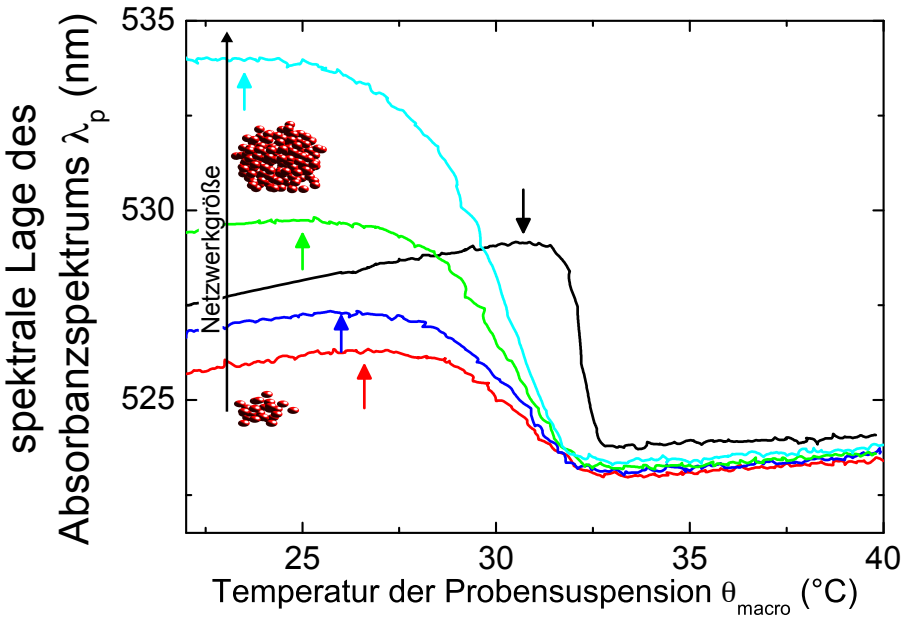


Abbildung 5.12: Vergleich von DNA-Schmelzkurven: Konventionelle Messung (schwarze Kurve), Messungen bei zusätzlicher Laserbestrahlung der Probensuspension (farbig dargestellte Kurven). Bei den Messungen mit Laserbestrahlung enthalten die untersuchten Probensuspensionen Netzwerke, deren mittlere Größe, wie in der Abbildung skizziert, ansteigt. Die Pfeile markieren den Beginn der Dissoziation der Netzwerke bei der Temperatur $\theta_{\mathrm{macro}}^{\mathrm{Beginn}}$.

wird. Die mittlere Größe der Nanopartikelnetzwerke wird qualitativ anhand der Rotverschiebung der Plasmonenlage bestimmt (Abb. 5.12). Unter Laserbestrahlung verringert sich die Temperatur $\theta_{\mathrm{macro}}^{\mathrm{Beginn}}$, bei der die Netzwerkdissoziation beginnt, mit zunehmender Netzwerkgröße. Dieses Ergebnis weist auf den Einfluss der mittleren Netzwerkgröße auf den genauen Kurvenverlauf einer Schmelzkurve hin. Insbesondere führt eine Größenverteilung, bei der ein höherer Anteil an größeren Nanopartikeln vorliegt, zu einem flacheren Verlauf der sigmoidalen Schmelzkurvencharakteristik.

5.3 Mehrstufige, photothermisch gesteuerte DNA-Dehybridisierung in Nanopartikelnetzwerken

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass durch die lokale Temperaturerhöhung in laserangeregten Nanopartikelnetzwerken eine biomolekulare Reaktion gesteuert werden kann. In diesem Abschnitt wird das Konzept einer durch Nanopartikel unterstützten photothermischen Steuerung weiterentwickelt und auf Nanopartikelnetzwerke angewendet, die aus nunmehr zwei Sorten von DNA-Doppelstrangsequenzen aufgebaut werden. Die unterschiedliche Länge und Kodierung beider gewählter DNA-Sequenzen führt dazu, dass die DNA-Sorten unterschiedliche Schmelztemperaturen besitzen. Werden beide DNA-Sequenzen innerhalb derselben Nanopartikelnetzwerke als Linkermoleküle eingesetzt, so

besitzen die Nanopartikelnetzwerke zwei Schmelzübergänge bei zwei unterschiedlichen Schmelztemperaturen.
Derartige Netzwerkstrukturen könnten sich für eine photothermisch gesteuerte Freisetzung von pharmazeutischen Wirkstoffen eignen. Als Wirkstoffe kommen DNA-Interkalatoren in Betracht, da sie sich in die doppelsträngige DNA-Helix einlagern und möglicherweise durch einen Dehybridisierungsvorgang freigesetzt werden könnten. DNA-Interkalatoren, z. B. *cis-Platin*, finden Anwendung bei der chemotherapeutischen Behandlung von Krebserkrankungen [160]. Die Interkalatoreigenschaft, die Replikationsmechanismen einer malignen Zelle durch Einlagerung in die Zell-DNA zu hemmen, wird hierbei als pharmazeutischer Mechanismus genutzt.
Die vorgestellten Nanopartikelnetzwerke bieten sich somit sowohl als Träger von Interkalatoren an, als auch als Aktuator einer gezielten photothermisch herbeigeführten Wirkstoffreisetzung. Der sukzessive Schmelzvorgang der betrachteten Nanopartikelnetzwerke bei zwei unterschiedlichen Schmelztemperaturen könnte in einer derartigen pharmazeutischen Anwendung zur Einstellung der Wirkstoffdosis oder einer zeitlich präzisen Verabreichung des Wirkstoffs während einer Behandlung eingesetzt werden.

5.3.1 Synthese von Nanopartikelnetzwerken mit einer Kern-Schale-Anordnung

Das Prinzip des Netzwerkaufbaus ist in Abb. 5.13 skizziert. Zunächst werden die drei Bestandteile des Netzwerks (A,B,C in Abb. 5.13(a)) separat hergestellt. Ziel des in Abb. 5.13(b) dargestellten Synthesepfads ist es, Nanopartikelnetzwerke mit einer Kern-Schale-Anordnung herzustellen, bei denen die „Schale“ aus Nanopartikeln aufgebaut wird, die mit DNA-Sequenzen niedriger Schmelztemperatur ($\theta_{(1)} \approx 30\,^{\circ}\mathrm{C}$) funktionalisiert sind, während der „Kern“ des Netzwerks DNA-Doppelstränge mit einer höheren Schmelztemperatur ($\theta_{(2)} \approx 60\,^{\circ}\mathrm{C}$) trägt. Ein solcher Netzwerkaufbau gelingt durch die vollständige Absättigung freier einzelsträngiger DNA-Moleküle mit den jeweils komplementären Sequenzen, d. h. durch die Zugabe der komplementären Komponente in großem Konzentrationsüberschuß [161]. Aufgrund der Tatsache, dass sich bei dieser Synthese lediglich eine Lage an Nanopartikeln mit einem „Netzwerkkern“ verbinden, wird erwartet, dass diese Nanopartikelnetzwerke eine deutlich geringere Größe aufweisen als die zuvor betrachteten mehrlagig aufgebauten Nanopartikelnetzwerke. Tatsächlich zeigten spektroskopische Messungen, dass Nanopartikelnetzwerke mit einer Kern-Schale-Anordnung aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Größe und Anzahl an enthaltenen Partikeln lediglich eine schwache Rotverschiebung ihrer Plasmonenlage im Vergleich zu einzelnen Nanopartikeln aufweisen. Aufgrund dieser Einschränkung stellten sich diese Netzwerkstrukturen für spektroskopische Untersuchungen als ungeeignet heraus [161].
Um größere Netzwerke herzustellen, die eine stärkere Rotverschiebung aufweisen, wurden die einzelnen Komponenten A,B,C des Netzwerks in Verhältnissen vermischt, die zu einer vollständige Absättigung freier DNA-Einzelstränge nicht ausreichen. In diesem Fall werden Vernetzungen aus Kern-Schale-Einheiten zu größeren Netzwerkstrukturen erwartet

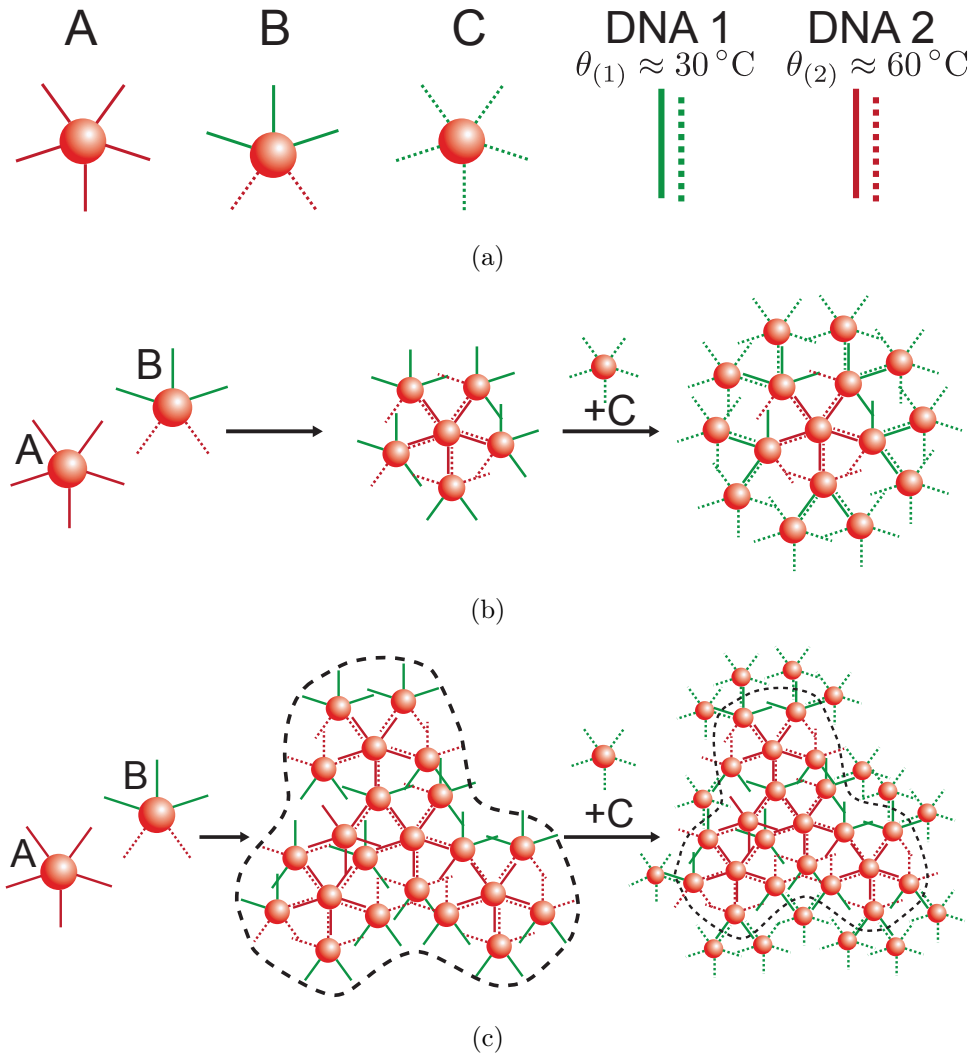


Abbildung 5.13: (a) Skizze der Komponenten, aus denen Nanopartikelnetzwerke mit einer Kern-Schale-Anordnung aufgebaut werden. (b) Synthesepfad zur Herstellung von Nanopartikelnetzwerken mit Kern-Schale-Anordnung: Nach Bildung von Netzwerken aus den Komponenten A und B wird Komponente C zugegeben, die sich schalenförmig anlagert. (c) Alternativer Synthesepfad: Komponente A wird nicht vollständig von Komponente B umhüllt, so dass sich Netzwerkeinheiten untereinander zu größeren Strukturen verbinden. Komponente C lagert sich an die freien DNA-Stränge von Komponente B an. Die resultierenden Netzwerke haben größere Abmessungen und enthalten eine größere Anzahl an Nanopartikeln als die in Teilbild (b) dargestellten Netzwerke. Die gestrichelte Linie dient der Blickführung.

(Abb. 5.13(c)). Dynamische Lichtstreumessungen und Elektronenmikroskopieaufnahmen bestätigten die erfolgreiche Synthese von Netzwerken mit größeren Abmessungen [93,161].

5.3.2 Schmelzanalysen von Nanopartikelnetzwerken mit zwei Schmelzübergängen

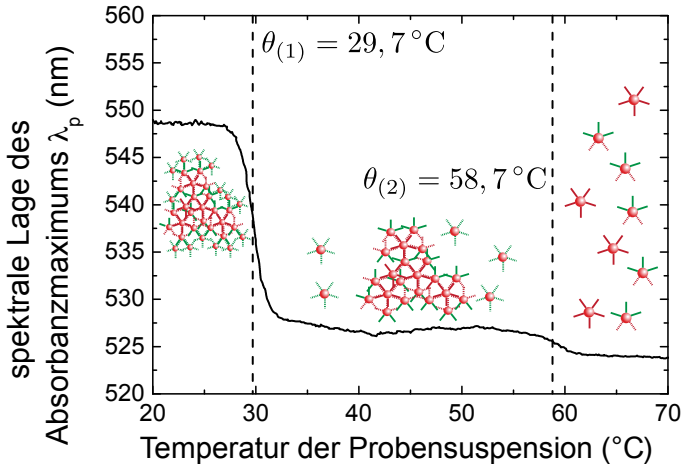
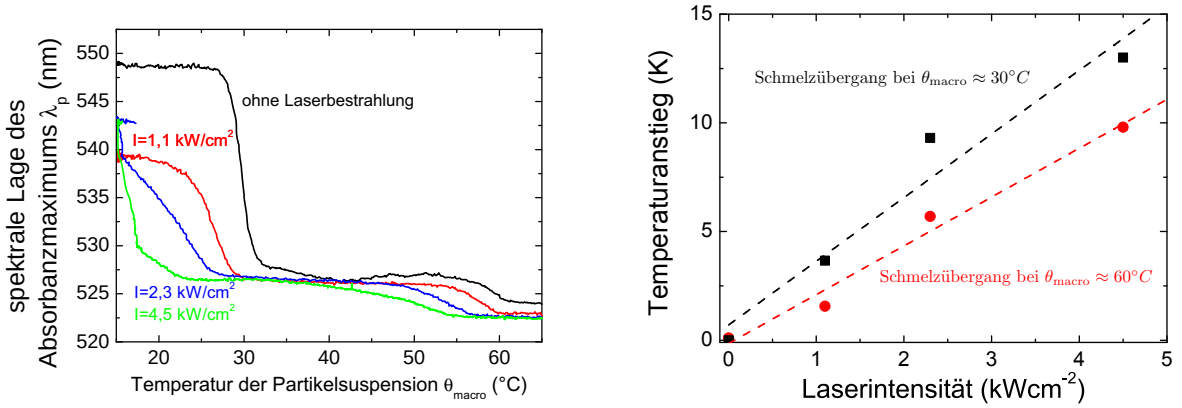


Abbildung 5.14: Typische Schmelzkurve einer Kern-Schale-Nanopartikelnetzwerk-Suspension. Die ermittelten Schmelztemperaturen sind eingetragen, zusätzlich sind die erwarteten Netzwerkzustände illustriert.

Bei einer konventionell durchgeführten Schmelzanalyse zeigten die hergestellten Nanopartikelsuspensionen deutlich zwei Schmelzübergänge bei den Schmelztemperaturen $\theta_{(1)} = 29{,}7\,°C$ und $\theta_{(2)} = 58{,}7\,°C$ (vgl. Abb. 5.14). Die Dissoziation der Netzwerke geht demnach in zwei Schritten vor: Nach Erreichen des niedrigeren Schmelzpunkts $\theta_{(1)} = 29{,}7\,°C$ löst sich zunächst Komponente C aus der Netzwerkstruktur. Netzwerke aus den Komponenten A und B bleiben intakt und werden erst nach Erreichen des höheren Schmelzpunkts $\theta_{(2)} = 58{,}7\,°C$ dissoziiert.
Zur Untersuchung einer möglichen photothermischen Wirkung werden Schmelzkurven der Nanopartikelnetzwerke bei gleichzeitiger Laserbestrahlung vermessen. Für drei unterschiedliche Laserintensitäten $I_1 = 1{,}1\,\mathrm{kWcm^{-2}}$, $I_2 = 2{,}3\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ und $I_3 = 4{,}5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ ergeben sich die in Abb. 5.15(a) gezeigten Schmelzkurven. Zum Vergleich ist eine bei konventioneller Erwärmung aufgenommene Schmelzkurve aufgetragen. Für alle Laserintensitäten treten beide Schmelzübergänge gegenüber den konventionell ermittelten Schmelztemperaturen bei verringerten makroskopischen Temperaturen auf. Diese Beobachtung zeigt, analog zu der bisherigen Interpretation der Schmelzkurven von Nanopartikelnetzwerken, eine erfolgreiche lokal begrenzte, photothermische Steuerung der DNA-Dehybridisierung an. Zudem belegt das Vorliegen beider Schmelzübergänge eine erfolgreiche selektive Steuerung der einzelnen Netzwerkdissoziationsschritte.

Die unterschiedlichen spektralen Lagen der Absorbanzmaxima der Partikelsuspensionen zu Beginn der Messungen erklären sich aus den unterschiedlichen mittleren Netzwerkgrößen der Proben, die sich aus unterschiedlich langen Lagerungszeiten der Partikelsuspensionen ergeben. Die photothermisch hervorgerufene Temperatursteigerung im bestrahl-



(a) (b)

Abbildung 5.15: (a) Schmelzkurven von Nanopartikelnetzwerksuspensionen bei gleichzeitiger Laserbestrahlung mit den Intensitäten $I_1 = 1{,}1\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ (rote Kurve), $I_2 = 2{,}3\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ (blaue Kurve) und $I_3 = 4{,}5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ (grüne Kurve). Zum Vergleich ist eine unter konventionellen Bedingungen aufgenommene Schmelzkurve (schwarz) eingetragen. Bei dieser Abbildung wurden die in grün und in blau dargestellten Schmelzkurven zur besseren Vergleichbarkeit um 2 nm auf der Ordinaten verschoben. (b) Photothermisch, lokal bewirkte Temperatursteigerung in dem vom Laser bestrahlten Probenvolumen gegenüber dem unbestrahlten Probenvolumen in Abhängigkeit der Laserintensität. Die schwarzen Messpunkte zeigen die Temperatursteigerung, die aus dem Schmelzübergang bei $\theta_{\mathrm{macro}} \approx 30\,^{\circ}\mathrm{C}$ ermittelt wurde, die roten Messpunkte zeigen die analogen Ergebnisse aus dem Schmelzübergang bei $\theta_{\mathrm{macro}} \approx 60\,^{\circ}\mathrm{C}$. Zu beiden Datensätzen ist eine lineare Anpassung eingetragen. Die höhere photothermische Einwirkung beim niedrigen Schmelzpunkt $\theta_{(1)}$ weist auf die unterschiedlichen Größen der Nanopartikelnetzwerke hin, die bei dem jeweiligem Schmelzübergang in der Suspension vorliegen.

ten Probenvolumen gegenüber dem unbestrahlten makroskopischen Probenvolumen kann durch den Vergleich der Schmelztemperatur θ_0 mit der scheinbaren Schmelztemperatur θ_0^* ermittelt werden (vgl. Abschnitt 5.2.2.2). Bei den Messungen mit einer Laserintensität von $I_2 = 2{,}3\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ und $I_3 = 4{,}5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ tritt bei der Ermittlung der Schmelztemperatur $\theta_{(1)}$ eine Besonderheit auf: Die Schmelzübergänge zeigen statt des bekannten sigmoidalen Kurvenverlaufs ein annähernd lineares, bzw. stückweise lineares Verhalten (blaue und grüne Kurve in Abb. 5.15(a)). Die Ursache hierfür liegt in der Überlagerung von photothermischer Einwirkung und der durch den Badthermostaten vorgegebenen Erwärmung der Probensuspension. Näherungsweise wird der Schmelzpunkt in diesen beiden Fällen als die Temperatur θ_{macro} abgeschätzt, bei der die Blauverschiebung zwischen den Extremwerten der Plasmonenlage vor bzw. nach Schmelzübergang zur Hälfte fortgeschritten ist. Die ermittelten Temperaturanstiege im laserbestrahlten Probenvolumen sind näherungsweise proportional zur verwendeten Laserintensität (Abb. 5.15(b)). Bei den

Schmelzübergängen der makroskopischen Temperatur $\theta_{(1)} \approx 30\,^{\circ}\mathrm{C}$ ergibt sich eine höhere photothermische Temperatursteigerung als bei den Schmelzübergängen bei $\theta_{(2)} \approx 60\,^{\circ}\mathrm{C}$. Diese Beobachtung kann als Hinweis auf die unterschiedlichen Ursprünge der photothermisch bewirkten Temperatursteigerungen in den laserbestrahlten Nanopartikelsystemen verstanden werden: Beim ersten Schmelzübergang trifft die Laserstrahlung auf intakte Netzwerke, die aus einer großen Partikelanzahl aufgebaut sind und bewirkt einen hohen photothermischen Temperaturanstieg. Beim zweiten Schmelzvorgang liegen kleinere Netzwerke neben einer großen Anzahl einzelner Nanopartikel, die aus der Teildissoziation des ersten Schmelzvorgangs hervorgegangen sind, in der Suspension vor. Die photothermisch hervorgerufene Temperaturhub ergibt sich aus der Summe der Beiträge beider Teilsysteme.

Die gemessenen Temperatursteigerungen liegen bei einer anregenden Laserintensität von $I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ bei ca. $\Delta\theta_{II} = 15\,\mathrm{K}$[3]. Diese Temperaturerhöhung ist etwa um einen Faktor von sieben größer als die Temperaturerhöhung $\Delta\theta_I \approx 2\,\mathrm{K}$, die bei gleicher Laserintensität an Goldpartikelnetzwerken gemessen wurde, die mit einer Sorte von DNA-Sequenzen aufgebaut wurde (vgl. Abschnitt 5.2.2.2). Diese Beobachtung könnte durch den Einfluss der Netzwerkgröße auf die Temperaturhübe innerhalb der Nanopartikelnetzwerke und in deren unmittelbaren Umgebungen gedeutet werden. In Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass photothermisch hervorgerufene Temperaturhübe in den betreffenden *nanoskopischen* Volumenbereichen (vgl. Abschnitt 5.2.1) innerhalb und in der Umgebung eines Netzwerks durch FE-Rechnungen abgeschätzt werden können. Gleichung (5.4) setzt hierbei die photothermisch erreichbaren Temperaturhübe in Beziehung zu der Anzahl N an einzelnen Nanopartikeln, die in einem einzelnen Netzwerk enthalten sind. Unter der Annahme, dass sich diese Anzahl als proportional zu dem Netzwerkvolumen ergibt, kann bei bekannten Netzwerkabmessungen der nanoskopisch hervorgerufene Temperaturhub abgeschätzt werden. Der mittlere hydrodynamische Radius der hier betrachteten Netzwerke wurde durch DLS-Messungen zu $\overline{R}_{II} \approx 700\,\mathrm{nm}$ bestimmt [161]. Für die in Abschnitt 5.2.2.2 untersuchten Netzwerke, die mit einer Sorte von DNA-Sequenzen funktionalisiert wurden, liegen keine Ergebnisse von DLS-Untersuchungen vor. Eine Abschätzung des mittleren hydrodynamischen Radius dieser Netzwerke gelingt jedoch durch die Angabe der spektralen Lage ihrer Plasmonenresonanz im aggregierten Zustand von $\lambda_{\mathrm{p}} \approx 540\,\mathrm{nm}$. Hieraus kann anhand eines von Witten *et. al.* durchgeführten systematischen Vergleichs von Plasmonenresonanz und Nanopartikelnetzwerkgröße [93] ein hydrodynamischer Radius von $\overline{R}_I \approx 300\,\mathrm{nm}$ abgeschätzt werden. Nach Gleichung (5.4) kann der Temperaturanstieg $\Delta\theta_{(II)}$ der in diesem Abschnitt betrachteten Nanopartikelnetzwerke mit dem Temperaturanstieg $\Delta\theta_{(I)}$ der in Abschnitt 5.2.2.2 untersuchten Netzwerke verglichen werden. Diese als grobe Abschätzung zu betrachtende Rechnung liefert

$$\frac{\Delta\theta_{(II)}}{\Delta\theta_{(I)}} = \left(\frac{\overline{R}_{II}}{\overline{R}_I}\right)^2 \approx 5{,}4 \tag{5.6}$$

[3]Der Index „II“ deutet auf das Vorliegen von *zwei* Schmelzübergängen in den betreffenden Nanopartikelnetzwerken hin. Die nachfolgend verwendete Größe $\Delta\theta_I$ bezeichnet analog die Temperatursteigerung in Nanopartikelnetzwerken mit *einem* Schmelzübergang.

mit akzeptabler Übereinstimmung zu dem experimentell ermittelten Faktor von sieben. Die beobachteten, photothermisch hervorgerufenen Temperaturhübe könnten somit plausibel durch den Einfluss der Netzwerkgröße erklärt werden.
Auch die beim zweiten Schmelzpunkt ($\theta_{(2)}$) beobachtete lokale Temperatursteigerung ist mit ca. 10 K bei einer Laserintensität von $I = 5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ deutlich höher als bei den Netzwerken, die aus einer Sorte DNA aufgebaut wurden. Nach dem Schmelzvorgang bei der Temperatur $\theta_{(1)}$ beträgt der mittlere hydrodynamische Radius der Nanopartikelnetzwerke $\overline{R}_{II} \approx 200\,\mathrm{nm}$ und ist somit kleiner als $\overline{R}_I \approx 300\,\mathrm{nm}$. Die unterschiedlichen Netzwerkgrößen können somit in diesem Fall die unterschiedlichen Temperaturerhöhungen nicht erklären. Vermutlich begründet sich der größere Temperaturhub im Falle der mit zwei DNA-Sorten funktionalisierten Nanopartikelnetzwerke stattdessen durch die kollektive photothermische Anregung der großen Anzahl einzelner Nanopartikel, die sich nach dem ersten Schmelzübergang aus der Netzwerkstruktur gelöst haben. Eine abschließende Begründung für die beobachteten, größeren Temperaturhübe kann hier nicht gegeben werden.

5.4 Photothermische Steuerung der Kinetik einer enzymatischen Reaktion

Die bisher untersuchte photothermisch angeregte Dehybridisierung von DNA stand exemplarisch für eine reversible biomolekulare Reaktion. Das Nanopartikelnetzwerk nahm hierbei sowohl die Rolle des Aktuators als auch des Sensors der Reaktion ein. Zudem unterlagen die beteiligten Bestandteile, die DNA und die Goldnanopartikel, keiner chemischen Reaktion im Sinne einer Stoffumwandlung eines Edukts hin zu einem Produkt. Die betrachteten Dehybridisierungsvorgänge bestanden vielmehr in reversiblen Assoziationsprozessen.
In diesem Abschnitt wird untersucht, ob sich metallische Nanopartikel zur photothermischen Steuerung einer enzymatischen Reaktion einsetzen lassen. Enzymatische Reaktionen haben eine herausragende Bedeutung in biochemischen und intrazellulären Prozessen: Beispielsweise steuern Enzyme die meisten Stoffwechselvorgänge im menschlichen Organismus und sind zur intrazellulären Energiegewinnung unabdingbar.
Bei einer enzymatischen Reaktion wird die Stoffumwandlung eines Edukts (sog. *Substrat*) in ein Reaktionsprodukt durch ein Enzym katalysiert. Die Katalyse beeinflusst den Ablauf der Reaktion maßgeblich, indem sie die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt, was zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Die hohe Sensitivität der katalytischen Aktivität eines Enzyms bezüglich der Temperatur stellt den Angriffspunkt einer photothermischen Steuerung dar. Die gezielte photothermische Einstellung der lokalen Temperatur sollte sich somit zur Einstellung der Kinetik der Stoffumwandlung eignen. Für die Untersuchung einer möglichen photothermische Ansteuerung wurden von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Simon (Institut für Anorganische Chemie, RWTH-Aachen University) Enzyme an einzelne Goldnanopartikel angebunden. Es darf erwartet werden, dass der hohe Temperaturhub an der Nanopartikeloberfläche

eine ausgeprägte Änderung der katalytischen Aktivität der angebunden Enzyme bewirkt. Zudem sollte sich die photothermische Einwirkung aufgrund der hohen Lokalität des Erwärmungsvorgangs auf einen kleinen Volumenbereich eingegrenzt erweisen.
In dieser Untersuchung wird die Oxidation des Moleküls ABTS[4] zu einem ABTS$\cdot^+$-Radikal

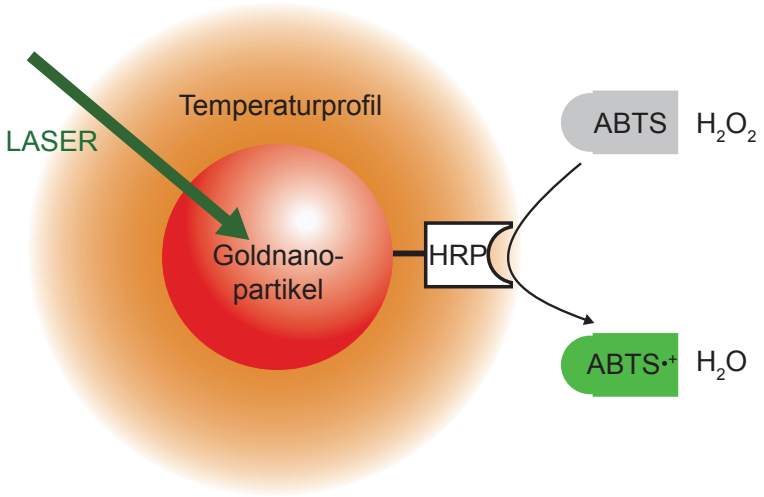


Abbildung 5.16: Prinzip der photothermischen Steuerung der enzymatischen Reaktion $2ABTS + H_2O_2 + 2H^+ \overset{\text{HRP}}{\rightarrow} 2ABTS\cdot^+ + 2H_2O$. Durch eine Lasereinstrahlung wird ein Goldnanopartikel und dessen direkte Umgebung photothermisch erwärmt. Die Aktivität des Enzyms HRP, das an der Oberfläche des Nanopartikels angebunden ist, wird durch die Temperatursteigerung modifiziert und führt zu einer veränderten Reaktionskinetik. Der Stoffumsatz kann spektroskopisch durch eine Farbänderung des farblosen Edukts ABTS hin zu dem Produkt ABTS$\cdot^+$, das einen grünlichen Farbton besitzt, nachverfolgt werden.

betrachtet. Als Oxidationsmittel wird Wasserstoffperoxid (H_2O_2) eingesetzt. Die Reaktion wird durch das Enzym Meerrettichperoxidase (im Weiteren: HRP, engl.: *horseradish peroxidase*) katalysiert:

$$2ABTS + H_2O_2 + 2H^+ \overset{\text{HRP}}{\rightarrow} 2ABTS\cdot^+ + 2H_2O. \tag{5.7}$$

Die gewählte Reaktion besitzt zwei für die experimentelle Durchführung wesentliche Eigenschaften: Zum Einen eignet sich das Enzym HRP gut zur chemischen Anbindung an Goldnanopartikel [87, 162, 163], zum Anderen kann die umgesetzte Stoffmenge des ABTS durch eine Farbänderung des farblosen Edukts in das grünliche ABTS$\cdot^+$-Radikal spektroskopisch vermessen werden. Man beobachtet hierzu den Anstieg der Absorbanz bei der charakteristischen Wellenlänge von $\lambda = 420\,\text{nm}$. Die Abbildung 5.16 illustriert das Prinzip des vorgestellten Experiments.

[4]ABTS ist eine Abkürzung für das Diammoniumsalz mit der vollständigen Bezeichnung: 2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure), CAS-Nummer: 30931-67-0

5.4.1 Charakterisierung des Temperaturverhaltens der enzymatisch katalysierten Oxidation von ABTS

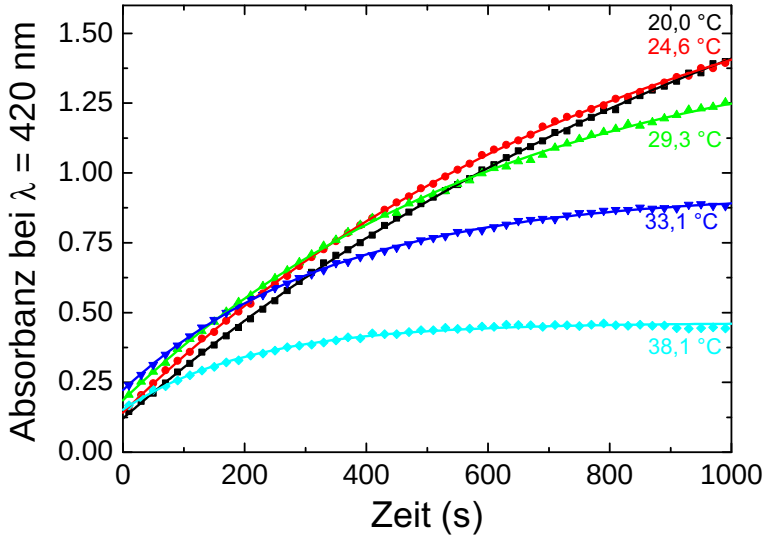


Abbildung 5.17: Zeitlicher Verlauf der Absorbanz der Probensuspension bei der Wellenlänge von $\lambda = 420\,\text{nm}$ (Datenpunkte). Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 20,0 °C und 38,3 °C durchgeführt. Die Absorbanz bei der charakteristischen Wellenlänge $\lambda = 420\,\text{nm}$ dient als Maß für die umgesetzte Stoffmenge an $\text{ABTS}^{\cdot+}$ während des kontinuierlich verlaufenden Stoffumsatzes von ABTS zu $\text{ABTS}^{\cdot+}$. Zu den Datensätzen wurde jeweils eine Anpassung mit Gl. (5.8) durchgeführt (durchgezogene Kurven).

Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der enzymatischen Aktivität HRP-funktionalisierter Goldnanopartikel ohne Einfluss von Laserbestrahlung charakterisiert. Hierzu wird die Oxidation von ABTS (Gl. (5.7)) bei unterschiedlichen Temperaturen θ beobachtet und die umgesetzte Stoffmenge an $\text{ABTS}^{\cdot+}$ anhand der Absorbanzzunahme bei der Wellenlänge $\lambda = 420\,\text{nm}$ gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 5.17). Die Stoffmengen der Edukte werden zu Beginn jeder Messung zu $n_0(\text{ABTS}) = 20\,\mu\text{mol}$ bzw. $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 2{,}5\,\mu\text{mol}$ eingestellt. Die Edukte liegen somit im großen Stoffmengenüberschuß gegenüber der Stoffmenge des Enzyms vor[5]: $n_0(\text{HRP}) < 0{,}1\,\text{nmol}$. Die Stoffumsatzkurven folgen exponentiellen Sättigungsfunktionen, bei denen der zeitliche Verlauf des Stoffumsatzes $\Delta n_{\text{ABTS}^{\cdot+}}(t,\theta)$ durch

$$\Delta n_{\text{ABTS}^{\cdot+}}(t,\theta) = \Delta n_{\text{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta) \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau(\theta)}}) \tag{5.8}$$

[5]Die Ausgangsstoffmenge der HRP ist experimentell nicht zugänglich, da keine Methoden zur präzisen Bestimmung der Molekülbelegungsdichte des Enzyms pro Nanopartikel zur Verfügung stehen [87]. Zieht man die bekannte Belegungsdichte von DNA-Molekülen auf Goldnanopartikeln heran (ca. 30 Moleküle/Partikel), erscheint eine Abschätzung der Belegungsdichte der HRP von maximal 100 Moleküle/Partikel sinnvoll. Mit der bekannten Anzahlkonzentration der Goldnanopartikelsuspension $N \approx 1\,\text{nmol/l}$ folgt die angegebene Abschätzung der Ausgangsstoffmenge $n_0(\text{HRP}) < 0{,}1\,\text{nmol}$ im verwendeten Probenvolumen $V \approx 1\,\text{ml}$.

beschrieben wird. Der zeitliche Verlauf des Stoffumsatzes wird durch den temperaturabhängigen Parameter $\tau(\theta)$ beschrieben. An den Stoffumsatzkurven fällt auf, dass die gesamte während der enzymatischen Reaktion umgesetzte Stoffmenge $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta)$ durch die Reaktionstemperatur θ beeinflusst wird. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da erwartet wurde, dass der Gesamtumsatz $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty)$ ausschliesslich durch die Ausgangsstoffmengen der Edukte (ABTS und H_2O_2) determiniert wird und sich unabhängig von der Reaktionstemperatur θ ergibt. Die Temperatur sollte lediglich einen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben, wie durch die Temperaturabhängigkeit des Parameters $\tau(\theta)$ ausgedrückt wird.
Das beobachtete Temperaturverhalten weist auf die Sensitivität der katalytischen Wirkung des Enzyms bezüglich thermischer Einflüsse hin. Diese thermischen Einflüsse werden im Rahmen des sog. *klassischen Modells*[6] durch zwei konkurrierende Effekte beschrieben: Einerseits führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Steigerung der katalytischen Wirkung des Enzyms, ausgedrückt durch den Reaktionsparameter $k_{\mathrm{cat}}(\theta)$. Andererseits führt eine Temperatursteigerung zu einer erhöhten Denaturierungsrate $k_{\mathrm{inact}}(\theta)$ der Enzyme. Die irreversible Denaturierung von Enzymen führt während des Reaktionsverlaufs zu einer Abnahme an Enzymen, die der Katalyse zur Verfügung stehen. Hierdurch verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit $v(t)$ mit fortschreitendem Reaktionsablauf. Für den hier relevanten Fall einer im Verhältnis zur Enzymstoffmenge im Überschuss vorliegenden Stoffmenge an Edukten kann der zeitliche Verlauf von $v(t)$ durch

$$v(t) = \frac{dn_{\mathrm{Produkt}}}{dt} = k_{\mathrm{cat}}(\theta) \cdot n_{\mathrm{E}}(t=0) \cdot e^{-k_{\mathrm{inact}}(\theta)\cdot t} \tag{5.9}$$

beschrieben werden [164–167]. Die zeitliche Abnahme der Stoffmenge des Enzyms, beginnend bei $n_{\mathrm{E}}(t=0)$, folgt hierbei einem exponentiellen Zerfallsgesetz. Die Integration von Gleichung (5.9) liefert für den zeitlichen Verlauf des Stoffumsatzes:

$$n(t) = n(t=0) + \frac{k_{\mathrm{cat}}(\theta)}{k_{\mathrm{inact}}(\theta)} n_{\mathrm{E}}(t=0)\left(1 - e^{-k_{\mathrm{inact}}(\theta)\cdot t}\right). \tag{5.10}$$

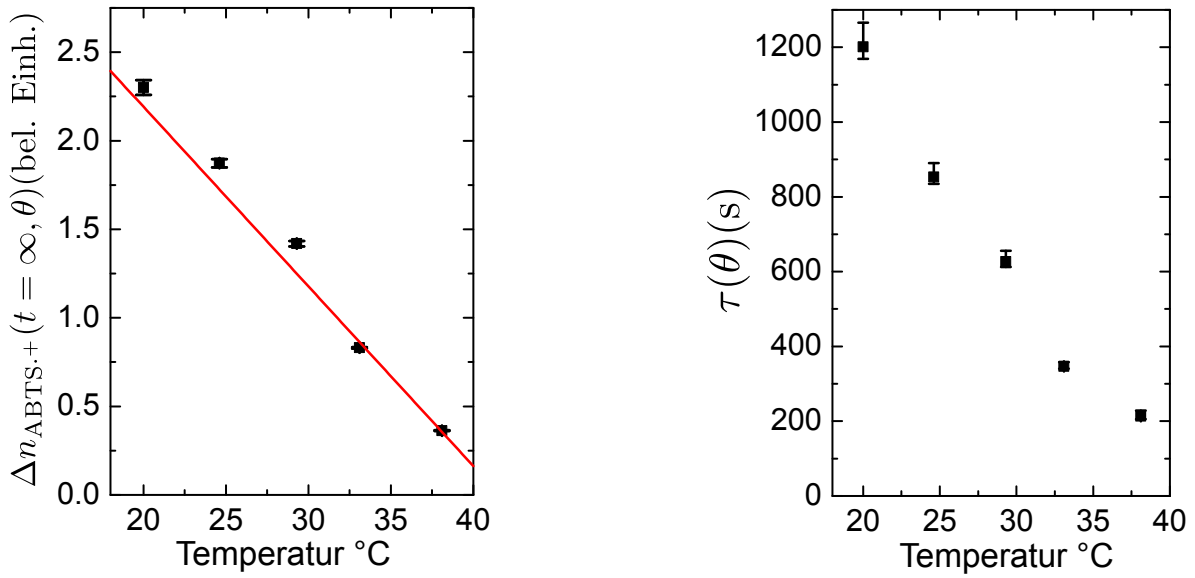
Mit dem Anfangswert $n(t=0)=0$ ergeben sich die Anpassungsparameter aus Gleichung (5.8) durch Vergleich zu:

$$\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta) = \frac{k_{\mathrm{cat}}(\theta)}{k_{\mathrm{inact}}(\theta)} n_{\mathrm{E}}(t=0), \tag{5.11}$$

$$\tau(\theta) = \frac{1}{k_{\mathrm{inact}}(\theta)}. \tag{5.12}$$

Abbildung 5.18 zeigt die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Parameter, die aus Anpassungen der Gleichung (5.8) an die Stoffumsatzkurven ermittelt sind. Die Abnahme der umgesetzten Stoffmenge $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta)$ mit ansteigender Temperatur erklärt sich durch das gemeinsame Auftreten thermischer Aktivierung und Denaturierung des Enzyms. Die Abnahme des Parameters τ spiegelt die Tatsache wieder, dass sich die Zeitdauer, in der eine signifikante Stoffumsetzung erreicht wird, durch thermische Denaturierung

[6] In der englischsprachigen Fachliteratur wird der Begriff „Classical Model“ verwendet [164–166].



(a) (b)

Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit des Sättigungswerts $\Delta n_{ABTS^{\cdot+}}(t = \infty,\theta)$ (Teilbild (a)) und der Stoffumwandlungsrate τ (Teilbild (b)) laut Anpassung der Gleichung (5.8) an die Stoffumsatzkurven. Die eingetragenen Fehlerbalken geben die 95%-Konfidenzintervalle der Anpassungsparameter wieder. In Teilbild (a) ist zusätzlich die Anpassung einer linearen Funktion an die Messwerte gezeigt.

des Enzyms verringert. Der Sättigungswert $n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta)$ kann näherungsweise durch eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur θ der Suspension angepasst werden (vgl. Abb. 5.18(a)). Die Temperaturabhängigkeit des Parameters τ folgt einer nicht-linearen Abhängigkeit (vgl. Abb. 5.18(b)).
Durch eine Betrachtung des bekannten Temperaturverhaltens der Reaktionsparameter $k_{\mathrm{cat}}(\theta)$ und $k_{\mathrm{inact}}(\theta)$ können diese Kurvenverläufe im Rahmen des klassischen Modells bestätigt werden. Für die Reaktionsparameter gilt mit der absoluten Temperatur ($T/K = \theta/°C + 273{,}15$) [164]:

$$k_{\mathrm{cat}}(T) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \cdot e^{-\frac{G_{\mathrm{cat}}}{RT}} \tag{5.13}$$

$$k_{\mathrm{inact}}(T) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h} \cdot e^{-\frac{G_{\mathrm{inact}}}{RT}}. \tag{5.14}$$

Die Größen G_{cat} und G_{inact} bezeichnen die Aktivierungsenergien der katalytischen Reaktion sowie der irreversiblen Denaturierung der Enzyme. Die Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta)$ und $\tau(\theta)$ folgt durch Einsetzen in die Gleichungen (5.11) und (5.12):

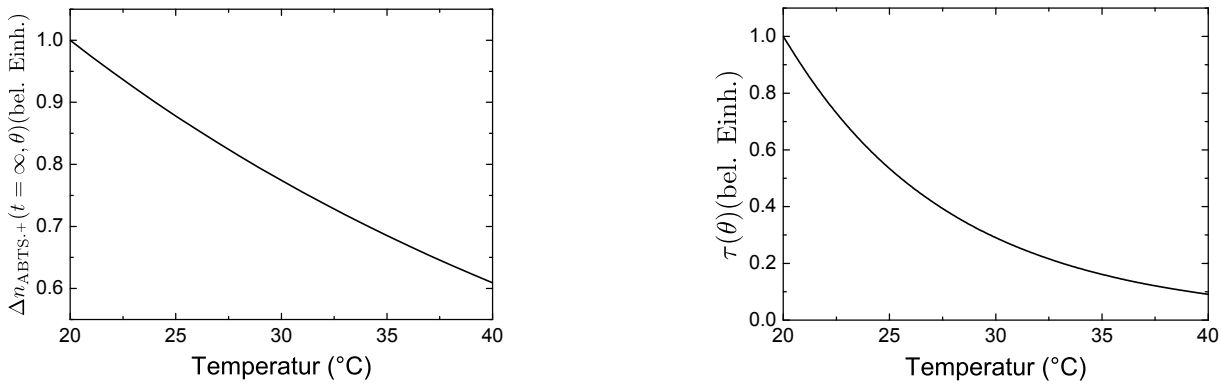
$$\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,T) = n_{\mathrm{E}}(t=0) \cdot e^{\frac{G_{\mathrm{inact}}-G_{\mathrm{cat}}}{RT}} \tag{5.15}$$

$$\tau(T) = \frac{h}{k_{\mathrm{B}}T} \cdot e^{+\frac{G_{\mathrm{inact}}}{RT}}. \tag{5.16}$$

Für beide Parameter sagt diese Rechnung eine exponentielle Abhängigkeit von der absoluten Temperatur voraus. Die Temperaturabhängigkeit des Parameters τ enthält zusätzlich eine reziproke Abhängigkeit ($\propto 1/T$). Eine quantitative Auswertung dieser Gleichungen erfordert Kenntnis über die Ausgangsstoffmenge des Enzyms $n_{\mathrm{E}}(t=0)$ sowie die Parameter G_{cat} und G_{inact}. Wie oben beschrieben ist die Bestimmung von $n_{\mathrm{E}}(t=0)$ experimentell nicht zugänglich. Gleiches gilt für die Parameter G_{cat} und G_{inact}. Für die folgende Auswertung werden diese Parameter durch einen Vergleich mit Ergebnissen einer systematischen experimentellen Untersuchung von ca. 20 unterschiedlichen enzymatischen Reaktionen abgeschätzt [164]. In dieser Untersuchung wurden Aktivierungsenergien und Deaktivierungsenergien in der Größenordnung von 100 kJ/mol ermittelt. Für die hier durchgeführten Berechnungen werden Werte von $G_{\mathrm{cat}} = 70\,\mathrm{kJ/mol}$ und $G_{\mathrm{inact}} = 100\,\mathrm{kJ/mol}$ gewählt, $n_{\mathrm{E}}(t=0)$ wird zu 0,1 nmol abgeschätzt. Die auf Grundlage dieser angenommenen Eingangsparameter berechneten Temperaturabhängigkeiten der Parameter $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta)$ und $\tau(\theta)$ sind als grobe Näherung zu verstehen, die einen qualitativen Vergleich zu dem experimentell bestimmten Temperaturverhalten ermöglichen. Für den Temperaturbereich von $20-40\,°\mathrm{C}$ ergibt die Rechnung übereinstimmend mit den Ergebnissen aus Abb. 5.18 einen annähernd linearer Verlauf für $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta)$ und einen gekrümmten Kurvenverlauf des Parameters $\tau(\theta)$ (Abb. 5.19).

5.4.2 Photothermische Steuerung

Zur Untersuchung einer möglichen photothermischen Steuerung der Aktivität der HRP-Enzyme werden Stoffumsatzkurven bei gleichzeitiger Bestrahlung der Probensuspension



(a) (b)

Abbildung 5.19: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Sättigungswerts $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t=\infty,\theta)$ (Teilbild (a)) und des Reaktionsparameters τ (Teilbild (b)) nach den Gleichungen (5.15) und (5.16)

mit einem fokussierten Laser durchgeführt. Die Laserintensität wird in unterschiedlichen Messdurchläufen systematisch variiert, während die Anfangstemperatur der Probensuspension in allen Messdurchläufen durch einen Badthermostaten auf $\theta = 25\,^{\circ}\mathrm{C}$ eingestellt wird. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2.1 beobachtet, führt Wärmetransport aus dem laserbestrahlten Teilvolumen der Suspension zu einer Erhöhung der Temperatur θ_{macro} im gesamten Probevolumen. Die Stoffumsatzkurven sind in Abb. 5.20 für Laserintensitäten

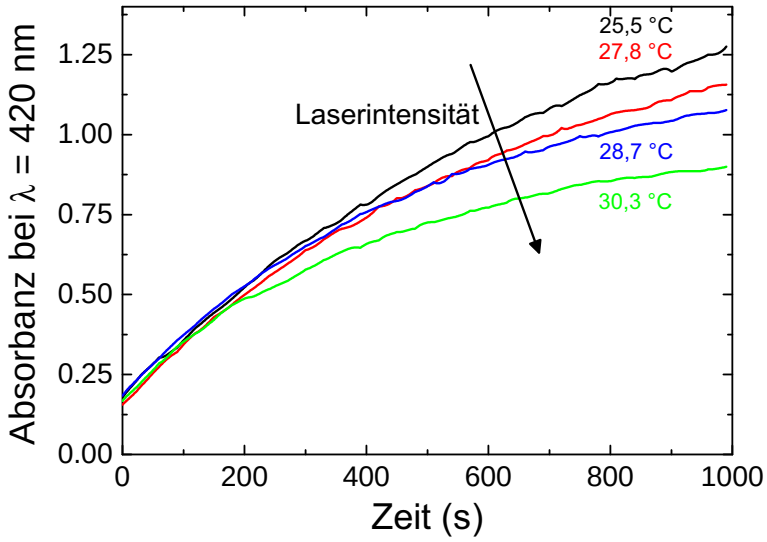


Abbildung 5.20: Stoffumsatzkurven von ABTS zu $\mathrm{ABTS}^{\cdot+}$ bei gleichzeitiger Laserbestrahlung mit ansteigender Laserintensität: $I_1 = 2{,}8\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ (schwarze Kurve), $I_2 = 5{,}7\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ (rote Kurve), $I_3 = 8{,}5\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ (blaue Kurve) , $I_4 = 11{,}3\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ (grüne Kurve). Mit steigender Laserintensität erhöht sich die Temperatur θ_{macro} in der gesamten Probensuspension, wie in der Abbildung angegeben, auf Werte zwischen 25,5 °C und 30,3 °C.

zwischen $I = 2{,}8\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ und $I = 11{,}3\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ zusammen mit den jeweils gemessenen Temperaturen θ_{macro} gezeigt. Für den Vergleich mit den konventionell gemessenen Stoffumsatzkurven werden Anpassungen der Gleichung (5.8) an die Stoffumsatzkurven durchgeführt. Die hieraus ermittelten Anpassungsparameter werden zur Bestimmung eines photothermischen Temperaturhubs verwendet. Der Anpassungsfehler des Parameters τ ist im Durchschnitt ungefähr doppelt so groß wie der Anpassungsfehler des Parameters $\Delta n_{\mathrm{ABTS^{\cdot+}}}(t = \infty,\theta)$. Daher wird letzterer für eine Auswertung der photothermischen Experimente herangezogen. Der ermittelte Parameter $n_{\mathrm{ABTS^{\cdot+}}}(t = \infty,\theta)$ wird gegen die gemessene Temperatur θ_{macro} außerhalb des bestrahlten Probenvolumens aufgetragen (Abb. 5.21). Wie zuvor im Falle der Stoffumsatzkurven, die ohne zusätzliche Laserbestrah-

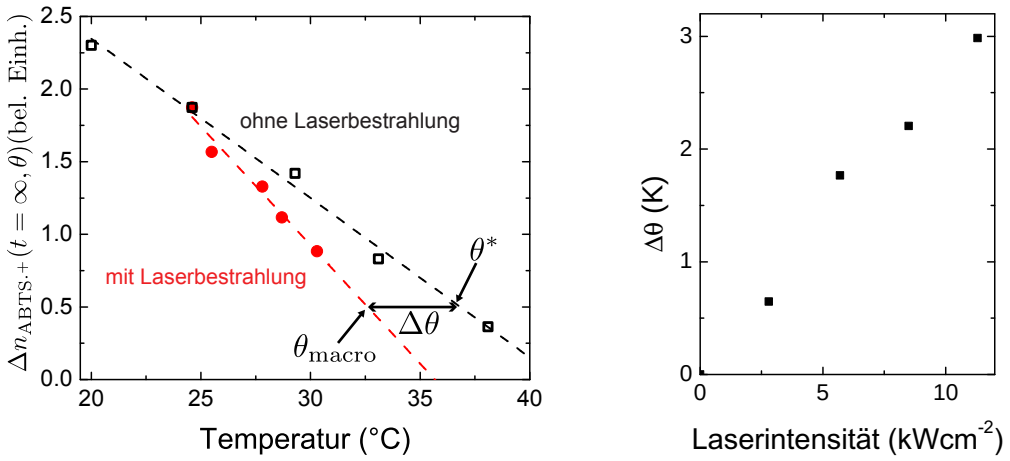


Abbildung 5.21: (a) Temperaturabhängigkeit des Sättigungswertes $n_{\mathrm{ABTS^{\cdot+}}}(t = \infty,\theta)$ bei Laserbestrahlung unterschiedlicher Intensität (rote Punkte) und Vergleich mit der Messserie ohne Laserbestrahlung (schwarze Quadrate) aufgetragen gegen die makroskopische Temperatur θ_{macro}. Beide Messkurven wurden mit einer linearen Funktion angepasst (rote bzw. schwarze gestrichelte Linie). Der Doppelpfeil skizziert exemplarisch die Differenztemperatur $\Delta\theta$, die sich nach den Anpassungen bei einem Sättigungswert von $n_{\mathrm{ABTS^{\cdot+}}}(t = \infty,\theta) \approx 0{,}5$ aus der Differenz der Effektivtemperatur θ^* der Messung ohne Laserbestrahlung und der gemessenen Temperatur θ_{macro} ergibt. (b) Photothermisch erzielte Temperaturerhöhung $\Delta\theta = \theta^* - \theta_{\mathrm{macro}}$ im laserbestrahlten Probenvolumen gegenüber der Temperatur im unbestrahlten Probenvolumen in Abhängigkeit von der Laserintensität.

lung aufgenommen wurden, ergibt sich ein näherungsweise linearer Verlauf des Parameters $n_{\mathrm{ABTS^{\cdot+}}}(t = \infty,\theta)$. Der Kurvenverlauf ist jedoch steiler als bei den Messungen ohne Laserbestrahlung. Bei gleichzeitiger Laserbestrahlung wird demnach bei einer gegebenen Temperatur θ_{macro} eine Aktivität des Enzyms gemessen, die ohne Laserbestrahlung bei einer Temperatur $\theta^* > \theta_{\mathrm{macro}}$ auftrat. Die Temperaturdifferenz $\Delta\theta = \theta^* - \theta_{\mathrm{macro}}$ kann durch den lokalen Temperaturanstieg innerhalb des mikroskopischen Teilvolumens der bestrahlten Probensuspension erklärt werden (vgl. Abschnitt 5.2). Mit zunehmender Laserleistung steigt die ermittelte Temperaturdifferenz $\Delta\theta$ an (Abb. 5.21(b)). Die Beobachtung einer Temperaturdifferenz belegt die erfolgreiche photothermische Manipulation einer enzyma-

tischen Reaktion. Die Lokalisierung des photothermisch hervorgerufenen Temperaturanstiegs, der am ausgeprägtesten im laserbestrahlten Probenvolumen auftritt, kann zudem genutzt werden, um den Ort der photothermisch erhöhten katalytischen Aktivität des Enzyms auszuwählen.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Untersuchung von photothermisch hervorgerufenen Temperaturhüben bei der Laserbestrahlung von Goldnanopartikeln dargestellt.
Finite-Elemente-Rechnungen erlaubten, die erreichbaren Temperaturhübe innerhalb und in der unmittelbaren Umgebung laserangeregter Nanopartikelnetzwerke abzuschätzen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind als Näherung zu verstehen, da konvektive Wärmetransportprozesse bei der theoretischen Erfassung des Problems vernachlässigt werden. Die Finite-Elemente-Rechnungen ermöglichten, den Einfluss struktureller Parameter einzelner Nanopartikelnetzwerke auf die photothermisch erreichbaren Temperaturhübe zu ermitteln. Die Anzahl der einzelnen Nanopartikel, die in einem Nanopartikelnetzwerk enthalten sind und der Abstand der Nanopartikel zueinander wurden bei dieser Untersuchung systematisch variiert. An den Ergebnissen der Finite-Elemente-Rechnungen konnten Tendenzen und funktionale Abhängigkeiten zwischen den berechneten Temperaturhüben und der Netzwerkstruktur gefunden werden. Durch eine Näherungsbetrachtung, in der das in den Finite-Elemente-Rechnungen eingesetzte Netzwerkmodell durch eine einzelne kugelförmige Wärmequelle ersetzt wurde, gelang es, eine analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung zu finden, die die zuvor ermittelten funktionalen Abhängigkeiten erklären konnte.
Die weiteren Abschnitte des Kapitels beschäftigten sich mit experimentellen Untersuchungen, bei denen metallische Nanopartikel zur photothermischen Steuerung biomolekularer Reaktionen eingesetzt wurden. Mit Hilfe eines interferometrischen Messverfahren wurden zunächst die photothermisch erreichbaren Temperaturhübe bei der Laserbestrahlung von Goldnanopartikeln und Goldnanopartikelnetzwerken experimentell bestimmt. Die hierzu verwendete Wellenlänge des Laserlichts ($\lambda = 532\,\mathrm{nm}$) liegt im spektralen Bereich der durch plasmonische Anregung erhöhten Lichtabsorption der untersuchten Goldnanopartikel. Die ermittelten Temperaturhübe lagen bei der Laserbestrahlung mit moderaten Laserintensitäten ($I < 10\,\mathrm{kWcm^{-2}}$) im Bereich einiger Kelvin. Hierauf wurde gezeigt, dass durch die Laserbestrahlung von DNA-verknüpften Goldnanopartikeln Temperaturhübe hervorgerufenen werden können, die auf das vom Laser bestrahlte Teilvolumen der Probensuspension begrenzt sind. Diese Temperaturhübe führen zu DNA-Dehybridisierungsprozessen, mit denen eine Dissoziation der Nanopartikelnetzwerke herbeigeführt wurde. Die molekulare Funktionalität der DNA-Moleküle bleibt bei diesem photothermischen Prozess erhalten, wie das erneute Wachstum der zuvor dissoziierten Netzwerke anzeigte. Der gleiche Sachverhalt trat auch bei der Durchführung von Schmelzanalysen DNA-verknüpfter Nanopartikelnetzwerke zu tage, bei denen zusätzlich zu einer langsamen Erwärmung der Probensuspension durch einen externen Thermostaten eine photothermische Einwirkung

durch die Bestrahlung der Probensuspension mit einem Laser hervorgerufen wurde. Eine eingehende Untersuchung einer Messserie derartiger Schmelzkurven lieferte Hinweise auf den Einfluss der Netzwerkgröße, d. h. der in einem Nanopartikel enthaltenen Anzahl einzelner Nanopartikel, auf den photothermisch hervorgerufenen Temperaturhub.
Eine weitere Untersuchung hatte zum Ziel, die photothermische Steuerung eines mehrstufigen biomolekularen Prozesses zu demonstrieren. Zu diesem Zweck wurden Goldnanopartikelnetzwerke photothermisch angeregt, bei denen die Verknüpfung der Nanopartikel durch zwei unterschiedliche Sorten von DNA-Sequenzen herbeigeführt wurden. Diese Netzwerke zeigten bei einer DNA-Schmelzanalyse zwei Schmelzübergänge bei unterschiedlichen Temperaturen. Beide Schmelzübergänge konnten getrennt voneinander durch die Einstrahlung eines Lasers herbeigeführt werden und somit die photothermische Steuerung eines mehrstufigen Prozesses gezeigt werden.
In einem weiteren Teilprojekt wurde die Kinetik einer enzymatischen Reaktion durch die Laserbestrahlung einzelner Goldnanopartikel photothermisch gesteuert. Die Oberflächen der Goldnanopartikel waren zu diesem Zweck mit Enzymen funktionalisiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich der photothermisch bewirkte Temperaturhub in der Umgebung der Nanopartikel auf die katalytische Aktivität der Enzyme auswirkt. Dieser Mechanismus konnte zur Einstellung der Kinetik einer in der Probensuspension ablaufenden chemischen Reaktion genutzt werden.

6 Untersuchung der optischen Eigenschaften einzelner Goldnanopartikel mit Hilfe einer optischen Pinzette

6.1 Spektroskopische Vermessung einer großen Anzahl einzelner Goldnanopartikel

Eine präzise Bestimmung der optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel gelingt durch die spektroskopische Vermessung einzelner Nanopartikel. Das Messsignal ist hierbei frei von spektralen Beiträgen von Größe- und Formverteilungen der Nanopartikel, wie sie bei der Spektroskopie eines Partikelensembles auftreten. Die Vermessung einer statistisch relevanten Anzahl einzelner Partikel ist deutlich aufwendiger als die Durchführung einer Ensemblemessung und erfordert eine längere Messzeit. Eine deutliche Effizienzsteigerung der Einzelpartikelspektroskopie wird durch den Einsatz der bildgebenden Methode erreicht, bei der gleichzeitig mehrere Streulichtspektren einzelner Nanopartikel aufgenommen werden können (vgl. Abschnitt 4.2.1 und Ref. [33]). In einer kürzlich von Becker *et. al.* vorgestellten Erweiterung dieser Methode wird eine LCD-Anzeige in den Mikroskopiestrahlengang eingefügt. Durch die sukzessive Freischaltung von Bildpunkten der LCD-Anzeige kann die mikroskopierte Probenebene abgerastert werden. Hierdurch wird die Aufnahme der Streulichtcharakteristiken von ca. 250 einzelnen Nanopartikeln innerhalb weniger Minuten erreicht [168].
Durch den Einsatz einer optischen Pinzette gelingt die Vermessung einer vergleichbaren Anzahl an Nanopartikeln. Die Messgeschwindigkeit liegt hierbei mit ca. 60 gemessenen Nanopartikelspektren pro Stunde deutlich unter der von Becker *et. al.* erreichten Messgeschwindigkeit. Der Einsatz der optischen Pinzette besitzt jedoch den Vorteil, dass die Nanopartikel während des Messvorgangs nicht auf einem Substrat geträgert sind, sondern in der Suspension fixiert werden und somit von einem homogenen dielektrischen Medium umgeben sind. Die gemessenen Einzelpartikelspektren werden hiermit nicht durch Substrateinflüsse beeinträchtigt (vgl. Abschnitt 2.4.4), so dass ein direkter Vergleich der Einzelpartikelspektren mit den Vorhersagen der Mie-Theorie möglich erscheint.

6.1.1 Messablauf

Die optische Pinzette (vgl. Abschnitt 4.2.2) wird zunächst auf einen dünnen Flüssigkeitsfilm der Nanopartikelsuspension gerichtet. Der Laserfokus liegt hierbei in mittlerer Höhe des Flüssigkeitsfilms. Während des gesamten Messverlaufs wird der Wirkungsbereich der optischen Pinzette im Dunkelfeldmikroskop abgebildet und gleichzeitig kontinuierlich spektroskopisch vermessen. Sofern kein Nanopartikel in der optischen Pinzette eingefangen ist, geben die gemessenen Spektren den Streulichtuntergrund der Dunkelfeldabbildung wieder. Die suspendierten Nanopartikel diffundieren in der Partikelsuspension aufgrund brownscher Bewegung sowie Konvektion der Flüssigkeit. Dies führt dazu, dass einzelne Nanopartikel in zufälligen Zeitabständen von der Größenordnung einer Minute in das Potential der optischen Pinzette gelangen und eingefangen werden. Ein erfolgreicher Einfang eines Nanopartikels äußert sich in einem deutlichen Intensitätsanstieg des von Nanopartikel in das Mikroskopobjektiv gestreute Weißlicht der Mikroskopbeleuchtung. Sobald ein derartiger Intensitätsanstieg durch die CCD-Kamera detektiert wird, startet eine Spektroskopiemessung mit erhöhter Messzeit zur Aufnahme eines Einzelpartikelspektrums. Nach Beendigung dieser Aufnahme wird der Laserstrahl der optischen Pinzette durch eine elektrisch steuerbare Klappblende für einige Sekunden unterbrochen. Das eingefangene Partikel diffundiert aus dem Messbereich und gibt die optische Pinzette für die nachfolgende Messung frei. Durch das erneute Öffnen der Klappblende wird der nächste Messumlauf begonnen.

6.1.2 Ergebnisse

Während einer Messdauer von ca. 5 Stunden wurden an einer Goldnanopartikelsuspension (mittlerer Radius: $\overline{R} = 39 \pm 3{,}1\,\mathrm{nm}$) über 250 Streulichtspektren einzelner Nanopartikel aufgenommen. Die in der Probensuspension gemessenen Einzelpartikelspektren stimmen insgesamt gut mit Vorhersagen der Mie-Theorie überein, bei der als Eingangsparameter der Berechnung als Brechungsindex der homogenen Umgebung $n_\mathrm{W} = 1{,}33$ für Wasser gewählt wird. Die Resonanzenergie und die spektrale Breite der untersuchten Nanopartikel wird durch eine Anpassung einer Lorentzfunktion an die Streulichtspektren ermittelt (vgl. Abb. 6.1). Für eine übersichtliche Darstellung der spektralen Charakteristiken der 250 Streulichtspektren eignet sich eine Auftragung der Linienbreite gegen die Resonanzlage der jeweiligen Einzelpartikelspektren (Abb. 6.2). Man beobachtet eine Verteilung der Messpunkte um die von der Mie-Theorie vorhergesagten Werte der Resonanzenergie $\overline{E}_{\mathrm{res,\ Mie}} = 2{,}225 \pm 0{,}019\ e\mathrm{V}$ und der Linienbreite $\overline{\Gamma}_{\mathrm{res,\ Mie}} = 0{,}3360 \pm 0{,}024\ e\mathrm{V}$. Die angegebenen Abweichungen dieser theoretischen Vorhersagen ergeben sich aus der vom Hersteller angegebenen Größenverteilung der untersuchten Goldnanokugeln (mittlerer Radius $\overline{R} = 39 \pm 3{,}1\,\mathrm{nm}$). Die Mittelwerte und Standardabweichungen der spektralen Charakteristiken aller gemessenen Streulichtspektren ergeben sich zu: $\overline{E}_{\mathrm{res}} = 2{,}230 \pm 0{,}029\ e\mathrm{V}$, $\overline{\Gamma}_{\mathrm{res}} = 0{,}3365 \pm 0{,}029\ e\mathrm{V}$. Die Ergebnisse stimmen insgesamt gut mit der Vorhersage der Mie-Theorie überein. Der Vergleich der Messpunkte mit den Vorhersagen der Mie-Theorie für unterschiedlichen Partikelradien (rote Kurve in Abb. 6.2) zeigt, dass die ermittelte Verteilung der Streulichtcharakteristiken nicht ausschließlich durch eine Variation

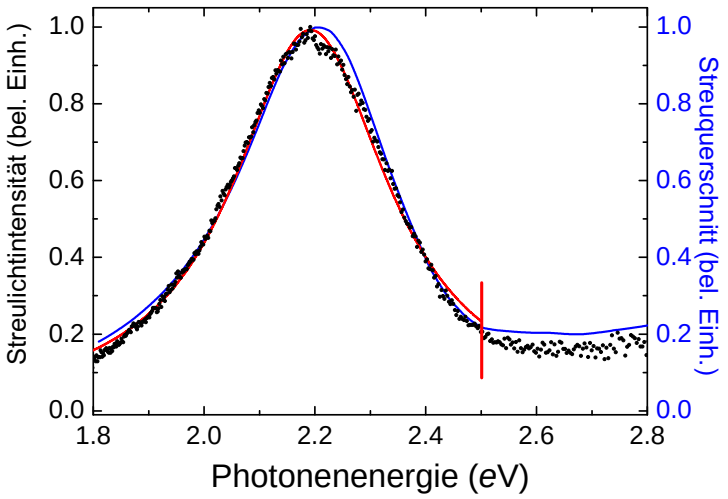


Abbildung 6.1: Typisches Streulichtspektrum eines einzelnen Goldnanopartikels (schwarze Messpunkte), das mit einer optischen Pinzette innerhalb einer wässrigen Suspension am Beobachtungsort eingefangen ist. Zum Vergleich ist der Streuquerschnitt eingezeichnet, der sich aus der Mie-Theorie ergibt (blaue Kurve). Zur Auswertung von Resonanzlage und Linienbreite wird eine Lorentzfunktion an die Messpunkte angepasst (rote Kurve). Aufgrund der erhöhten Streulichtintensität, die durch Interbandabsorptionen im hohen Photonenenergiebereich auftritt, wird die Anpassung einer Lorentzfunktion auf Photonenenergien unterhalb 2,5 eV beschränkt.

des Partikelradius der nominell sphärischen Nanopartikel erklärt werden kann. Ähnliche Verteilungen in experimentell ermittelten Streulichtcharakteristiken wurden in Einzelpartikelstudien geträgerter Nanopartikel beobachtet [22, 69, 168]. In diesen Arbeiten wurden die breiten Verteilungen auf spektrale Einflüsse durch individuelle Formabweichungen der Nanopartikel von der nominell sphärischen Geometrie (z. B. Facettierungen), elektrische Aufladungen der Partikel sowie chemische Beeinträchtigungen der Partikelumgebung (z. B. durch geringfügige Kontaminationen) zurückgeführt. Im Falle geträgerter Nanopartikel werden die spektralen Charakteristiken zusätzlich durch das unterliegende Substrat beeinflusst.

In der hier gezeigten Untersuchung suspendierter Nanopartikel kann ein spektraler Einfluss eines Substrats ausgeschlossen werden. Es lässt sich daher vermuten, dass Beiträge aus Formschwankungen der Partikel sowie Einflüsse der Partikeloberfläche bereits ausreichen, um bedeutende Abweichungen der spektralen Charakteristik einzelner Goldnanopartikel von den Vorhersagen der Mie-Theorie zu bewirken.

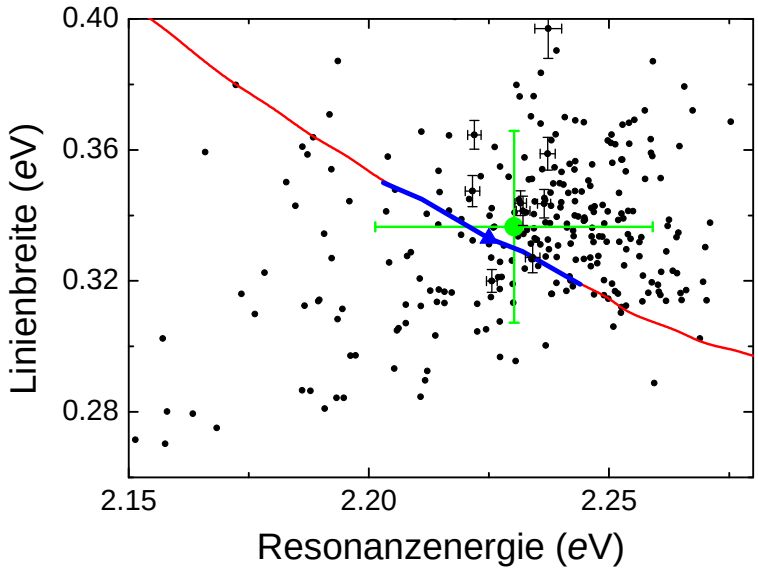


Abbildung 6.2: Spektrale Streulichtcharakteristiken von ca. 250 einzelnen Goldnanopartikeln (mittlerer Radius $\overline{R} = 39 \pm 3{,}1\,\mathrm{nm}$), die durch eine optische Pinzette innerhalb einer Partikelsuspension eingefangen wurden (schwarze Messpunkte). Für eine repräsentative Auswahl der Messergebnisse sind (schwarze) Fehlerbalken eingetragen, die das 95%-Konfidenzintervall der Resonanzenergie bzw. der Linienbreite aus der Anpassung einer Lorentzfunktion an das jeweilige Streulichtspektrum angeben. Der Mittelwert der Ergebnisse ist als grüner Punkt mit den Standardabweichungen als Fehlerbalken gezeigt. Zusätzlich sind die Vorhersagen der Mie-Theorie für Goldnanopartikel mit den Radien zwischen 30 nm und 50 nm als rote Kurve eingetragen. Der blau hervorgehobene Bereich kennzeichnet die Vorhersagen für die Größendiversität der untersuchten Partikelsuspension. Das blaue Dreieck gibt den Wert für den mittleren Radius $\overline{R} = 39\,\mathrm{nm}$ an.

6.2 Einsatz der optischen Pinzette zur Untersuchung des Einflusses eines Substrats auf die spektrale Charakteristik einzelner Goldnanopartikel

In Abschnitt 2.4.4 wurde der Einfluss eines unterliegenden Substrats auf die spektrale Charakteristik metallischer Nanopartikel diskutiert. Die experimentelle Erfassung dieses subtilen spektralen Einflusses erfordert besondere Messmethoden. Ein einfacher Vergleich der Streulichtspektren suspendierter Nanopartikel mit geträgerten Nanopartikeln liefert häufig nur ungenaue Aussagen über den Substrateffekt, da die spektralen Einflüsse von Form- und Größenschwankungen dieser *unterschiedlichen* Partikelgruppen die spektralen Auswirkungen des Subtrateffekts überlagern. Die gleichen Hindernisse treten auch bei Einzelpartikeluntersuchungen auf, die an unterschiedlichen Proben mit wechselndem Substratmaterial durchgeführt werden [73].
In diesem Abschnitt wird eine optische Pinzette eingesetzt, um die spektralen Einflüsse eines Substrats zu studieren. Hierzu wird das Streulichtspektrum ein- und desselben Nanopartikels in wässriger Umgebung und nach einer Deposition auf einem Substrat aufgenommen. Zunächst wird ein einzelnes Nanopartikel, das in einer wässrigen Suspension diffundiert, mit einer optischen Pinzette eingefangen und spektroskopisch vermessen. Im Anschluss wird das eingefangene Nanopartikel durch eine langsame Änderung der Fokusposition des als optische Pinzette eingesetzten Laserstrahls auf eine markierte Substratposition abgelegt. Aus den Änderungen der Streulichtcharakteristik des Nanopartikels, die sich bei diesem Ablagerungsvorgang ergeben, erhofft man sich, Rückschlüsse auf den spektralen Einfluss des Substrats ziehen zu können. Es ist hierbei fraglich, ob neben den erwarteten dielektrischen Einflüssen des Substrats weitere Effekte wie Formänderungen des Nanopartikels beim Auftreffen auf das Substrat oder chemische Reaktionen zwischen Nanopartikel und Substrat zu spektralen Änderungen des Streulichtsignals beitragen.
Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde das farblose Salz Magnesiumfluorid (im Weiteren: MgF_2) als Substratmaterial gewählt. Magnesiumfluorid ist im gesamten untersuchten Spektralbereich transparent und eignet sich daher für die spektroskopische Vermessung deponierter Nanopartikel. Zudem gilt MgF_2 im Vergleich zu anderen gängigen Substratmaterialien (z. B. Siliziumdioxid) als weniger chemisch reaktiv, so dass eine geringe chemische Wechselwirkung zwischen Substrat und deponierten Nanopartikeln erwartet wird. Der dielektrische Einfluss eines Substrats bei optischen Frequenzen lässt sich an der Differenz der Brechungsindizes des Suspensionsmediums und des Substrates abschätzen. In der vorliegenden Messanordnung ergibt sich aus den Brechungsindizes von Wasser ($n = 1{,}33$) und MgF_2 ($n_{MgF_2} = 1{,}38$ [169]) eine geringe Differenz von $\Delta n = n - n_{MgF_2} = -0{,}05$, so dass eine schwache dielektrische Beeinflussung des Nanopartikelspektrums bei der Substratablagerung erwartet wird. Die Mie-Theorie sagt für diese Änderung des Brechungsindizes eine Rotverschiebung der Resonanzlage von der Größenordnung von 30 meV und eine geringfügige Änderung der Linienbreite voraus (s. Abb. 6.3).
Zur Herstellung eines MgF_2-Substrats wird eine MgF_2-Schicht von einigen hundert Nanometern Schichtdicke auf ein kommerziell erhältliches Mikroskopsubstrat aufgedampft. Für den Aufdampfvorgang standen die Schichtdepositionsanlagen des 1. Physikalischen

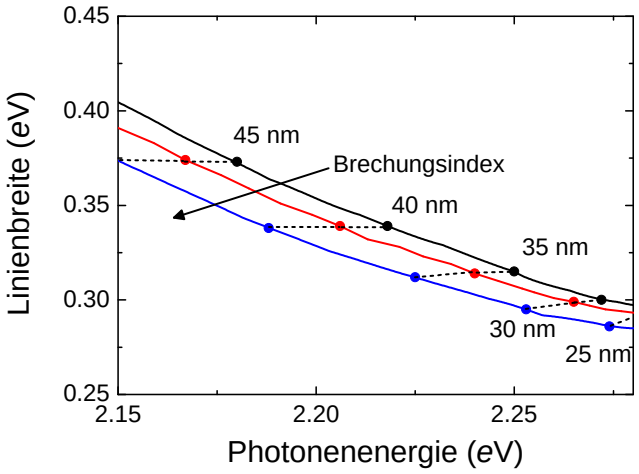
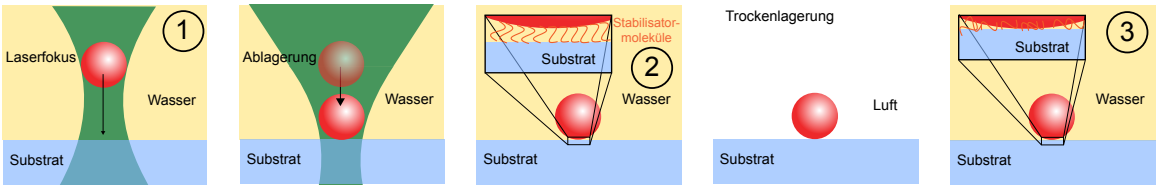


Abbildung 6.3: Vorhersagen der Mie-Theorie für die spektrale Charakteristiken sphärischer Nanopartikel mit variierende Radien $R = 25\,\text{nm} - 50\,\text{nm}$. Der Brechungsindex des Umgebungsmediums wurde von $n_1 = 1{,}33$ (Wasser, schwarze Kurve) über $n_2 = 1{,}35$ (rote Kurve) zu $n_3 = 1{,}38$ (MgF_2, blaue Kurve) variiert. Einzelne Werte für die angegebenen Partikelradien sind hervorgehoben und durch gestrichelte Linien zwischen der Kurven verbunden.

Instituts zur Verfügung. Eine detaillierte Beschreibung der Schichtherstellung findet sich in den Referenzen [77, 133].
In einem weiteren Abschnitt des Experiments werden die Prozesse, die bei der Anlagerung eines Partikels auf einem Substrat stattfinden, genauer untersucht. Hierbei wird insbesondere versucht, einen möglichen Einfluss von Stabilisatormolekülen abzuschätzen, die an der Nanopartikeloberfläche chemisch angebunden sind. Die angebundenen Stabilisatormoleküle stehen im Verdacht, durch die von ihnen ausgehende dielektrische Modifikation der Nanopartikelumgebung das Streulichtspektrum zu beeinflussen. Zudem wird vermutet, dass sie die Anlagerung des Partikels an eine Substratoberfläche behindern, indem sie als Abstandshalter zwischen Partikel und Substrat fungieren. Diese unvollständige Anlagerung des Partikels würde mit einem abgeschwächten spektralen Einfluss des Substrats auf das Streulichtspektrums des deponierten Nanopartikels einhergehen [6].

6.2.1 Messablauf

Der Ablauf der Messung ist in Abb. 6.4 illustriert. Zunächst wird ein Nanopartikel mit der optischen Pinzette in der Suspension gefangen und spektroskopisch vermessen (Messung ①). Anschließend wird das Nanopartikel durch langsames Verfahren des Laserfokus auf ein Substrat abgelegt. Nach der Deposition des Nanopartikels wird der Laser abgeblendet und das Streulichtspektrum des Nanopartikels erneut aufgenommen (Messung ②). Daraufhin wird die über dem Substrat stehende Partikelsuspension durch einen Trocknungsvorgang entfernt. Nach der Trocknung wird das Probengefäß mit hochreinem Wasser befüllt. Mit Hilfe der Mikrostrukturierung des Substrats (s. Abschnitt 4.2.2.2)



(a) (b) (c) (d) (e)

Abbildung 6.4: Messablauf zur Ermittlung des Substrateffekts an einem einzelnen Goldnanopartikel. Die eingekreisten Ziffern bezeichnen die drei Spektroskopiemessungen des Streulichtsignals des Partikels. (a) Ein Nanopartikel wird durch die optische Pinzette in der Suspension eingefangen und spektroskopisch vermessen (Messung ①). (b) Durch Änderung der Fokusposition der optischen Pinzette wird das Partikel auf einem Substrat abgelegt. (c) Das Partikel wird zum zweiten Mal spektroskopisch vermessen (Messung ②). Ein möglicher Einfluss der Stabilisatormoleküle, die das Nanopartikel in einem geringen Abstand zur Probe fixieren, ist angedeutet. (d) Die Probe wird getrocknet. (e) Nach Wiederbefüllung des Probengefäßes mit hochreinem Wasser wird das Partikel ein drittes Mal spektroskopisch vermessen (Messung ③). Man erwartet, dass die Stabilisatormoleküle während der Trocknung bzw. Trockenlagerung kollabieren, so dass sich das Partikel in direktem Kontakt zu dem Probensubstrat befindet. Abbildungen in Anlehnung an Ref. [46]

kann das zuvor vermessene Partikel im Mikroskop wieder gefunden und ein drittes Mal spektroskopisch vermessen werden (Messung ③).

6.2.2 Ergebnisse

Für die drei Messabschnitte werden Plasmonenenergie und Linienbreite von 15 Nanopartikeln durch die Anpassung einer Lorentzfunktion an die Streulichtcharakteristik bestimmt. Zur Untersuchung des Subtrateffekts werden die spektralen Änderungen, die sich nach den einzelnen Messabschnitten ergeben, aufgetragen (vgl. Abb. 6.5). Zunächst werden die spektralen Veränderungen bei der Deposition des Nanopartikels auf einem Substrat betrachtet (Abb. 6.5): Die Änderungen der spektralen Charakteristika treten innerhalb großer Wertebereiche auf: $\Delta E_{\mathrm{res}} = -40...20$ meV, $\Delta\Gamma = -70...70$ meV. Diese beobachteten Änderungen liegen teilweise deutlich über den von der Mie-Theorie aufgrund der dielektrischen Beiträge des Substrateffekts vorhergesagten spektralen Änderungen eines exakt sphärischen Nanopartikels (vgl. Abb. 6.3). Weiterhin ist bei den 15 untersuchten Nanopartikeln keine Korrelation zwischen dem Verhalten der Resonanzlage und der Linienbreite ersichtlich. Die Messergebnisse sind in Abb. 6.5(c) zusammengefasst. Hierzu sind für 15 Nanopartikel die Änderungen von Resonanzlage und Linienbreite, die sich durch den Depositionsvorgang ergaben, durch Pfeile dargestellt. Diese Zusammenfassung zeigt, dass die gemessenen Streulichtcharakteristiken in akzeptabler Übereinstimmung mit der von der Mie-Theorie (rote und blaue Kurve in Abb. 6.5(c)) vorhergesagten Werten liegen. An dem spektralen Verhalten, das bei der Deposition der Nanopartikel auftritt, kann jedoch keine Tendenz abgelesen werden.
Die ermittelten Ergebnisse weisen deutlich auf das Vorliegen von spektralen Beiträgen

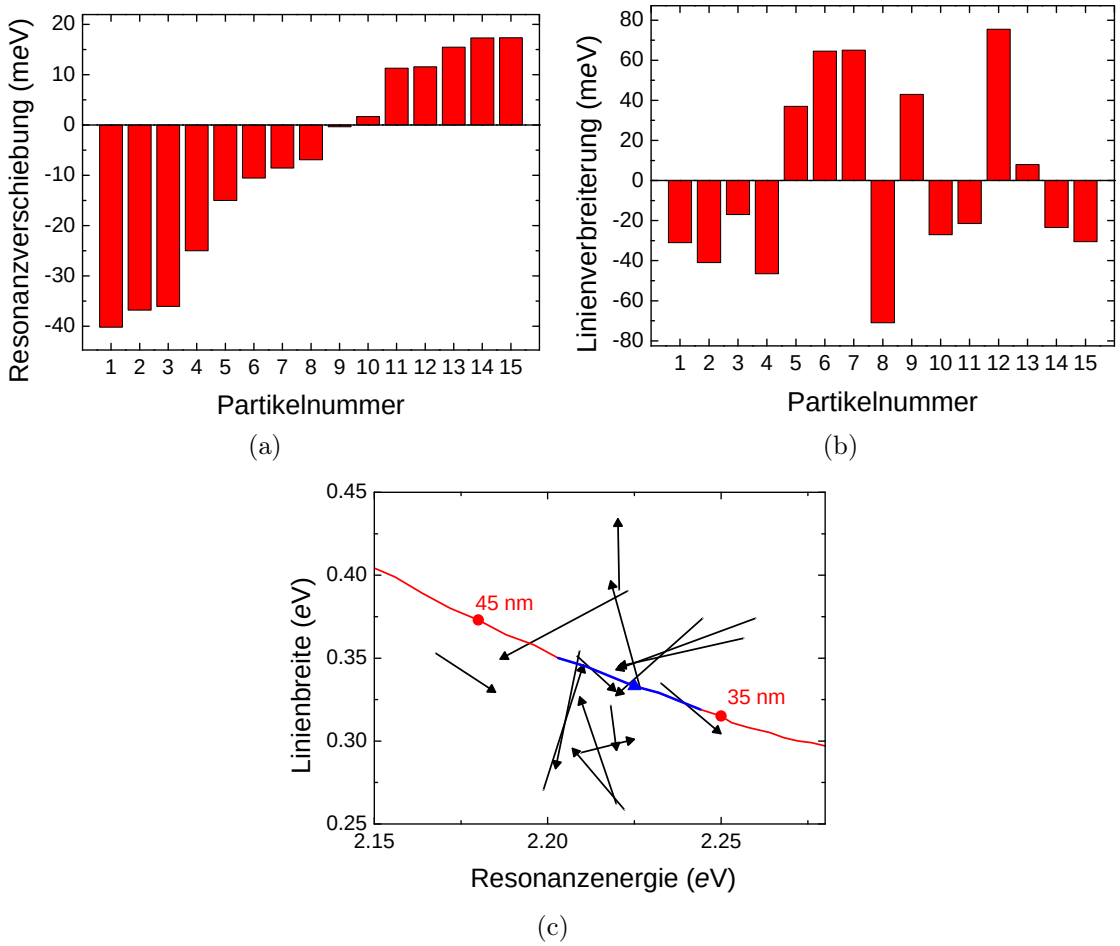
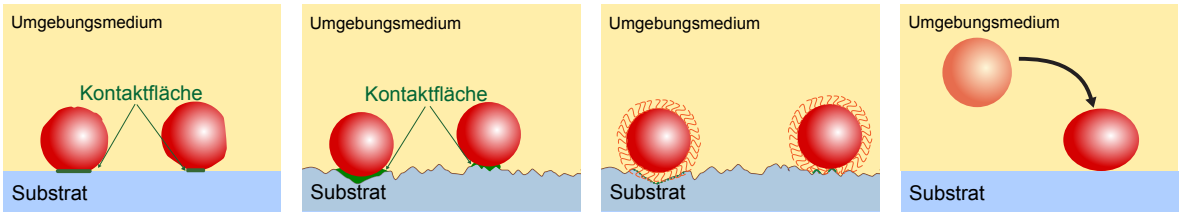


Abbildung 6.5: Spektrale Änderungen der Streulichtcharakteristiken von 15 einzelnen Nanopartikeln während der Ablagerung der Partikel auf einem MgF_2-Substrat (Messabschnitt ① zu ②). (a) Änderung der Resonanzenergien. Die 15 untersuchten Nanopartikel wurden nach aufsteigender Resonanzverschiebung nummeriert. (b) Linienverbreiterung (c) Spektrale Änderungen dargestellt als Pfeile in einer Auftragung der Linienbreite gegen die Resonanzenergie. Die rote Kurve stellt die erwarteten spektralen Charakteristiken für sphärische Goldnanopartikel mit Radien zwischen 30 nm und 50 nm in wässriger Umgebung dar. Die Charakterstiken für die Radien 35 nm und 45 nm sind hervorgehoben. Der blaue Bereich kennzeichnet die erwarteten spektralen Charakteristiken der hier untersuchten Nanopartikelsuspension mit einer Größenverteilung von $\overline{R} = 39 \pm 3{,}1$ nm.

hin, die über den dielektrischen Einfluss des Substrats hinausgehen. Die unsystematischen Veränderungen bei den betrachteten Partikeln lassen schlussfolgern, dass individuelle Gegebenheiten des jeweils untersuchten Nanopartikels für die spektralen Veränderungen verantwortlich sind. Eine mögliche Ursache stellen Formabweichungen der Nano-



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 6.6: Illustration möglicher Effekte bei der Anlagerung von Nanopartikeln an eine Substratoberfläche: (a) Eine glatte Substratoberfläche wird angenommen. Durch die individuellen Nanopartikelformen (Facettierungen) kommt es zu unterschiedlichen Anlagerungsorientierungen der einzelnen Nanopartikel. Die gekennzeichnete, unterschiedlich große Kontaktfläche zwischen Partikeln und Substratoberfläche spiegelt die Unterschiede bei der Anlagerung wider. (b) Durch die Berücksichtigung einer unebenen Oberflächenmorphologie der Substratoberfläche können ebenfalls unterschiedliche Kontaktflächen der Nanopartikel erklärt werden. (c) Auch die Molekülhülle an der Nanopartikeloberfläche kann den Anlagerungsprozess beeinflussen. (d) Abflachung der sphärischen Partikelform beim Ablagerungsvorgang

partikel dar. Bei der Anlagerung eines Nanopartikels an eine Substratoberfläche können Formabweichungen, wie in Abb. 6.6(a) illustriert, zu unterschiedlichen Auflageflächen des Nanopartikels führen, wodurch sich unterschiedlich starke Substrateinflüsse auf die spektralen Eigenschaften des jeweiligen Nanopartikels ergeben könnten. An dieser Stelle sei klargestellt, dass durch die hier praktizierte mehrfache Spektroskopie ein- und desselben Nanopartikels die inhärente Formabhängigkeit der spektralen Streulichtcharakteristik eines Nanopartikels keinen Einfluss auf die in Abb. 6.5(a),(b) gezeigten Differenzwerte der Resonanzlage und Breite besitzt. Die oben angeführten Einflüsse der Formabhängigkeit eines Nanopartikels bestehen hingegen in möglichen spektralen Beeinflussungen, die sich durch die Orientierungen der individuell geformten Nanopartikel an der Substratoberfläche ergeben. Die präzise Anordnung von deponiertem Partikel und Substrat könnte zudem durch die Morphologie der Substratoberfläche an der Ablagerungsposition beeinflusst werden (Abb. 6.6(b)). Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass der Ablagerungsvorgang durch Beiträge der Stabilisatormoleküle an der Oberfläche der Nanopartikel gestört wird (Abb. 6.6(c)). Die Kombination der beschriebenen drei Beiträge ergibt ein komplexes Bild der spektralen Beiträge eines Substrats auf die optischen Eigenschaften eines Nanopartikels.
Ein weiterer Beitrag könnte durch inelastische Formänderungen der Nanopartikel beim Auftreffen auf der Substratoberfläche bewirkt werden, wie es von Kreibig *et. al.* bei der Deposition von Nanopartikeln beschrieben wurde [6]. Derartige inelastische Verformungen führen zu einer Abflachung der sphärischen Partikelgeometrie (Abb. 6.6(d)), die mit einer Rotverschiebung des Streulichtspektrums des Partikels einhergehen. Angesichts der

vielseitigen spektralen Veränderungen, bei denen neben Rotverschiebungen auch Blauverschiebungen der Plasmonenresonanz beobachtet werden, wird vermutet, dass Formänderungen der Nanopartikel keine oder eine untergeordnete Rolle spielen. Zur weiteren Klärung dieser Fragestellung sind hochauflösende Elektronenmikroskopieaufnahmen deponierter Nanopartikel geplant. Die Ursachen der deutlichen spektralen Änderungen der Streulichtspektren bei der Deposition einzelner Nanopartikel können zum derzeitigen Zeitpunkt nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise ergeben sich die vielfältigen beobachteten spektralen Verhaltensweisen der vermessenen 15 Nanopartikel aus einer Kombination der angeführten Effekte.
Nach einem Trocknungsvorgang werden die untersuchten Nanopartikel ein weiteres Mal spektroskopisch vermessen. Durch die zwischenzeitliche vollständige Entfernung des über dem Probensubstrat stehenden Wassers darf erwartet werden, dass die Stabilisatormoleküle an der Oberfläche der Nanopartikel teilweise oder vollständig kollabieren. Es ergibt sich die Frage, ob der reduzierte Einfluss der Stabilisatormoleküle zu einer spektralen Änderung der Plasmonencharakteristik führt. Die Ergebnisse zeigen deutliche Änderungen der Resonanzlagen im Bereich von $\Delta E_{\mathrm{res}} = -40$ bis 60 meV, sowie Änderungen der Linienbreiten von $\Gamma = -70$ bis 90 meV (Abb. 6.7). Wie bei der oben geführten Diskussion der spektralen Änderungen von Schritt ① zu ② lässt sich keine Korrelation zwischen dem Verhalten der Resonanzverschiebung und der Linienverbreiterung ausmachen. Die Zusammenfassung der spektralen Änderungen in Abb. 6.7(c) zeigt ein ähnliches Bild wie Abb. 6.5(c): Die ermittelten spektralen Charakteristiken liegen in akzeptabler Übereinstimmung zu den Vorhersagen der Mie-Theorie, eine Systematik der spektralen Veränderungen, die während des Trocknungsvorgangs auftreten, lässt sich nicht feststellen. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass unbestimmte Vorgänge während des Trockungsprozesses der Probe auftreten, die zu einer Änderung der spektralen Charakteristik der Nanopartikel führen. Eine genaue Identifizierung dieser Vorgänge kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt werden. Als mögliche Ursachen werden ein Kollabieren der Molekülhülle und die hiermit verbundenen Anlagerung des Nanopartikels an das Substrat sowie Formänderungen der Nanopartikel vermutet.

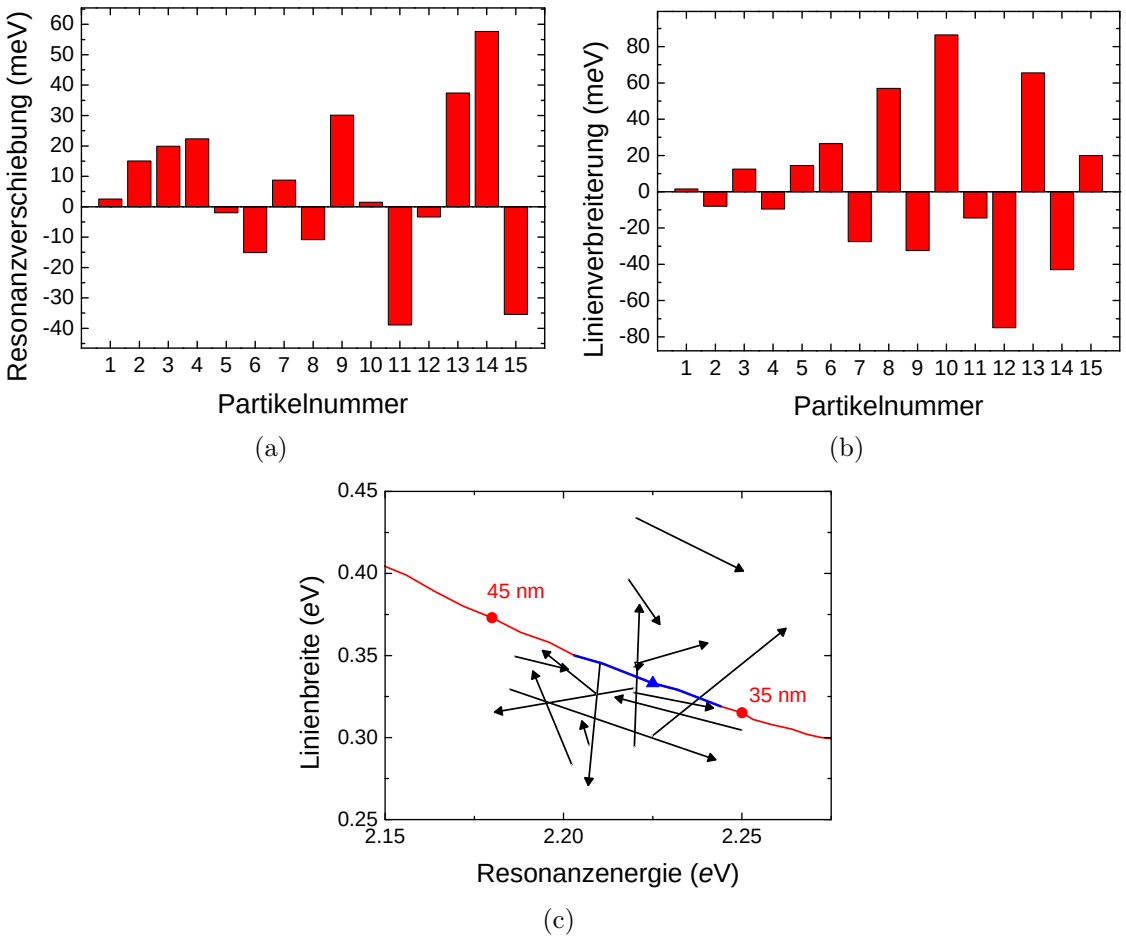


Abbildung 6.7: Spektrale Änderungen der Streulichtcharakteristiken von 15 einzelnen Nanopartikeln bei der Trocknung bzw. während der Trockenlagerung der Partikelproben (Messabschnitt ② zu ③). (a) Änderung der Resonanzenergien. (b) Linienverbreiterung (c) Spektrale Änderungen dargestellt als Pfeile in einer Auftragung der Linienbreite gegen die Resonanzenergie. Die rote Kurve stellt die erwarteten spektralen Charakteristiken für sphärische Goldnanopartikel mit Radien zwischen 30 nm und 50 nm in wässriger Umgebung dar. Die Charakterstiken für die Radien 35 nm und 45 nm sind hervorgehoben. Der blaue Bereich kennzeichnet die erwarteten spektralen Charakteristiken der hier untersuchten Nanopartikelsuspension mit einer Größenverteilung von $\overline{R} = 39 \pm 3{,}1\,\mathrm{nm}$.

7 Untersuchung der Dämpfungsbeiträge durch elektronische Oberflächenstreuprozesse an einzelnen Goldnanostäbchen

Ein möglicher Einsatzbereich zukünftiger Anwendungen metallischer Nanopartikel stellt die Medizintechnik dar. Insbesondere Nanopartikel, deren Plasmonresonanzenergien E_{res} im nahinfraroten bis infraroten Spektralbereich liegen, sind hierfür von Interesse. In diesem Spektralbereich ist das menschliche Körpergewebe transparenter als in anderen, so dass Nanopartikel in vivo durch eine Lichteinstrahlung angesprochen werden könnten. Metallische Nanopartikel könnten somit in neuartigen bildgebenden Verfahren oder in photothermischen Therapiemethoden eingesetzt werden [9, 19, 40, 170]. Neben der spektralen Position der Plasmonenresonanz ist für viele potentielle Anwendungen eine geringe spektrale Linienbreite der Plasmonenresonanz von Bedeutung, da hiermit eine selektive Anregung der Nanopartikel durch eine Lichteinstrahlung mit angepasster Photonenenergie gewährleistet werden kann. Viele mögliche Anwendungen basieren zudem auf den hohen Feldverstärkungen an der Oberfläche metallischer Nanopartikel [25–27]. Auch bei diesen Anwendungen ist eine geringe spektrale Linienbreite der Plasmonresonanz von Vorteil (vgl. Abschnitt 2.4.1.1).

Elongierte Goldnanopartikel (sog. *Goldnanostäbchen*) bieten die geforderten Eigenschaften. Ihre Resonanzfrequenz kann durch die Anpassung der Partikelgeometrie in den (nah-) infraroten Spektralbereich eingestellt werden. Im Vergleich zu sphärischen Nanopartikeln mit der gleichen Resonanzfrequenz weisen Nanostäbchen ein deutlich kleineres Partikelvolumen auf. Dieses geringere Partikelvolumen führt zu einer geringeren Strahlungsdämpfung als in ihren sphärischen Pendants. Hierdurch begründet sich die geringere Linienbreite in Nanostäbchen im Vergleich zu sphärischen Nanopartikeln [22]. In diesem Kapitel werden Oberflächenstreuprozesse von Elektronen als ein weiterer Dämpfungsmechanismus an Nanostäbchen untersucht. Das Forschungsprojekt hat zum Ziel, genauere Kenntnisse über die Auswirkungen von Dämpfungsmechanismen auf die spektrale Charakteristik metallischer Nanopartikel zu gewinnen. Man erhofft sich auf Grundlage dieser Erkenntnisse, Form- und Größenparameter von Nanopartikeln für die Einstellung von maßgeschneiderten optischen Eigenschaften vorhersagen zu können. Die in diesem Kapitel vorgestellte Untersuchung wurde im Rahmen einer Kooperation mit den Forschergruppen von Paul

Mulvaney (University of Melbourne, Australien) und Gregory Hartland (University of Notre Dame, Illinois, USA) in den Laboren von Paul Mulvaney durchgeführt.

7.1 Verringerung der effektiven elektronischen Weglänge in Nanopartikeln

Eine wichtige Größe zur Beschreibung und Klassifizierung von Oberflächenstreuprozessen ist die effektive Weglänge L_{eff} der Leitungselektronen in einem Metall. Sie beschreibt die mittlere Wegstrecke, die Elektronen zwischen zwei Kollisionen zurücklegen. Für inelastische Kollisionsvorgänge, bei denen die Leitungsbandelektronen Energie dissipieren, die sie durch ein externes elektrisches Feld erhalten haben, kann die effektive Weglänge durch die Beziehung $L_{\text{eff}}^{\text{macro}} = v_F/\gamma_0$ ermittelt werden. Hierbei bezeichnet v_F die Fermi-Geschwindigkeit und γ_0 die Stoßrate, wie sie sich aus dem Drude-Modell für ein Metall mit makroskopischen Abmessungen ergibt [6].
Die geringen Ausmaße nanoskaliger Materie schränken die effektive Weglänge L_{eff} der Elektronen ein; es kommt zu Streuereignissen der Elektronen an der Nanopartikeloberfläche. Die Stoßrate γ erhöht sich somit um einen Beitrag, der von der effektiven Weglänge L_{eff} im betrachteten Nanopartikel abhängt:

$$\gamma = \gamma_0 + A\frac{v_F}{L_{\text{eff}}}. \tag{7.1}$$

Der dimensionslose Parameter A ist hierbei von der Größenordnung Eins [6]. Wie in Abschnitt 2.4.1 diskutiert, führen zusätzliche Dämpfungsmechanismen zu einer Zunahme der spektralen Linienbreite Γ einer Plasmonresonanz. Die Auswirkungen von Oberflächenstreuprozessen auf die spektrale Linienbreite von Plasmonresonanzen konnte bereits vor mehr als 50 Jahren an Partikelensembles experimentell nachgewiesen werden [171–173]. Eine mikroskopische Untersuchung einzelner Nanopartikel verspricht, die inhomogenen spektralen Verbreiterungseffekte, die durch die unterschiedliche Größe und Form der Nanopartikel in einem Ensemble vorliegen, zu vermeiden. Hierdurch kann eine höhere Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Plasmonresonanzlage und der spektralen Linienbreite erreicht werden. Ein wesentlicher Beitrag von Oberflächenstreueffekten wird für sphärische Nanopartikel mit Partikeldurchmessern $D < 20\,\text{nm}$ erwartet. Die Lichtstreuintensität derart kleiner Nanopartikel ist jedoch für eine spektroskopische Vermessung eines einzelnen Nanopartikels mit Hilfe der optischen Dunkelfeldmikroskopiemethode zu gering. Als Alternative zur Dunkelfeldmikroskopie kann die Absorptionscharakteristik einzelner Nanopartikel durch eine von Lounis *et. al.* vorgestellte hochsensitive Messmethode ermittelt werden. Die Absorptionscharakteristik wird hierbei auf mikroskopischer Skala durch eine Kombination einer photothermischen Anregung und interferometrischen Signaldetektion bestimmt [58,174,175]. Mit dieser Methode gelang es, die Absorptionscharakteristik sphärischer Nanopartikel mit einer minimalen Größe von ca. 3 nm zu ermitteln. Im Vergleich zur Dunkelfeldmikroskopie ist die beschriebene Methode als sehr zeitaufwendig einzustufen. Die photothermische Anregung erfordert zudem die Bestrahlung durch Laserlicht,

daher ist die Bestimmung des Absorptionsverhaltens auf die Photonenenergien der zur Verfügung stehenden Laserstrahlquellen begrenzt.

7.2 Elektronische Oberflächenstreuprozesse in Goldnanostäbchen

In diesem Abschnitt wird eine Untersuchung der elektronischen Oberflächenstreuprozesse an einzelnen Goldnanostäbchen mit mikrospektroskopischen Methoden präsentiert. Nanostäbchen eignen sich in mehrfacher Hinsicht für die Untersuchung von elektronischen Oberflächenstreuprozessen. Aufgrund ihrer hohen Lichtstreuquerschnitte weisen auch kleine Nanostäbchen eine Lichtstreuintensität auf, die zu einer spektroskopischen Vermessung einzelner Nanostäbchen ausreicht [22]. Ein weiterer Vorteil zeigt sich zudem bei dem theoretischen Vergleich der effektiven Weglängen L_{eff} zwischen einem Nanostäbchen und einem sphärischen Nanopartikel. Für ein Partikel beliebiger Form und Größe ergibt sich im Rahmen einer Näherungsrechnung die effektive Weglänge L_{eff} aus dem Verhältnis des Partikelvolumens V zu der Partikeloberfläche O durch [45, 48]:

$$L_{\text{eff}} = 4 \cdot \frac{V}{O}. \tag{7.2}$$

Für sphärische Nanopartikeln folgt hiermit $L_{\text{eff}} = 4/3R$. Die effektive Weglänge lässt sich somit ausschließlich durch Wahl des Partikelradius R einstellen. Um zu sphärischen Nanopartikeln mit kleinen L_{eff} zu gelangen, bei denen ein wesentlicher Beitrag des Oberflächenstreueffekts erwartet wird, sind kleine Partikelradien erforderlich, mit denen sehr geringe Streulichtintensitäten ($I \propto R^6$) einhergehen. Bei Nanostäbchen ergibt sich ein anderes Bild: Modelliert man die Geometrie ein Nanostäbchens näherungsweise als einen durch zwei Halbkugeln abgeschlossener Zylinder mit der Breite b und der Länge l (vgl. Abb. 7.1), so folgt aus Gl. (7.2) nach einfacher geometrischer Rechnung (vgl. Anhang A.5):

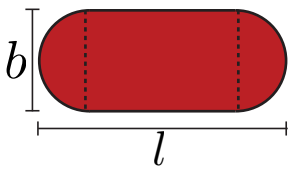


Abbildung 7.1: Modellierung eines Nanostäbchens der Länge l und der Breite b durch einen Zylinder, der durch zwei Halbkugeln abgeschlossen wird.

$$L_{\text{eff}} = b\left(1 - \frac{b}{3l}\right). \tag{7.3}$$

Eine geringe effektive Weglänge lässt sich demnach durch eine schmale Partikelbreite erreichen. Im Gegensatz zu der Betrachtung des sphärischen Nanopartikels führt eine schmale Partikelbreite eines Nanostäbchens nicht zwangsläufig zu einem für ein Einzelspektroskopieverfahren zu geringem Partikelvolumen. Vielmehr kann das Partikelvolumen eines Nanostäbchens durch die Partikellänge eingestellt werden, um sicherzustellen, dass das Nanostäbchen eine Streulichtintensität aufweist, die für eine Einzelpartikel-

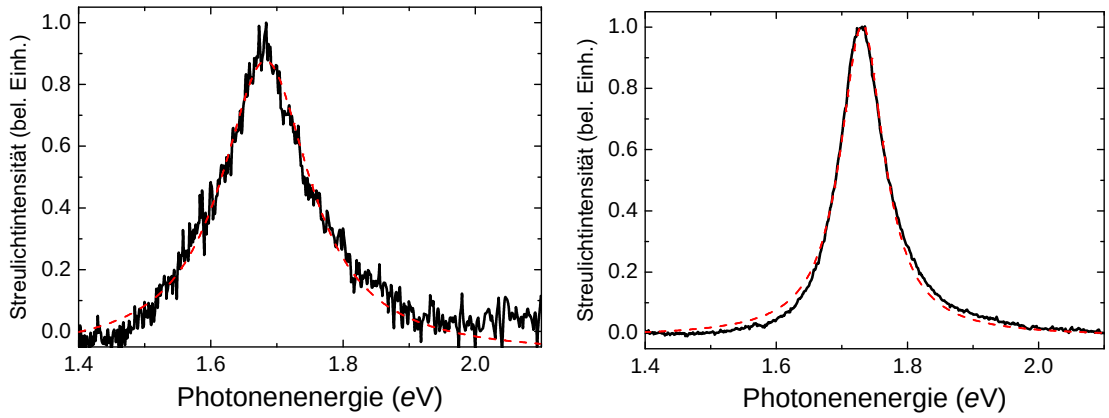
spektroskopie ausreicht[1].
Die hier untersuchten Goldnanostäbchen werden nach einer von Nikoobakth *et. al.* entwickelten Synthesevorschrift hergestellt [24, 60]. Hierbei wird eine Suspension sehr kleiner Goldnanokugeln mit Partikelgrößen von ca. 3 nm als sog. *Keimlösung* verwendet und mit einer sog. *Wachstumslösung*, die gelöste Goldionen enthält, vermischt. Je mehr Wachstumslösung im Verhältnis zur Keimlösung verwendet wird, desto größer stellt sich das mittlere Aspektverhältnis ($\alpha = l/b$) der Nanostäbchen ein. Die derart synthetisierten Partikelsuspensionen wurden durch Ensemblespektroskopie und Elektronenmikroskopie charakterisiert und die mittleren Partikelabmessungen im Rahmen einer statistischen Analyse bestimmt. Eine Zusammenstellung der untersuchten Nanopartikelproben wird in Tabelle 7.1 präsentiert.
Die spektroskopische Vermessung einzelner Nanopartikel wird mit einem Dunkelfeldmi-

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Nanostäbchenproben mit Angabe des mittleren Aspektverhältnisses (α), der mittleren Breite (b), der Resonanzenergie (E_{res}) und der effektiven Weglänge (L_{eff}), berechnet aus Gleichung (7.3). Die angegebenen Messfehler der Parameter α und b repräsentieren die Standardabweichung aus der statistischen Auswertung der Elektronenmikroskopieabbildungen [176]. Der Fehler der effektiven Weglänge ergibt sich aus einer Fehlerfortpflanzungsrechnung.

Probe	α	b (nm)	E_{res}(eV)	L_{eff}(nm)
1	$3{,}9 \pm 0{,}6$	$8{,}1 \pm 1{,}2$	1,55	$7{,}4 \pm 1{,}1$
2	$3{,}4 \pm 0{,}5$	$11{,}6 \pm 1{,}8$	1,60	$10{,}5 \pm 1{,}6$
3	$3{,}9 \pm 1{,}0$	$13{,}2 \pm 2{,}3$	1,63	$12{,}1 \pm 2{,}1$
4	$3{,}6 \pm 0{,}9$	$14{,}1 \pm 2{,}1$	1,68	$12{,}8 \pm 1{,}9$
5	$2{,}4 \pm 0{,}5$	$19{,}0 \pm 2{,}2$	1,86	$16{,}4 \pm 1{,}9$
6	$2{,}7 \pm 0{,}2$	$30{,}0 \pm 1{,}5$	1,85	$26{,}3 \pm 1{,}3$

kroskopieaufbau im bildgebenden Modus durchgeführt. Die Konzeption dieses Aufbaus (vgl. Ref. [176]) ist sehr ähnlich zu dem in Abschnitt 4.2 vorgestellten Dunkelfeldmikroskopieaufbau. Zur Mikroskopie einzelner Nanopartikel werden die Probensuspensionen mit hochreinem Wasser verdünnt und auf einem Mikroskopsubstrat deponiert. Von jeder Nanopartikelsuspension werden jeweils ca. 10 – 20 Einzelpartikelspektren im bildgebenden Messverfahren aufgenommen. Zwei typische Streulichtspektren einzelner Nanostäbchen sind in Abb. 7.2 gezeigt. Die longitudinale Plasmonmode dominiert das Streulichtspektrum, die transversale Mode liefert ein wesentlich schwächeres Streulichtsignal [33, 129] und wird im Weiteren nicht betrachtet. Die Plasmonenergie E_{res} und Linienbreite Γ jedes Streulichtspektrums wird durch die Anpassung einer Lorentz-Funktion an die Streulicht-

[1]Diese Argumentation ist unabhängig von der gewählten Modellierung der Nanostäbchengeometrie. Ein durch zwei Halbkugeln abgeschlossener Zylinder stellt eine häufig gebrauchte Modellierung dar. Andere Beschreibungen, z. B. durch einen Zylinder mit kreisförmiger Grundfläche, führen zu ähnlichen Ergebnissen für L_{eff}.



(a) (b)

Abbildung 7.2: Typische Streulichtspektren einzelner Goldnanostäbchen (schwarze Kurve) und Anpassungen mit einer Lorentzfunktion (rote Kurven). (a) Probe 1 aus Tabelle 7.1 (b) Probe 4. Abbildung in Anlehnung an Ref. [176]

charakteristik ermittelt. Für die sechs betrachteten Nanopartikelproben sind die Ergebnisse dieser Auswertung in Abb. 7.3 zusammengestellt. Man erkennt, dass bei Zunahme der Breite eines Nanostäbchens von $b_1 = 8\,\mathrm{nm}$ zu $b_3 = 13\,\mathrm{nm}$ die mittlere Linienbreite abnimmt. Die erhöhte Linienbreite bei Nanostäbchen mit geringeren Ausmaßen weist deutlich auf den Beitrag von Oberflächenstreueffekten $\Gamma_{\mathrm{Oberfl.}}$ hin. In Analogie zu Gleichung (7.1) wird für die Gesamtlinienbreite ein Zusammenhang der Form

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_{\mathrm{Oberfl.}} = \Gamma_0 + A\frac{v_F\hbar}{L_{\mathrm{eff}}}. \tag{7.4}$$

erwartet. Die Größe Γ_0 steht hierbei für die Linienbreite, die sich allein aus den im Drude-Modell erfassten Dämpfungsmechanismen ergibt. Dämpfungsbeiträge, die sich aus der Interbandanregung ergeben, können für den hier betrachteten Photonenenergien im Bereich $1-1{,}9\ e\mathrm{V}$ in guter Näherung vernachlässigt werden. Im Rahmen der quasi-statischen Näherung kann $\Gamma_0 \approx \text{konst.} \approx 70\ m e\mathrm{V}$ abgeschätzt werden (vgl. Gleichung (2.16)). Trägt man die experimentell ermittelten Linienbreiten über den Kehrwert der effektiven Weglänge $1/L_{\mathrm{eff}}$ auf, so ergibt sich für die Proben $1-4$ eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem vorhergesagten linearen Anstieg (vgl. Abb. 7.4).
Für die Proben 5 und 6 weicht die Linienbreite von dieser Vorhersage ab, es wird eine deutliche Zunahme der Linienbreite ermittelt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den erwarteten, verringerten Oberflächenstreueffekten von Nanostäbchen mit vergleichsweise großen Ausmaßen. Stattdessen liegt eine Erklärung der gemessenen Linienbreiten durch eine erhöhte Strahlungsdämpfung nahe, deren Beitrag mit dem Nanopartikelvolumen zunimmt (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Eine genaue Gesetzmäßigkeit der Strahlungsdämpfungsbeiträge $\Gamma_{\mathrm{Str.}}$ wurde von Sönnichsen *et. al.* zu $\Gamma_{\mathrm{Str.}} = \hbar\kappa \cdot V$, mit einem Proportionalitätsfaktor $\kappa = 4 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{fs^{-1}nm^{-3}}$ bestimmt [22]. Nimmt man ein mittleres Aspektverhältnis der Nanostäbchen von $\alpha = l/b \approx 3$ an, so kann basierend auf dieser Gesetzmäßigkeit der Beitrag der Strahlungsdämpfung zu der Linienbreite abgeschätzt werden. Der Anstieg

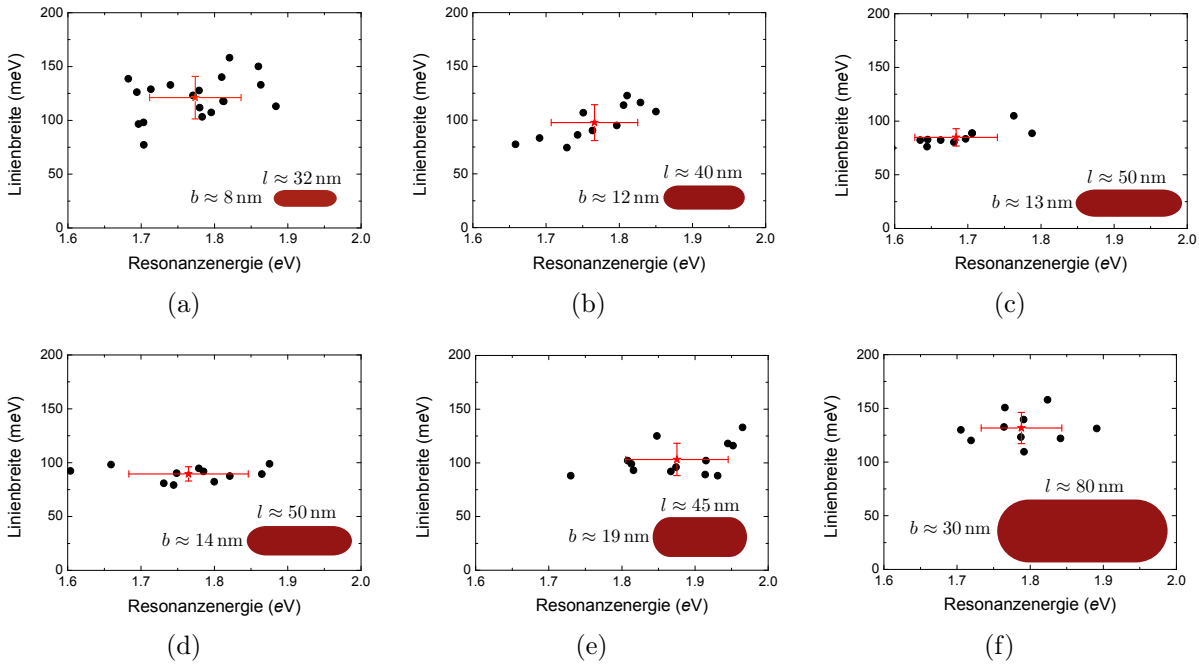


Abbildung 7.3: Zusammenstellung der gemessenen Linienbreiten und Resonanzlagen bei den untersuchten Nanostäbchensuspensionen. Die roten Datenpunkte kennzeichnen jeweils den Mittelwert der Messergebnisse mit Standardabweichungen. Das in jedem Teilbild skizzierte Nanostäbchen illustriert die mittleren Ausmaße der untersuchten Partikel mit Angabe der mittleren Partikellänge l und der Breite b. Die Teilbilder sind nach zunehmenden Partikelvolumen sortiert. Abbildung in Anlehnung an Ref. [176]

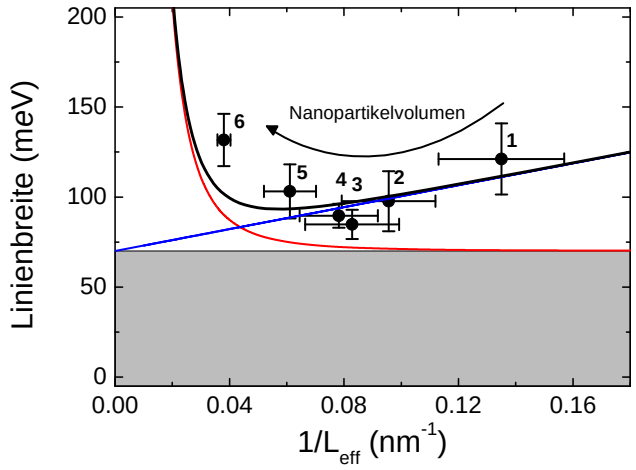


Abbildung 7.4: Auftragung der mittleren Linienbreite der Proben $1-6$ gegen den Kehrwert der effektiven Weglänge (schwarze Messpunkte). Zur Ermittlung der effektiven Weglänge wurden die in Tabelle 7.1 gelisteten geometrischen Parameter (α,b) der Proben in Gleichung (7.3) eingesetzt. Die eingetragenen Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der gemessenen Linienbreite und die durch eine Fehlerfortpflanzungsrechnung ermittelten Fehler von $(1/L_{\text{eff}})$. Der grau unterlegte Bereich kennzeichnet die Linienbreite $\Gamma_0 = 70$ meV. Die blaue Kurve ergibt sich unter Einbeziehung zusätzlicher Dämpfungsbeiträge durch Oberflächenstreueffekte $(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{Oberfl.}})$, die rote Kurve unter der Einbeziehung der Strahlungsdämpfung $(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{Str.}})$. Bei der Berechnung dieser beiden Dämpfungsbeiträge wurde ein konstantes Aspektverhältnis der Nanostäbchen von $\alpha = 3$ angenommen . Bei der Darstellung der schwarzen Kurve werden alle drei Beiträge berücksichtigt $(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{Oberfl.}} + \Gamma_{\text{Str.}})$.

der Linienbreite für große Nanostäbchen, d. h. kleine L_{eff}, wird so in akzeptabler Weise beschrieben, wie die Darstellung der Summe $\Gamma_0 + \Gamma_{\text{Str.}}$ (rote Kurve in Abb. 7.4) zeigt.
Werden alle Beiträge zur Linienbreite berücksichtigt ergibt sich für die Gesamtlinienbreite Γ der Ausdruck:

$$\Gamma = \Gamma_0 + v_F \hbar \frac{A}{L_{\text{eff}}} + \hbar\kappa \cdot V. \tag{7.5}$$

Die Gesamtlinienbreite ist in Abb. 7.4 als schwarze Kurve eingezeichnet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messpunkten. Die Linienbreite der longitudinalen Plasmonresonanz nimmt nach dieser Berechnung für Breiten in der Größenordnung von $b \approx 20\,\text{nm}$ ein Minimum an. Schmalere Nanostäbchen haben spektral breitere Resonanzen aufgrund von Oberflächenstreuprozessen, breitere Nanostäbchen unterliegen zunehmenden Strahlungsdämpfungbeiträgen.
Drückt man das Nanostäbchenvolumen V in Gleichung (7.5) durch die effektive Weglänge L_{eff} und das Aspektverhältnisse α aus, so erhält man eine Gleichung für die Gesamtlinenbreite Γ, die bis auf den Parameter A von bekannten Größen ($\Gamma_0 = 70\,\text{m}e\text{V}$,$\kappa = 4 \cdot 10^{-7}\,\text{fs}^{-1}\text{nm}^{-3}$ [22],$v_F = 1\,4 \cdot 10^6\,\text{m/s}$) und der effektiven Weglänge anhängig ist:

$$\Gamma(L_{\text{eff}}A,) = \Gamma_0 + v_F \hbar \frac{A}{L_{\text{eff}}} + \hbar\kappa \frac{\pi}{4} \alpha \left(\frac{3\alpha}{3\alpha - 1} \right)^2 L_{\text{eff}}^3. \tag{7.6}$$

Nimmt man näherungsweise $\alpha = 3$ an und passt Gl. (7.6) an die Messwerte aus Abb. 7.4 an, so ergibt sich für den Parameter A der Wert $A \approx 0{,}34$. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem von Berciaud *et. al.* für sphärische Goldpartikel bestimmten Wert von $A = 0{,}33$ überein [58][2].
Die gezeigten Ergebnisse erweiterten die Kenntnisse über die Zusammenhänge von Form und Größe von Nanopartikeln mit deren Resonanzcharakteristik und sind daher für die Konzeption neuartiger plasmonischer Anwendungen von Bedeutung.

[2]Man beachte, dass sich der in Ref. [58] genannte Wert von $A^* = 0{,}25$ aus der in dieser Veröffentlichung verwendeten Notation für den Beitrag von elektronischen Oberfächenstreueffekten zur Linienbreite: $\Gamma_{\text{Str}} = A^* \hbar v_F / R$ ergibt. Die Größe R bezeichnet den Radius der betrachteten Goldkugeln. Aus Gl. (7.2) folgt für sphärische Nanopartikel: $R = 3/4 L_{\text{eff}}$, so dass für die in dieser Dissertation verwendete Notation $A = 4/3 A^* = 0{,}33$ folgt.

8 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung an nanostrukturierten Proben

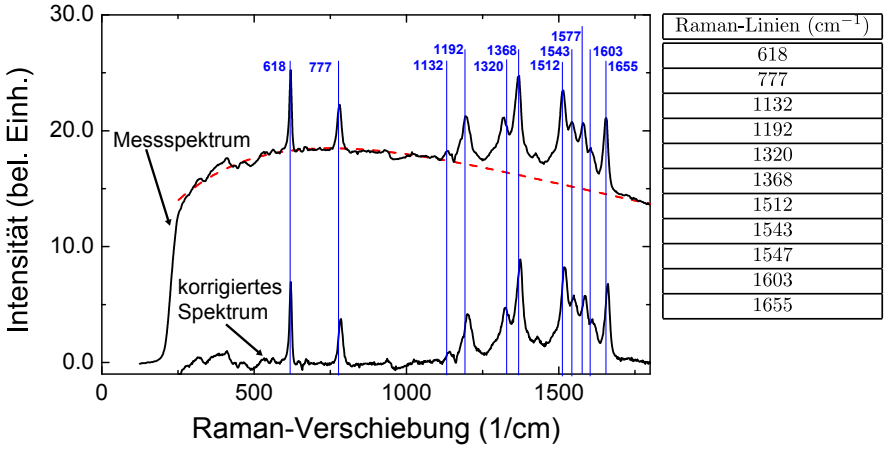
Durch die Anregung von Raman-Signalen können Moleküle, die sich in unmittelbarer Nähe zu Nanostrukturen oder Nanopartikeln befinden, ortsaufgelöst identifiziert werden. Der Verstärkungseffekt des Raman-Signals durch die Anwesenheit der nanoskaligen Strukturen (*SERS*, s. Abschnitt 2.8) ermöglicht hierbei die Detektion geringer Molekülkonzentrationen und einzelner Moleküle [39, 115, 177]. Für die Untersuchung von biofunktionalisierten Nanopartikeln erscheint die Vermessung von SERS-Signalen prädestiniert. Hierbei könnte die Möglichkeit, Moleküle zu identifizieren, die sich in der Nähe zu metallischen Nanopartikeln befinden, zur Kontrolle einer chemisch durchgeführten Molekül-Funktionalisierung metallischer Nanopartikel eingesetzt werden. Eventuell kann dieses Verfahren auch Aufschluss über die Stoffmenge von erfolgreich an die Nanopartikel angebundenen Molekülen geben. Durch eine kontinuierliche Vermessung eines SERS-Signals könnten zudem Vorgänge verfolgt werden, bei denen sich Moleküle von der Oberfläche eines Nanopartikels ablösen und entfernen. Diese Freisetzungsvorgänge könnten durch die Verringerung des Raman-Signals angezeigt werden.
Auf dem Wege, die SERS-Methode zu den beschriebenen Zwecken einsetzen zu können, werden in dieser Arbeit folgende Zwischenziele verfolgt: Zunächst soll der in Abschnitt 4.2.3 vorgestellte Messaufbau auf seine Eignung für die SERS-Methode überprüft werden. Zudem sollen unterschiedliche Typen von SERS-Substraten hinsichtlich ihrer Signalverstärkung verglichen werden.

8.1 Eignungstest des Messaufbaus zur Vermessung von SERS-Signalen

Ein Eignungstest des Messaufbaus wird an einem SERS-Substrat durchgeführt, das aus einer ungeordneten Schicht Polystyren-Nanokugeln, die mit einer 100 nm dicken Silberschicht bedeckt wurde, besteht. Auf dieses SERS-Substrat wird eine Schicht des ramanaktiven Farbstoffs Rhodamin-6G aufgedampft. Die Schichtdicke der Rhodaminschicht wurde durch Röntgendiffraktometriemessungen zu ca. 20 nm bestimmt. Für die Anregung von Raman-Signalen wird eine Dauerstrich-Laserbestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 532\,\mathrm{nm}$ eingesetzt. Der Laserstrahl wird mit einem Mikroskopobjektiv auf die Probenoberfläche fokussiert (vgl. Abschnitt 4.2.3). Der Durchmesser des fokussierten La-

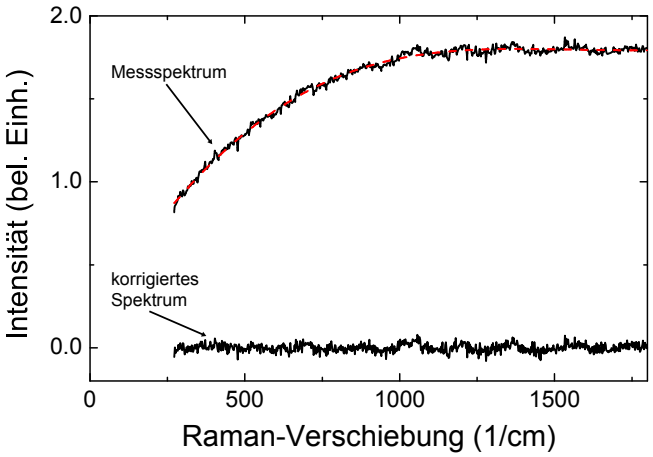
serstrahls beträgt ca. 10 μm. Das Streulichtsignal der Probe wird über eine Messdauer von 20 s gemessen. Die spektrale Streulichtcharakteristik der untersuchten Probe ist in Abb. 8.1 gegen die Raman-Verschiebung aufgetragen[1]. Man beobachtet scharfe Intensitätslinien auf einem spektral breiten Signaluntergrund. Der Signaluntergrund wird durch Fluoreszenzlicht der Rhodaminmoleküle hervorgerufen. Durch die Anpassung einer geeigneten Funktion an den Signaluntergrunds (rote Kurve in Abb. 8.1(a)) kann der spektrale Verlauf des Untergrunds abgeschätzt und vom Messspektrum abgezogen werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Untergrundkorrektur findet sich in den Referenzen [151,179]. Die scharfen Intensitätslinien können anhand eines Vergleichs mit Literaturwerten [178] eindeutig als Raman-Signale der Rhodamin-6G-Moleküle identifiziert werden. Dieses Ergebnis belegt eine prinzipielle Eignung des verwendetes Messaufbau zur Detektion von oberflächenverstärkten Raman-Signalen.
Zum Vergleich wird ein Raman-Streulichtspektrum an einer Probe, die ohne metallische Nanostukturierung hergestellt wurde, aufgenommen. Diese Vergleichsprobe besteht aus einem handelsüblichen Glassubstrat, das mit einer Rhodamin-6G-Schicht (Schichtdicke: 20 nm) belegt wurde. Für die Aufnahme des Streulichtspektrums wurden die Laserleistung, Anregungswellenlänge und Messdauer der zuvor an einem SERS-Substrat durchgeführten Messung übernommen. Man beobachtet keine erkennbaren Raman-Linien (Abbildung 8.1(b)), zudem wird ein wesentlich schwächerer Fluoreszenzhintergrund gemessen. Die Unterschiede in der Intensität des Fluoreszenzhintergrundes bei dem Vergleich zwischen SERS-Substrat und Vergleichssubstrat weisen darauf hin, dass nanostrukturierte Probensubstrate nicht nur die Raman-Signale verstärken, sondern auch die Fluoreszenzanregung deponierter Moleküle. Dieser Effekt wird als *oberflächenverstärkte Fluoreszenz* bezeichnet und wird in der Fachliteratur ausführlich diskutiert (z. B. Ref. [180]).
In den hier durchgeführten Messungen tritt die Besonderheit auf, dass das als Testmolekül gewählte Rhodamin-6G bei der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm des anregenden Laserlichts eine ausgeprägte Lichtabsorption besitzt. Dieser Sachverhalt lässt einen vergleichsweise hohen Ramanstreuquerschnitt des Rhodamins bei der Anregungswellenlänge erwarten, der zu einer effektiven Anregung von Raman-Signalen führt. Zur Überprüfung, ob sich Raman-Signale auch ohne diesen Effekt vermessen lassen, sollen Raman-Streulicht-Messungen an Rhodamin-6G-Schichten durchgeführt werden, bei denen Laserlicht des nahinfraroten Spektralbereichs zur Anregung von Raman-Signalen verwendet wird. Der Einsatz einer infraroten oder nahinfraroten Laserquelle erscheint sinnvoll, da für die Photonenenergien dieser Laserquellen lediglich eine schwache Anregung von Fluoreszenzlicht erwartet wird. Die resultierenden Raman-Streulichtspektren könnten somit geringere Fluoreszenzlichtuntergründe aufweisen und evtl. eine Analyse der Raman-Streulichtspektren ohne vorherige Untergrundkorrektur erlauben. Es wurden erste Messungen durchgeführt, bei denen zur Anregung von Raman-Streulichtsignalen eine Laserbestrahlung mit einer Wel-

[1]Die Raman-Verschiebung $\Delta\kappa$ ergibt sich aus der Differenz der Kehrwerte der Wellenlängen λ der emittierten Strahlung und der anregenden Strahlung λ_0: $\Delta\kappa = 1/\lambda_0 - 1/\lambda$. Die Raman-Verschiebung wird üblicherweise in der Einheit 1/cm angegeben.



Raman-Linien (cm^{-1})
618
777
1132
1192
1320
1368
1512
1543
1547
1603
1655

(a)



(b)

Abbildung 8.1: (a) Raman-Streulichtspektrum einer Rhodamin-6G-Schicht, die auf einem SERS-Substrat aufgebracht und mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 532\,\text{nm}$ angeregt wurde. Das SERS-Substrat besteht aus einer ungeordneten Schicht aus Polystyren-Nanokugeln, die mit einer Silberschicht der Dicke 100 nm bedeckt ist. Gezeigt sind ein Messspektrum und ein korrigiertes Spektrum. Bei Letzterem wurde das gemessene Intensitätssignal um den Beitrag von Fluoreszenzlicht reduziert. Zur Bestimmung des Fluoreszenzlichtsignals wird eine geeignete Funktion an das Messsignal angepasst (rote Kurve). Literaturwerte für die Raman-Verschiebungslinien von Rhodamin-6G [178] sind als vertikale blaue Linien eingetragen und in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. (b) Streulichtspektrum einer Rhodamin-6G-Schicht, die auf ein Glassubstrat ohne metallische Nanostrukturierung aufgebracht wurde. Analog zu Teilbild (a) sind ein Messspektrum und ein korrigiertes Spektrum dargestellt, das um Beiträge des Fluoreszenzlichts (rote Kurve) reduziert wurde.

lenlänge von $\lambda = 785\,\mathrm{nm}$ verwendet wurde[2]. Bei Anregung des Moleküls Rhodamin-6G mit Laserlicht dieser Wellenlänge konnten in nur wenigen der durchgeführten Messungen erfolgreich Raman-Linien beobachtet werden. Die beobachteten Raman-Linien wiesen zudem eine deutlich schwächere Signalintensität auf als bei der Laseranregung mit einer Wellenlänge von 532 nm. Vermutlich ist die beobachtete deutlich schwächere Raman-Linienintensität auf die spektrale Verstimmung von Laseranregung und Absorptionscharakteristik der Rhodamin-6G-Moleküle zurückzuführen.
Bei der Verwendung von Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ konnte der errichtete Raman-Messplatz – wie beschrieben – erfolgreich zur Detektion von Raman-Signalen des Farbstoffs Rhodamin-6G eingesetzt werden. Hierbei wurden SERS-Substrate verwendet, die mit einer durchgehenden Schicht des Farbstoffs belegt waren. Zur Durchführung von Messvorhaben, wie der zu Beginn des Kapitels vorgeschlagenen Beobachtung von Freisetzungsprozessen weniger Moleküle, wird es erforderlich sein, den Messaufbau zu optimieren. Es wird vorgeschlagen, zu diesem Zwecke zunächst die Sensitivität des Aufbaus zu quantifizieren. Dies könnte durch die Angabe minimal detektierbarer Molekülstoffmengen erreicht werden. Im Anschluss an diese Quantifizierung gilt es, eine Verbesserung dieser Detektionsgrenze anzustreben. Ein Ziel der Optimierungsarbeiten sollte darin bestehen, Raman-Streulichtspektren durch die Anregung mit Laserlicht unterschiedlicher Wellenlängen, z. B. des nahinfraroten Spektralbereichs, erfolgreich zu vermessen.
Eine Möglichkeit zur Steigerung der Detektionsgrenze besteht in der Optimierung der durch ein SERS-Substrat hervorgerufenen Verstärkung des Raman-Signals. Im nächsten Abschnitt werden erste Ergebnisse einer Untersuchung gezeigt, die eine Optimierung der verwendeten Substrate zum Ziel hat. Eine Verbesserung des Messaufbaus könnte auch durch eine sensitivere Signaldetektion erreicht werden, etwa durch den Austausch der derzeit zur Signaldetektion genutzten elektrisch gekühlten CCD-Kamera durch einen hochsensitiven Detektor, z. B. einen durch Flüssigstickstoff gekühlten Detektor oder einen Photonenzähler. Eine moderate Steigerung der Raman-Signal-Intensität verspricht die Erhöhung der zur Anregung der Raman-Streulichtspektren eingesetzten Laserintensität. Allerdings gilt es hierbei, die Laserintensität je nach photochemischer und thermischer Stabilität des untersuchten Probenmaterials zu begrenzen, um eine permanente Schädigung des Probenmaterials zu vermeiden.

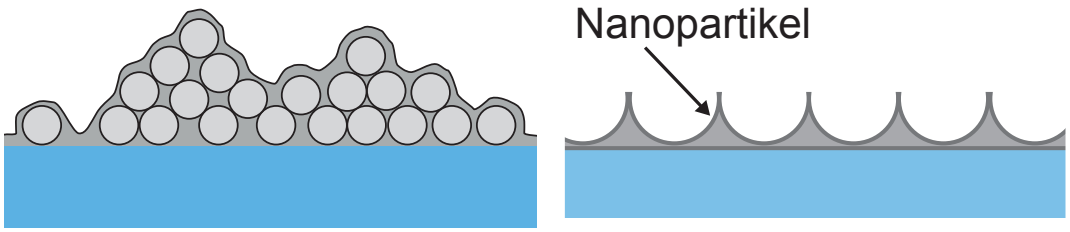
8.2 Vergleich der SERS-Substrattypen

Bei der Vermessung von Raman-Streulichtspektren wurden unterschiedliche Substrattypen untersucht (vgl. Abb. 8.2 und Abschnitt 4.2.3.2):

- Typ A: Metallschicht deponiert auf einer ungeordneten Schicht aus Polystyren-Nanokugeln
- Typ B: Felder von pyramidenförmigen metallischen Nanopartikeln

[2]Die Ergebnisse dieser vorläufigen Messungen sollen hier nicht dargestellt werden. Eine ausführliche Darstellung findet sich in Ref. [151].

Bei beiden Probentypen werden für die Herstellung der plasmonisch aktiven Nanostrukturen die Edelmetalle Gold und Silber verwendet und der Einfluss der Materialwahl auf die Verstärkungseigenschaften der Substrate ermittelt. Sowohl Gold als auch Silber wurde bereits zur Herstellung von SERS-Substraten eingesetzt [181]. An Silbernanostrukturen werden i. Allg. höhere Feldverstärkungen als an Goldnanostrukturen erwartet. Diese Erwartung beruht auf den spektralen Eigenschaften von Silber- und Goldnanopartikeln, wie sie sich im Rahmen der quasistatischen Näherung für kleine Nanopartikel ergeben: Silbernanopartikel besitzen schärfere Plasmonenresonanzen als Goldnanopartikel und damit auch höhere Feldverstärkungen an der Probenoberfläche. Im Rahmen der quasistatischen Näherung können diese schärferen Resonanzen darauf zurückgeführt werden, dass die Anregung von Interbandübergängen zu erhöhten Dämpfungsbeiträgen in den Goldnanopartikeln führt, während dies beim Silber nicht der Fall ist. Die meisten SERS-Substrate bestehen allerdings aus einer Ansammlung nahe beieinanderliegender Nanostrukturen, bei denen die spektrale Lage der Plasmonanregungen durch die Kopplung in den langwelligen Spektralbereich, d. h. in größerem spektralen Abstand zu den Interbandanregungen, verschoben ist. Somit kommt der Einsatz von Gold als Material in SERS-Substraten in Frage [181]. Zudem werden Goldsubstraten als chemisch stabiler angesehen als Silbersubstrate, z. B. hinsichtlich einer möglichen Oxidation der plasmonisch aktiven Strukturen [124].
Durch die Variation des Edelmetalls (Gold, Silber) und der Substrattypen (A,B) er-



(a) Typ A (b) Typ B

Abbildung 8.2: Skizzen der untersuchten Typen von SERS-Substraten im Querschnitt: (a) Typ A: Metallschicht deponiert auf einer ungeordneten Schicht aus Polystyren-Nanokugeln (b) Typ B: Felder von pyramidenförmigen metallischen Nanopartikeln

geben sich vier unterschiedliche Varianten an SERS-Substraten. Alle SERS-Substrat-Varianten wurden mit einer Rhodamin-6G-Schicht der gleichen Dicke ($d = 20\,\mathrm{nm}$) bedampft. Zum Vergleich wird jeweils ein Exemplar der vier Substrat-Varianten mit Dauerstrich-Laserbestrahlung der Wellenlänge $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ und Laserintensität $I \approx 3\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ angeregt und Raman-Streulichtspektren über eine Messzeit von $t = 20\,\mathrm{s}$ aufgenommen. Neben Raman-Signalen weisen die Messspektren unterschiedlich starke Fluoreszenzlichtbeiträge des Moleküls Rhodamin-6G auf. Um die Raman-Signal-Verstärkung der unterschiedlichen Substrat-Varianten quantitativ miteinander zu vergleichen, werden die Messspektren vor der Untergrundkorrektur, d. h. der Subtraktion des Fluoreszenzlichtuntergrundes, normiert. Der Normierungsfaktor N ergibt sich aus der Gesamtzählrate des gemessenen Intensitätssignals im betrachteten Spektralbereich. Diese derart normierten

Spektren zeigen die Überhöhung der Raman-Linien gegenüber dem Fluoreszenzlichtuntergrund an und eignen sich daher für den Vergleich der erzielten Verstärkung der Raman-Signale.
In Abb. 8.3 sind repräsentative Raman-Streulichtspektren dargestellt, die an den vier un-

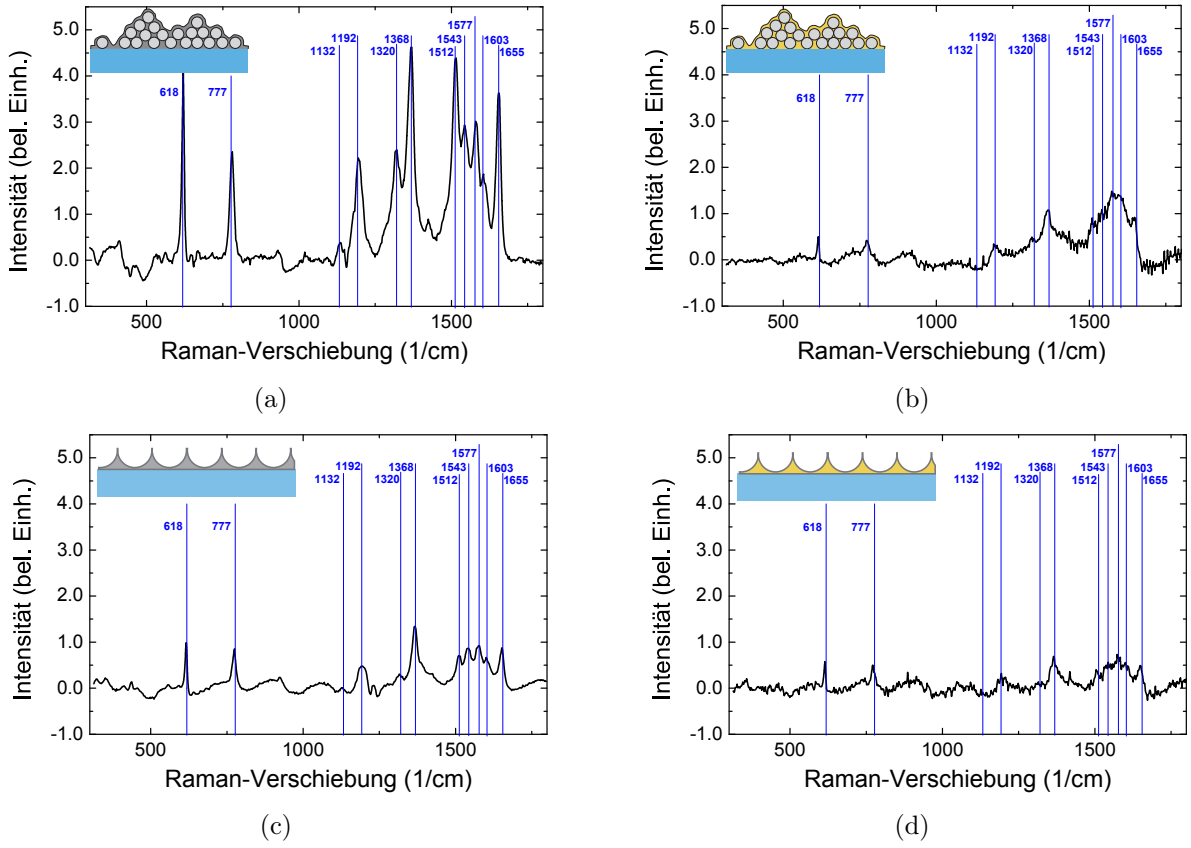


Abbildung 8.3: Repräsentative Raman-Streulichtspektren von Rhodamin-6G, die an den vier untersuchten SERS-Subtrattypen aufgenommen wurden. Die Spektren sind wie im Text beschrieben normiert und korrigiert. Zur Anregung der Raman-Streulicht-Spektren wurde Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$ mit einer Intensität von $I \approx 3\,\mathrm{kWcm^{-2}}$ verwendet. In den Teilbildern sind Illustrationen der jeweils verwendeten SERS-Subtrate eingefügt. (a) SERS-Substrat Typ A mit einer Silberschicht der Dicke 100 nm (b) SERS-Substrat Typ A mit einer Goldschicht der Dicke 100 nm (c) SERS-Substrat Typ B mit Silbernanopyramiden (d) SERS-Substrat Typ B mit Goldnanopyramiden

tersuchten SERS-Subtrat-Varianten aufgenommen wurden. Bei Vergleich der eingesetzten Metalle Silber und Gold zeigen die Silber-SERS-Substrate intensivere Raman-Linien als die Gold-Varianten. Diese Beobachtung gilt für beide betrachten SERS-Substrat-Typen (A,B). Die mit Gold hergestellten SERS-Substrate liefern, je nach betrachteter Raman-Linie, ein um den Faktor $5 - 10$ geringeres Raman-Signal als die mit Silber hergestellten Varianten. Bei spektral nah zusammenliegenden Raman-Linien (z. B. bei den Raman-Verschiebungen zwischen $1500\,\mathrm{cm^{-1}}$ und $1660\,\mathrm{cm^{-1}}$) führt diese schwache Ausprägung der Linien dazu, dass sie nicht als separate Linien wahrgenommen werden können.

Beim Vergleich der Substrattypen (A,B) werden im Falle der Silber-Substrate beim Typ A etwa $2-5$-fach höhere Raman-Signale gemessen als bei Typ B. Bei den Goldsubstraten tritt ein ähnlicher Unterschied auf, der jedoch aufgrund der niedrigeren absoluten Raman-Linien-Intensität nicht so deutlich hervortritt wie im Falle der Silbersubstrate.
Anhand der vorliegenden Ergebnisse lassen sich die untersuchten Substrattypen hinsichtlich ihrer Raman-Signalverstärkungen in der folgenden Rangfolge anordnen:

1. Typ A mit Silber beschichtet
2. Typ B mit Silbernanopyramiden
3. Typ A mit Gold beschichtet
4. Typ B mit Goldnanopyramiden.

Diese Rangfolge könnte durch die erwarteten höheren Feldstärken an den Silberstrukturen gegenüber den Goldstrukturen erklärt werden. Die höheren Verstärkungen der Silberproben könnten auch auf die bessere spektrale Übereinstimmung von anregendem Laserlicht und plasmonischer Resonanzen in den nanoskopischen Metallstrukturen zurückzuführen sein. Die aufgestellte Rangfolge würde in diesem Fall ausschließlich für die zur Anregung der Raman-Streulichtspektren verwendete Laserwellenlänge von 532 nm gelten und könnte nicht auf andere Anregungswellenlängen übertragen werden. Es wird erwartet, dass die mit Gold hergestellten SERS-Substrate Plasmonenresonanzen zeigen, die bezüglich der Silbersubstrate zum langwelligeren Spektralbereich verschoben sind. Daher könnten sich die Goldsubstrate bei der Vermessung von Raman-Streulichtspektren, die mit nahinfrarotem Laserlicht angeregt werden, als vorteilhaft gegenüber den Silbersubstraten erweisen. Experimente, die zur Klärung dieser Fragestellung dienen könnten, sind geplant. Eine ausführliche Beschreibung und eine weiterführende Diskussion der hier gezeigten Messergebnisse finden sich in Ref. [151].

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zu Wechselwirkungen von Edelmetallnanopartikeln mit ihrer Umgebung präsentiert. Die einzigartigen optischen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln wurden hierbei in unterschiedlicher Weise in den jeweiligen Teilprojekten ausgenutzt. Es wurden unterschiedliche Arten von Wechselwirkungen betrachtet.
In Kapitel 5 wurden Untersuchungen gezeigt, in denen Laserstrahlung eingesetzt wurde, um lokale Temperaturhübe in Nanopartikelsuspensionen hervorzurufen. Diese photothermische Anregung konnte erfolgreich zur berührungslosen Steuerung biomolekularer Reaktionen eingesetzt werden. Die photothermische Steuerung konnte sowohl an Suspensionen von Goldnanopartikelnetzwerken wie auch an Suspensionen einzelner Goldnanopartikel, die mit Enzymen funktionalisiert waren, demonstriert werden. Für den ersten Fall wurden Finite-Elemente-Rechnungen durchgeführt, die eine Abschätzung der photothermisch erreichbaren Temperaturhübe in laserangeregten Goldnanopartikelnetzwerken ermöglichten. Auf experimenteller Seite konnten durch die Laserbestrahlung einer Suspension von Goldnanopartikelnetzwerken Dehybridisierungvorgänge doppelsträngiger DNA-Moleküle photothermisch hervorgerufen werden. Es wurde nachgewiesen, dass die Steuerung dieser Dehybridisierungsvorgänge auf das mikroskopische Probenvolumen begrenzt ist, welches von dem Laserstrahl getroffen wird. Die kollektive Dehybridisierung der als verbindende Strukturen in den Goldnanopartikelnetzwerken eingesetzten DNA-Moleküle führte zu einer erwarteten Dissoziation der Nanopartikelnetzwerke. Die Beobachtung des erneuten Wachstums der Nanopartikelnetzwerke im Anschluss an eine Laserbestrahlungsphase belegte, dass die DNA-Moleküle durch die Laserbestrahlung nicht in ihrer molekularen Funktionalität beeinträchtigt wurden. In modifizierten Nanopartikelnetzwerksystemen konnte die photothermische Steuerung eines mehrstufigen Prozesses demonstriert werden. Es wurden zudem Hinweise auf die Abhängigkeit zwischen den photothermisch erreichbaren Temperaturhüben innerhalb einzelner Netzwerkstrukturen und der Netzwerkgröße, d. h. der Anzahl an Nanopartikeln innerhalb eines Netzwerks, gefunden. Kapitel 5 schließt mit der Darstellung einer experimentellen Untersuchung der photothermischen Anregung enzymfunktionalisierter sphärischer Goldnanopartikel. Durch die photothermische Anregung konnte die Kinetik einer chemischen Reaktion, die durch die temperaturabhängige katalytische Wirkung der an die Nanopartikel angebundenen Enzyme bewerkstelligt wird, gesteuert werden.
Kapitel 6 beschäftigt sich mit den Wirkungen eines Probensubstrats auf die Streulichteigenschaften einzelner sphärischer Goldnanopartikel. Durch den Einsatz einer optischen Pinzette gelingt es, Streulichtspektren einzelner Goldnanopartikel zunächst innerhalb der Probensuspension und im Anschluss geträgert auf einem Substrat spektroskopisch zu vermessen. Die beobachteten, unsystematischen Änderungen der spektralen Streu-

lichtcharakteristiken, die sich beim Übergang einzelner Nanopartikel aus der Suspension auf die Oberfläche des Probensubstrats ergeben, konnten nicht alleine durch einen erwarteten dielektrischen Einfluss des Probensubstrats erklärt werden, sondern wiesen auf das Vorliegen weiterer spektraler Einflüsse des Probensubstrats hin. Die Ursachen der deutlichen spektralen Änderungen der Streulichtspektren bei der Deposition einzelner Nanopartikel können zum jetzigen Zeitpunkt nicht abschließend geklärt werden. Es wird vermutet, dass die beobachteten spektralen Änderungen durch die jeweilige Anlagerungsorientierung der Nanopartikel auf dem Probensubstrat sowie aus weiteren spektralen Einflüssen resultieren, die durch die Formvariationen der eingesetzten Partikel und der zur chemischen Stabilisierung eingesetzten Molekülhülle der Nanopartikel verursacht werden könnten. Ein Trocknungsvorgang, bei dem die über dem Probensubstrat stehende Probensuspension entfernt und durch Reinstwasser ersetzt wurde, führte zu weiteren Änderungen der an denselben einzelnen Goldnanopartikeln vermessenen Streulichtspektren. Möglicherweise können diese Änderungen auf ein Kollabieren der zur Stabilisierung der Nanopartikel eingesetzten Molekülhülle zurückgeführt werden.
In Kapitel 7 werden die optischen Eigenschaften stäbchenförmiger Goldnanopartikel (Goldnanostäbchen) untersucht. Das Interesse an diesen Nanopartikeln begründet sich durch ihre im Vergleich zu Nanopartikeln anderer Geometrien geringere Linienbreite und ihrer flexibel einstellbaren spektralen Position der Plasmonenresonanz. Aufgrund dieser Eigenschaften erscheinen Goldnanostäbchen für Anwendungen vielversprechend, die photothermische oder feldverstärkende Wechselwirkungen mit der Nanopartikelumgebung ausnutzen wollen. Im Rahmen einer systematischen experimentellen Untersuchung wurden einzelne Goldnanostäbchen unterschiedlicher Größe und Achsenverhältnisse spektroskopisch vermessen, um den Beitrag von elektronischen Oberflächenstreuprozessen auf die Dämpfung von Plasmonanregungen in den Goldnanostäbchen zu ermitteln. Diese Ergebnisse wurden mit Beiträgen aus einem weiteren bekannten Dämpfungsmechanismus, der Strahlungsdämpfung, verglichen. Es wurde gezeigt, dass die gesamten Dämpfungsbeiträge von Plasmonanregungen in Goldnanostäbchen, die sich aus Oberflächenstreuprozessen und der Strahlungsdämpfung zusammensetzen, für bestimmte Nanostäbchengeometrien minimale Werte annehmen. Dieses Ergebnis erweitert die Kenntnisse über die Zusammenhänge von Form und Größe von Nanopartikeln mit deren Resonanzcharakteristik und leistet daher einen Beitrag zur Konzeption neuartiger plasmonischer Anwendungen.
Kapitel 8 thematisiert die Ausnutzung hoher Verstärkungen eines anregenden optischen Feldes an den Oberflächen nanostrukturierter Proben zur Vermessung von Raman-Streulicht-Signalen (SERS). Es konnte demonstriert werden, dass der im Rahmen dieser Arbeit errichtete Messplatz zur Vermessung von oberflächenverstärkten Raman-Signalen geeignet ist. Derzeitige Einschränkungen in der Leistungsfähigkeit des Messaufbaus wurden dokumentiert und Wege zur Verbesserung des Messplatzes aufgezeigt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen Perspektiven für mögliche Fortsetzungen der begonnenen Projekte sowie zukünftige Projekte auf: Die in Kapitel 5 betrachtete nanopartikelbasierte photothermische Steuerung biomolekularer Prozesse könnte Anwendung in der gezielten Freisetzung pharmazeutischer Wirkstoffe finden. Das vorgestellte System

aus DNA-verbrückten-Goldnanopartikelnetzwerken könnte ein geeignetes Modellsystem zur Erforschung photothermisch hervorgerufener Freisetzungsvorgänge darstellen. Hierbei könnte man sich die Eigenschaft von Metallnanopartikeln zu nutze machen, dass sie die Fluoreszenz in ihrer Nähe befindlicher Moleküle abschwächen (sog. *Fluoreszenzlöschung*, engl.: *fluorescence quenching*). Eine Freisetzung von fluoreszierenden Molekülen, die zuvor in die Netzwerkstruktur eingebunden wurden, könnte somit experimentell durch die Zunahme eines Fluoreszenzsignals festgestellt werden. Ein weiteres Forschungsvorhaben könnte untersuchen, wie weit sich der Volumenbereich, in dem eine photothermische Steuerung gezielt hervorrufen wird, einschränken lässt. Hierzu erscheint es insbesondere vielversprechend, die in dieser Arbeit gezeigten ensemblenspektroskopischen Messungen auf spektroskopische Messungen an einem einzelnen Nanopartikel bzw. Nanopartikelnetzwerk zu übertragen. Möglicherweise lassen sich derartige Messvorhaben mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit errichteten optischen Pinzette innerhalb einer Nanopartikelsuspension durchführen, so dass störende spektrale Beiträge eines Probensubstrats ausgeschlossen werden könnten. Die in Kapitel 8 thematisierte SERS-Methode bietet ein großes Potential für zukünftige Forschungsprojekte. Sofern mit dieser Methode eine entsprechende Detektionssensitivität erreicht werden kann, könnte sie als ein spektroskopisches Werkzeug eingesetzt werden, z. B. zur Beobachtung von Freisetzungsvorgängen, was die oben angeführten Untersuchungen zur gezielten photothermischen Wirkstofffreisetzung unterstützen könnte.

A Gesetzmäßigkeiten und Formeln

A.1 Mie-Koeffizienten

Die Mie-Koeffizienten ergeben sich nach folgenden Gleichungen:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n'(mx)\psi_n(x)}{m\psi_n(mx)\eta_n'(x) - \psi_n'(mx)\eta_n(x)} \tag{A.1}$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n'(mx)\psi_n(x)}{\psi_n(mx)\eta_n'(x) - m\psi_n'(mx)\eta_n(x)}. \tag{A.2}$$

Hierbei bezeichnen ψ_n und η_n die Ricatti-Bessel-Zylinderfunktion der Ordnung n und die gestrichenen Größen die Ableitungen der jeweiligen Funktion. Der Radius r der Nanokugel findet durch die dimensionslose Größe $x = r/\lambda$, mit der Wellenlänge λ Berücksichtigung. Die optischen Konstanten des betrachteten Kugelmaterials und des Umgebungmaterials fließen durch den Parameter $m = \tilde{n}_{\text{Kugel}}/n_{\text{Umgebung}}$ in die Rechnung ein.

A.2 Berechnung des Temperatursteigerung eines Nanopartikels und dessen Umgebung bei Laser-Dauerstrichanregung

Der Anstieg der Nanopartikeltemperatur $\theta_p(t)$ und der Temperaturanstieg in der Flüssigkeit $\theta_f(t)$ in der Umgebung des Nanopartikels ergeben sich nach Ref. [32] durch die folgende Ausdrücke:

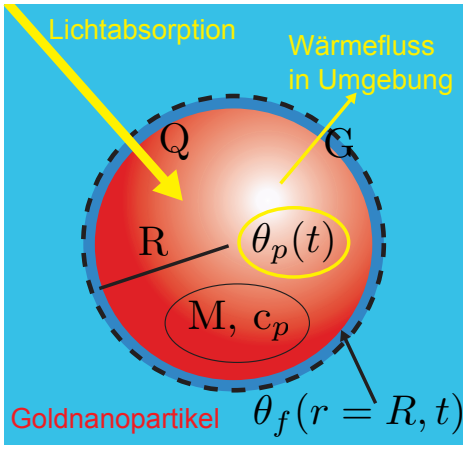
$$\theta_p(t) = \frac{Q(1+Rg)}{4\pi R^2 G} - \frac{1}{2}\frac{QRk^2g^2}{\pi^2 K} \cdot \int_0^\infty \frac{\exp(-\kappa u^2 t/R^2)}{(u^2(1+Rg) - kRg)^2 + (u^3 - kRgu)^2}\mathrm{d}u, \tag{A.3}$$

$$\theta_f(r = R,t) = \frac{Mc_p}{4\pi R^2 G}\frac{d}{dt}\theta_p(t) + \theta_p(t) - \frac{Q}{4\pi R^2 G}, \tag{A.4}$$

$$\theta_f(r > R,t) = \frac{2R}{\pi\sqrt{\pi}} \cdot \int_{\frac{r-R}{2\sqrt{\kappa t}}}^\infty \theta_f\left(r = R,\, t - \frac{(r-R)^2}{4\kappa\mu^2}\right) e^{-\mu^2}\mathrm{d}\mu. \tag{A.5}$$

Die verwendeten Größen kennzeichnen:

- t: Zeitvariable, r: radiale Raumkoordinate
- R: Partikelgröße, M: Partikelmasse
- Q: eingebrachte Heizleistung, c_p: spezifische Wärmekapazität des Partikelmaterials
- G: Grenzflächenleitfähigkeit zwischen Partikel und Umgebungsmedium, K: thermische Leitfähigkeit, $g = G/K$
- κ: thermische Diffusivität des Umgebungsmediums
- $k = 4\pi R^3 \rho_f c_f/(M c_p)$ mit der Dichte ρ_f bzw. der spezifischen Wärmeleitfähigkeit des Umgebungsmediums c_f.



Die nebenstehende Abbildung illustriert einige der verwendeten Größen. Die Integrale in den Gleichungen (A.3) – (A.5) sind nicht analytisch lösbar, können aber numerisch berechnet werden.

A.3 Herleitung einer Beziehung für die Gradientenkraft in einer optischen Pinzette

In allgemeiner Darstellung ergibt sich die Summe aus elektrischer Feldkraft und Lorentz-Kraft auf einen Punktdipol mit dem Dipolmoment $\vec{p}$ zu:

$$\vec{F}_{\text{Lorentz}} = \vec{F}_{\text{Grad}} = (\vec{p} \cdot \vec{\nabla})\vec{E} + \frac{d\vec{p}}{dt} \times \vec{B}. \tag{A.6}$$

Bringt man durch die Beziehung $\vec{p} = \alpha \vec{E}$ die Polarisierbarkeit α des Objekts ein und formt unter Verwendung der Vektoridentität $\vec{E}\vec{\nabla}\vec{E} = \vec{\nabla}(1/2\vec{E}^2) - \vec{E} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E})$ und der Maxwellgleichung $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -d\vec{B}/dt$ um, ergibt sich:

$$\vec{F}_{\text{Grad}} = \alpha \left(\frac{1}{2}\vec{\nabla}(\vec{E}^2) + \frac{d}{dt}(\vec{E} \times \vec{B}) \right). \tag{A.7}$$

Der zweite Term innerhalb der Klammer stellt eine, mit der Frequenz des anregenden Lichts oszillierende Kraft dar. Bei der Mittelung über eine makroskopische Zeitskala ergibt er sich zu Null.

$$< \vec{F}_{\text{Grad}} > \approx \alpha \frac{1}{2}\vec{\nabla} < \vec{E}^2 > . \tag{A.8}$$

A.4 Abschätzung der maximalen Temperatursteigerung durch photothermische Anregung im Zentrum eines Gaußschen Laserstrahls

Durch eine Näherungsrechnung kann der maximale Temperaturanstieg berechnet werden, den ein Laserstrahl mit gaußförmigen Intensitätsprofil

$$I(r,z) = I_0(z) \cdot \exp(-2r^2/w(z)^2) \tag{A.9}$$

bei der Propagation in Richtung z durch eine schwach absorbierenden Flüssigkeitsäule mit der Länge L bewirkt. Folgende Annahmen werden bei dieser Rechnung gemacht:

1. Die Strahldivergenz des Laserstrahl bei der Propagation entlang der Länge L der Flüssigkeitssäule wird als klein angenommen, so dass für die Strahltaille des Strahls $w(z) \approx w_0 = \text{konst.}$ gilt.

2. Die Lichtabsorption der Flüssigkeit sei gering. Eine Abnahme der Laserintensität entlang der Strahlrichtung wird nicht berücksichtigt, so dass $I(z) \approx I_0 = \text{konst.}$ gilt.

3. Der mittlere Temperaturanstieg in der Flüssigkeitssäule $\Delta\overline{\theta}$ wird in der interferometrischen Messung (vgl. Abschnitt 5.2.1) bestimmt und geht als Eingangsgröße in die Rechnung ein.

4. Der photothermisch bewirkte Temperaturanstieg $\Delta\theta(r)$ wird als proportional zu der Laserintensität bei der Radialkomponente r angenommen. Mit dem maximalen Temperaturanstieg $\Delta\theta_0$ im Zentrum des Laserstrahls gilt:

$$\Delta\theta(r) = \Delta\theta_0 \cdot \exp(-2r^2/w_0^2). \tag{A.10}$$

Mit den genannten Annahmen kann die durch den Laser bestrahlte Flüssigkeitssäule durch die geometrische Form eines Zylinders beschrieben werden. Die gesamte photothermisch eingebrachte Wärmeenergie Q kann durch:

$$Q = V_{\text{Zylinder}} \cdot \rho \cdot c \cdot \Delta\overline{\theta} \tag{A.11}$$

abgeschätzt werden, wobei V_{Zylinder} das Volumen des Zylinders kennzeichnet und die Größen ρ und c die Dichte, bzw. die Wärmekapazität der Flüssigkeit beschreiben. Die gleiche Wärmeenergie muss sich aus der Integration des Temperaturprofils $\Delta\theta(r)$ über das Volumen des Zylinders ergeben:

$$Q = \rho{\cdot}c \int_{r=0}^{w_0} \int_{z=0}^{L} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \Delta\theta(r)dV = 2\pi{\cdot}L{\cdot}\rho{\cdot}c{\cdot}\Delta\theta_0 \int_{r=0}^{w_0} r{\cdot}\exp(-2r^2/w_0^2)dr = V_{\text{Zylinder}}{\cdot}\rho{\cdot}c{\cdot}\Delta\theta_0{\cdot}\frac{(1-e^{-2})}{2} \tag{A.12}$$

Gleichsetzen der Gleichungen (A.11) und (A.12) liefert für die photothermisch erzeugte Temperatursteigerung im Zentrum des Laserstrahls

$$\Delta\theta_0 = \frac{2}{(1-e^{-2})}\Delta\overline{\theta} \approx 2{,}313\Delta\overline{\theta}. \tag{A.13}$$

Für den in Abschnitt 5.2.2.1 diskutierten Fall ergibt sich mit $\Delta\overline{\theta} = 3\,\mathrm{K}$: $\Delta\theta_0 = 2{,}313{\cdot}3\,\mathrm{K} \approx 6{,}5\,\mathrm{K}$, d. h. ein um 3,5 K größerer Temperaturhub als $\Delta\overline{\theta}$.

A.5 Herleitung der effektiven elektronischen Weglänge eines Nanostäbchens

Ein Nanostäbchen sei, wie in Abb. 7.1 gezeigt, durch einen durch zwei Halbkugeln abgeschlossenen Zylinder mit der Länge l und der Breite b modelliert. Nach Gleichung (7.2) ergibt sich die effektive Weglänge L_{eff} näherungsweise aus dem Verhältnis des Partikelvolumens V zu der Partikeloberfläche O:

$$L_{\mathrm{eff}} = 4 \cdot \frac{V}{O}. \tag{A.14}$$

Mit der hier gewählten Modellierung ergibt sich:

$$L_{\mathrm{eff}} = 4 \cdot \frac{V}{O} = 4 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{b}{2}\right)^3 + \pi\left(\frac{b}{2}\right)^2 \cdot (l-b)}{4\pi \cdot \left(\frac{b}{2}\right)^2 + 2\pi\frac{b}{2} \cdot (l-b)} \tag{A.15}$$

$$= 4 \cdot \frac{\frac{4}{3}\left(\frac{b}{2}\right)^2 + \frac{b}{2} \cdot (l-b)}{4 \cdot \frac{b}{2} + 2(l-b)} \tag{A.16}$$

$$= 4 \cdot \frac{\frac{1}{3}b^2 + \frac{b \cdot l}{2} - \frac{b^2}{2}}{2l} \tag{A.17}$$

$$= \frac{bl - \frac{1}{3}b^2}{l} = b\left(1 - \frac{b}{3l}\right). \tag{A.18}$$

Die letzte Zeile dieser Herleitung entspricht Gleichung (7.3).

B Experimentelle Methoden

B.1 Auswertung der Streulichtspektren im bildgebenden Modus

Das spektral dispergierte Streulichtsignal eines einzelnen Nanopartikels wird am CCD-Detektor durch ein Intensitätssignal aufgenommen. Jedes Intensitätssignal wird in Form eines Lichtscheibchens auf bestimmte Zeilen des CCD-Pixelfeldes abgebildet. Die zentrale, vertikal Position eines Lichtscheibchen wird durch eine Nummer der Pixelzeile i_0 angeben. Um das Streulichtcharakteristik $I(\lambda)$ eines Nanopartikels zu bestimmen, wird zunächst das gesamte Streulichtsignal der Pixelzeilen aufsummiert, auf die das Lichtscheibchen abgebildet wurde. Obwohl das Lichtscheibchen für den Beobachter in vielen Fällen auf nur wenige Pixelzeilen (1-5) beschränkt erscheint, hat es sich in der experimentellen Praxis bewährt, dass Streulichtsignal über mindestens 15 Pixelzeilen, d. h. von der Pixelzeile $i_0 - 7$ bis $i_0 + 7$ zu summieren. Durch dieses Vorgehen wird sichergestellt, dass sämtliche Beiträge des Streulichtsignals in der Auswertung erfasst werden. Zur Berechnung des Streulichtspektrums eines Nanopartikels wird das Messignal von Streulichtbeiträgen bereinigt, die sich aus der direkten Umgebung des Nanopartikels, z. B. durch Lichtstreuung an Kontaminationen der Probe oder Lichtstreuung an der Oberfläche des Glassubstrats, ergeben. Diese Beiträge werden als *Hintergrundsignal* $I_{\mathrm{Hinter}}(\lambda)$ zusammengefasst. Zur Bestimmung dieses Hintergrundsignals werden Intensitätssignale von dunklen Pixelzeilen ausgewertet, d. h. solche Pixelzeilen, auf die keine Streulichtsignale eines Nanopartikels abgebildet wurden. Das Hintergrundsignal ergibt sich aus dem Mittelwert der Intensitätssignale dieser Pixelzeilen[1]:

$$I_{\mathrm{Hinter}}(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{\mathrm{k\,=\,j}}^{j+N-1} I_k,(\lambda). \tag{B.1}$$

Die Variable j gibt die Pixelzeile an, N bezeichnet die Anzahl an Pixelzeilen, die zur Bildung des Mittelwertes herangezogen werden.
Das gemessene Streulichtsignal eines einzelnen Nanopartikels $I_{\mathrm{Signal}}(\lambda)$ ist zudem mit der spektralen Charakteristik der Mikroskopbeleuchtung $I_{\mathrm{Ref.}}(\lambda)$ gefaltet. Zur Ermittlung des Lichtstreuspektrums eines Nanopartikels $I(\lambda)$ wird das Messsignal $I_{\mathrm{Signal}}(\lambda)$ auf das Spektrum $I_{\mathrm{Ref.}}(\lambda)$ der Mikroskopbeleuchtung normiert. Hierzu wird das Referenzspek-

[1] In der experimentellen Praxis wählt man Pixelzeilen mit geringer vertikaler Entfernung zur zentralen Pixelzeile i_0 des Streulichtsignals des Nanopartikels. Bei diesem Vorgehen gilt es ein Überlappen des Auswertbereich des Messsignals mit dem Auswertbereich des Hintergrundsignals zu vermeiden.

trum im bildgebenden Modus aufgenommen[2]. Eine Normierung des vom Hintergrundsignals $I_{\text{Hinter}}(\lambda)$ bereinigten Messspektrums $I_{\text{Signal}}(\lambda)$ erfolgt einzeln für jede Pixelzeile i. Die Streulichtcharakteristik $I(\lambda)$ eines einzelnen Nanopartikels berechnet sich somit zu:

$$I(\lambda) = \sum_{i=i_0-7}^{i_0+7} \frac{I_{\text{Signal},i}(\lambda) - I_{\text{Hinter}}(\lambda)}{I_{\text{Ref.},i}(\lambda)}. \tag{B.2}$$

B.2 Dynamische Lichtstreumethode (DLS)

Die Methode der dynamischen Lichtstreuung liefert quantitative Informationen über die Größe und die Dispersität der in einer Suspension enthaltenen Objekte. Sie stellt daher ein gängiges Charakterisierungsverfahren für chemisch synthetisierte Nanopartikelsuspensionen dar [90,182]. Dynamische Lichtstreumessungen wurden von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Simon (Inst. für Anorganische Chemie (IAC), RWTH-Aachen) in Kooperation der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Richtering (Inst. für Physikalische Chemie (IPC), RWTH-Aachen) durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Messmethode sowie der zugrunde liegenden Theorien finden sich in Veröffentlichungen der beiden Arbeitsgruppen [93,161,183]. Hier soll ein prinzipielles Verständnis der Messmethode vermittelt werden.
Bei der dynamischen Lichtstreumethode wird eine Partikelsuspension mit Laserlicht be-

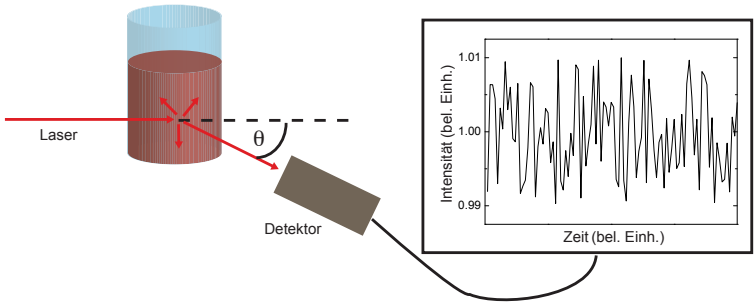


Abbildung B.1: Skizze eines Messaufbaus der dynamischen Lichtstreumethode. Eine Partikelsuspension wird mit einem Laser bestrahlt. Das Streulichtsignal wird mit einem zeitlich hochauflösenden Detektor aufgenommen. Das gemessene Intensitätssignal gibt Aufschluss über die Diffusionskonstanten der suspendierten Partikel und somit über deren hydrodynamischen Radius.

strahlt und das von den Partikeln gestreute Licht mit einem hoch zeitauflösenden Detektor aufgenommen. Die Prinzipskizze in Abb. B.1 illustriert, dass die Detektion des

[2]Zur spektroskopischen Vermessung des Referenzspektrums wird der mikoskopische Abbildungsmodus vom Dunkelfeldmodus in den Hellfeldmodus gewechselt, so dass das Licht der Mikrosbeleuchtung in den Spektroskopiestrahlengang des Messaufbaus eintreten und spektroskopisch vermessen werden kann. Dieser Wechsel kann z. B. über die vollständige Öffnung der Objektiviris des verwendeten Mikroskopobjektvs erfolgen.

Lichtstreusignals unter einem Winkel $\theta \neq 0\,^{\circ}$ zur Einfallsrichtung des Laserstrahls erfolgt. Durch diese Anordnung wird vermieden, dass das intensive primäre Laserlicht das im Vergleich hierzu schwache Streulichtsignal der Nanopartikel überdeckt. Die Nanopartikel in dem durchleuchteten Probenvolumen stellen Streuzentren des Laserstrahls dar. Positionsschwankungen der zufällig verteilten Nanopartikel führen zu wechselnden Phasenbeziehungen zwischen den Streuwellen, die sich im detektierten Fernfeldsignal als zeitliche Fluktuationen der Streulichtintensität äußern. Aus diesen Fluktuationen des Messsignals kann über die Bildung von Autokorrelationsfunktionen der Diffusionskoeffzient D der Partikel in der Suspension bestimmt werden. Der Diffusionskoeffizient verhält sich nach der *Stokes-Einstein-Beziehung* reziprok zum sog. *hydrodynamischen Radius* R_{h} der diffundierenden Objekte: $D \propto 1/R_{\mathrm{h}}$ [161]. Der hydrodynamische Radius bezeichnet den Radius einer hypothetischen Kugel, die in einem Lösungsmittel dieselben Diffusionseigenschaften besitzt wie das durch den hydrodynamischen Radius beschriebene Objekt, und stellt somit ein Maß für die tatsächlichen Abmessungen des diffundierenden Objekts dar.
Die dynamische Lichtstreumethode ist somit prädestiniert zur Untersuchung von Nanopartikelnetzwerken, deren hydrodynamische Radien während Aggregations- bzw. Dissoziationsprozessen zu- bzw. abnehmen. Durch eine kontinuierliche temperaturabhängige dynamische Lichtstreumessung kann somit, ähnlich wie in Abschnitt 4.1.2 im Falle der spektroskopischen Messmethode dargestellt, der Schmelzpunkt der Partikelnetzwerke bestimmt werden. Während die spektroskopische Vermessung lediglich Aufschluss über die relative Änderung der Netzwerkgröße, bzw. die Dissoziation der Nanopartikelnetzwerke liefert, kann durch die dynamische Lichtstreuung zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Netzwerkgröße durch den hydrodynamischen Radius quantifiziert werden [93].

Abbildungsverzeichnis

2.1 Reflexion, Absorption und Streuung 5
2.2 Plasmonanregung in einem sphärischen Nanopartikel 10
2.3 Extinktionsquerschnitt eines sphärischen Silbernanopartikels mit einem Radius von 20 nm in wässriger Umgebung mit Anpassung einer Lorentzfunktion 11
2.4 Quasistatische Näherung 13
2.5 Vergleich eines experimentell ermittelten Streulichtspektrums eines sphärischen Goldnanopartikels mit einem nach der Mie-Theorie berechneten Streuquerschnitt 15
2.6 Mit der Mie-Theorie berechnete Extinktionsspektren eines Gold- und eines Silbernanopartikels in wässriger Umgebung mit einem Radius von jeweils 20 nm. 16
2.7 Resonanzlage und der Linienbreite eines Goldnanopartikels im Vakuum bei variierendem Radius 17
2.8 Plamonanregungen in elongierten Nanopartikeln und Extinktionsspektrum einer wässrigen Suspension von Goldnanostäbchen 21
2.9 Nanopartikelpaar als „Baustein“ eines Nanopartikelnetzwerks 23
2.10 Spektrale Charakteristik eines Nanopartikelpaares aus sphärischen Goldnanopartikeln 24
2.11 Doppelhelixstruktur des DNA-Moleküls und Watson-Crick-Basenpaarung . 26
2.12 Funktionalisierung eines Goldnanopartikels mit DNA-Molekülen 26
2.13 Aufbau eines Nanopartikelnetzwerks durch Vermischung von zwei separat synthetisierten Probenlösungen DNA-funktionalisierter Goldnanopartikel . 27
2.14 Beispiele zur DNA-vermittelten Verknüpfung von Goldnanopartikeln 28
2.15 Vergleich typischer Extinktionsspektren einer wässrigen Lösung von einzelnen Goldnanopartikeln mit Goldnanopartikelnetzwerken 28
2.16 Illustration der in den Wärmeleitungsgleichungen verwendeten Größen . . . 30
2.17 Zeitliche und räumliche Temperaturverläufe eines Goldnanopartikels unter Dauerstrich-Laseranregung 32
2.18 Auftragung des Parameters λ gegen den Partikelradius 33
2.19 Auftragung der maximal erreichbaren Temperaturanstiege in einem Nanopartikel und in dessen Umgebung gegen den Partikelradius und Verhalten des Absorptionsquerschnitts eines Goldnanopartikels bei der Wellenlänge 532 nm 34
2.20 Illustration der in einer optischen Pinzette auf ein Partikel wirkenden Kräfte 36

2.21 Termschemadarstellung des Raman-Effekts und exemplarisches Raman-Spektrum für den Farbstoff Rhodamin-6G 38
2.22 Illustration zu den elektrodynamischen Ursachen des oberflächenverstärkten Raman-Effekts 40

3.1 Illustration zur Diskreten-Dipol-Näherung 42
3.2 DDA-Berechnungen der optischen Querschnitte einer Goldnanokugel 44
3.3 Darstellung einer Kugel in der Finite-Elemente-Rechnung 45
3.4 Skizze des in der FE-Rechnung verwendeten Modells 46
3.5 Temperaturprofil eines laserbestrahlten Goldnanopartikels als Ergebnis einer FE-Rechnung 47
3.6 Vergleich der berechneten Temperaturprofile eines sphärischen Nanopartikels mit einem kubischen Nanopartikel 49

4.1 Vergleich eines experimentell ermittelten Extinktionsspektrums einer Suspension polydisperser sphärischer Goldnanopartikel mit einem berechneten Extinktionsspektrum einer monodispersen Goldpartikelsuspension 53
4.2 Skizze und Fotografie des Messaufbaus zur temperaturabhängigen Extinktionsmessung einer Nanopartikelsuspension 54
4.3 Schmelzkurve einer Suspension von DNA-Nanopartikel-Netzwerken zur Bestimmung der DNA-Schmelztemperatur 55
4.4 Strahlengang in der Dunkelfeldmikroskopie und Dunkelfeldmikroskopieaufnahme von Silber- und Goldnanopartikeln 56
4.5 Skizze des Dunkelfeldmikrospektroskopiemessplatzes 57
4.6 Illustration des Bildgebenden Modus 58
4.7 Skizze der optischen Pinzette und Fotografie des Messaufbaus 60
4.8 Probensystem zum Einsatz in der optischen Pinzette 61
4.9 Skizze des Messaufbaus zur Spektroskopie von Raman-Signalen 62
4.10 Illustration einer Probe für die Beobachtung des SERS-Effekts: Eine Silberschicht wird auf ungeordnete Strukturen aus Polystyren-Nanokugeln aufgebracht. 63
4.11 Herstellung von Feldern pyramidenförmiger Metallnanopartikel mit der Nanokugellithografie 64
4.12 Skizze des Messaufbaus zur photothermischen Anregung und simultanen spektroskopischen Vermessung einer Probensuspension. 66
4.13 Skizze des Messaufbaus zur interferometrischen Bestimmung der Temperatur der Probensuspension im laserbestrahlten Teilvolumen 67
4.14 Vergleich der ermittelten Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex einer Goldnanopartikelsuspension mit dem Temperaturverhalten des Brechungsindex hochreinen Wassers 68

5.1 Skizze zur Modellierung eines Nanopartikelnetzwerks in der FE-Berechnung 71
5.2 Mit der FE-Methode berechnetes Temperaturprofil eines bestrahlten Nanopartikelnetzwerks 72

5.3 Skizze zur vereinfachten räumlichen Anordnung der Wärmeleistungsquellen in einem Nanopartikelnetzwerk 73
5.4 Mit der FE-Methode berechnete Temperaturprofile photothermisch angeregter Nanopartikelnetzwerke bestehend aus 55 Nanopartikeln für drei unterschiedliche Partikel-Partikel-Abstände: $D = 20\,\mathrm{nm}$, $100\,\mathrm{nm}$ und $1000\,\mathrm{nm}$ 75
5.5 Vergleich der mit der FE-Methode berechneten Temperaturhübe $\Delta\theta$ im Innern eines Partikelnetzwerks bestehend aus 55 Nanopartikeln bei variierendem Partikel-Partikel-Abstand D 76
5.6 Mit der FE-Methode berechnete Temperaturprofile photothermisch angeregter Nanopartikelnetzwerke mit einer unterschiedlichen Anzahl N der enthaltenen Partikel betrachtet: $N_1 = 13$, $N_2 = 55$, $N_3 = 135$ und $N_4 = 249$ 78
5.7 Vergleich der Temperaturhübe im Innern eines Partikelnetzwerks bei einem Partikel-Partikel-Abstand von $D = 20\,\mathrm{nm}$ und variierender Partikelanzahl . 79
5.8 Experimentell ermittelte Temperaturdifferenzen $\Delta\theta = \overline{\theta}_{\mathrm{micro}} - \theta_{\mathrm{macro}}$ bei der Bestrahlung einer Goldnanopartikelnetzwerksuspension und einer Suspension einzelner Goldnanopartikel und Darstellung der unterschiedlichen Größenregime, in denen Temperaturerhöhungen auftreten 81
5.9 Vergleich des Temperaturverlaufs in der Probenküvette mit der interferometrisch ermittelten Temperatur im bestrahlten Probenvolumen 83
5.10 Zeitlicher Verlauf der spektralen Lage des Absorbanzmaximums während des photothermischen Anregungsexperiments 84
5.11 Vergleich einer DNA-Schmelzkurve aufgenommen während einer Bestrahlung mit einem Laser mit konventionell aufgenommenen DNA-Schmelzkurven 86
5.12 Vergleich von DNA-Schmelzkurven von Nanopartikelnetzwerkesuspensionen mit unterschiedlicher mittlerer Netzwerkgröße 88
5.13 Illustrationen zum Aufbau von Nanopartikelnetzwerken mit Kern-Schale-Anordnung 90
5.14 Schmelzkurve einer Kern-Schale-Nanopartikelnetzwerk-Suspension 91
5.15 Schmelzkurven von Nanopartikelnetzwerksuspensionen bei gleichzeitiger Laserbestrahlung mit unterschiedlichen Intensitäten und Zusammenfassung der photothermisch bewirkten Temperatursteigerung in dem vom Laser bestrahlten Probenvolumen gegen die Laserintensität 92
5.16 Prinzip der photothermischen Steuerung einer enzymatischen Reaktion . . 95
5.17 Zeitlicher Verlauf der Absorbanz der Probensuspension bei der charakteristischen Wellenlänge 96
5.18 Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit des Sättigungswerts $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t = \infty,\theta)$ und der Stoffumwandlungsrate τ 98
5.19 Berechnete Temperaturabhängigkeit des Sättigungswerts $\Delta n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t = \infty,\theta)$ und der Stoffumwandlungsrate τ 100
5.20 Stoffumsatzkurven von ABTS zu $\mathrm{ABTS}^{\cdot+}$ bei gleichzeitiger Laserbestrahlung mit unterschiedlichen Laserintensitäten 100

5.21 Temperaturabhängigkeit des Sättigungswertes $n_{\mathrm{ABTS}^{\cdot+}}(t = \infty,\theta)$ bei Laserbestrahlung unterschiedlicher Intensität, Vergleich mit der Messserie ohne Laserbestrahlung und Zusammenfassung der photothermisch erzielte Temperaturerhöhungen $\Delta\theta = \theta^* - \theta_{\mathrm{macro}}$ im laserbestrahlten Probenvolumen gegenüber der Temperatur im unbestrahlten Probenvolumen 101

6.1 Streulichtspektrum eines einzelnen Goldnanopartikels, das mit einer optischen Pinzette innerhalb einer wässrigen Suspension eingefangen ist. 107
6.2 Spektrale Streulichtcharakteristiken von ca. 250 einzelnen Goldnanopartikeln, die durch eine optische Pinzette innerhalb einer Partikelsuspension eingefangen wurden 108
6.3 Vorhersagen der Mie-Theorie für die spektrale Charakteristiken sphärischer Nanopartikel mit variierende Radien $R = 25\,\mathrm{nm} - 50\,\mathrm{nm}$ 110
6.4 Messablauf zur Ermittlung des Substrateffekts an einem einzelnen Goldnanopartikel 111
6.5 Spektrale Änderungen der Streulichtcharakteristiken von 15 einzelnen Nanopartikeln während der Ablagerung der Partikel auf einem MgF_2-Substrat 112
6.6 Illustration möglicher Effekte bei der Anlagerung von Nanopartikeln an eine Substratoberfläche 113
6.7 Spektrale Änderungen der Streulichtcharakteristiken von 15 einzelnen Nanopartikeln bei der Trocknung bzw. während der Trockenlagerung der Partikelproben 115

7.1 Modellierung eines Nanostäbchens 119
7.2 Streulichtspektren einzelner Goldnanostäbchen mit Anpassungen mit einer Lorentzfunktion 121
7.3 Zusammenstellung der gemessenen Linienbreiten und Resonanzlagen bei den untersuchten Nanostäbchensuspensionen 122
7.4 Auftragung der mittleren Linienbreite der untersuchten Proben gegen den Kehrwert der effektiven Weglänge 123

8.1 Vergleich von Raman-Streulichtspektren die an Substraten mit und ohne metallische Nanostrukturierung aufgenommen wurden 127
8.2 Skizzen der untersuchten Typen von SERS-Substraten 129
8.3 Raman-Streulichtspektren, die an den vier untersuchten SERS-Subtrattypen aufgenommen wurden 130

B.1 Skizze eines Messaufbaus der dynamischen Lichtstreumethode 142

Literaturverzeichnis

[1] nano.DE-Report. Bericht zum Status quo der Nanotechnologie in Deutschland, Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2009.

[2] Recession deals a glancing blow to nanomaterials. News in Brief in Nature 460, 23, 2009.

[3] P. Mulvaney. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*, 12(3):788–800, 1996.

[4] K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, G. C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem B*, 107(3):668–677, 2003.

[5] C. Dahmen, G. von Plessen. Optical effects of metallic nanoparticles. *Aust J Chem*, 60:447–456, 2007.

[6] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.

[7] C. Bohren, D. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley Sons., 1983.

[8] N. G. Portney, M. Ozkan. Nano-oncology: drug delivery, imaging, and sensing. *Anal. Bioanal. Chem.*, 384(3):620–30, 2006.

[9] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *PNAS*, 100(23):13549–54, 2003.

[10] B. Radt, T. A. Smith, F. Caruso. Optically Addressable Nanostructured Capsules. *Adv. Mater.*, 16(23-24):2184–2189, 2004.

[11] I. H. El-Sayed, X. Huang, M. A. El-Sayed. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles. *Cancer Lett.*, 239(1):129–135, 2006.

[12] C. Dahmen, B. Schmidt, G. von Plessen. Radiation damping in metal nanoparticle pairs. *Nano Lett.*, 7(2):318–22, 2007.

[13] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. Mucic, R. Letsinger, C. A. Mirkin. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science*, 277:1078–1081, 1997.

[14] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sönnichsen, T. Klar, J. Feldmann, A. Nichtl, K. Kurzinger. Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering. *Nano Lett.*, 3(7):935–938, 2003.

[15] A. P. Alivisatos. The use of nanocrystals in biological detection. *Nat. Biotechnol.*, 22(1):47–52, 2004.

[16] C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, A. P. Alivisatos. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nat. Biotechnol.*, 23(6):741–745, 2005.

[17] J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. Schultz, S. Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 116(15):6755–6759, 2002.

[18] M. Hu, C. Novo, A. M. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, G. V. Hartland. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance. *J Mater Chem*, 18(17):1949–1960, 2008.

[19] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(6):2115–2120, 2006.

[20] D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, C. M. Miller, M. B. Cortie. A Golden Bullet? Selective Targeting of Toxoplasma gondii Tachyzoites Using Antibody-Functionalized Gold Nanorods. *Nano Lett.*, 7(12):3808–3812, 2007.

[21] C. Chen, Y. Lin, C. Wang, H. Tzeng, C. Wu, Y. Chen, C. Chen, L. Chen, Y. Wu. DNA-gold nanorod conjugates for remote control of localized gene expression by near infrared irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(11):3709–3715, 2006.

[22] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, P. Mulvaney. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7):077402, 2002.

[23] S. Prescott, P. Mulvaney. Gold nanorod extinction spectra. *J. Appl. Phys.*, 99(12):123504–7, 2006.

[24] J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.*, 249(17-18):1870–1901, 2005.

[25] L. Novotny, B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambrige University Press, 2006.

[26] M. Moskovits. Surfaced-Enhanced Spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 57(3):783–826, 1985.

[27] K. Kneipp. Surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Today*, 60(11):40–46, 2007.

[28] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2006.

[29] C.-A. J. Lin, T.-Y. Yang, C.-H. Lee, S. H. Huang, R. A. Sperling, M. Zanella, J. K. Li, J.-L. Shen, H.-H. Wang, H.-I. Yeh, W. J. Parak, W. H. Chang. Synthesis, Characterization, and Bioconjugation of Fluorescent Gold Nanoclusters toward Biological Labeling Applications. *ACS Nano*, 3(2):395–401, 2009.

[30] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 1953.

[31] N. W. Ascroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

[32] C. Dahmen. *Optische und strukturelle Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln*. Dissertation, RWTH-Aachen University, 2006.

[33] C. Sönnichsen. *Plasmons in metal nanostructures*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.

[34] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 25:377, 1908.

[35] O. Wilson, G. Wilson, P. Mulvaney. Laser writing in polarized silver nanorod films. *Adv. Mater.*, 14(13-14):1000–1004, 2002.

[36] J. Perez-Juste, B. Rodriguez-Gonzalez, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan. Optical control and patterning of gold-nanorod-poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *Adv. Funct. Mater.*, 15(7):1065–1071, 2005.

[37] Y. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection. *Science*, 297:1536–1540, 2002.

[38] X. Qian, X.-H. Peng, D. O. Ansari, Q. Yin-Goen, G. Z. Chen, D. M. Shin, L. Yang, A. N. Young, M. D. Wang, S. Nie. In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced Raman nanoparticle tags. *Nat. Biotechnol.*, 26(1):83–90, 2008.

[39] S. Nie, S. Emery. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science*, 275(5303):1102–1106, 1997.

[40] D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, M. B. Cortie. Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles. *Trends Biotechnol.*, 24(2):62–67, 2006.

[41] A. Skirtach, C. Dejugnat, D. Braun, A. Susha, A. Rogach, W. Parak, H. Mohwald, G. Sukhorukov. The role of metal nanoparticles in remote release of encapsulated materials. *Nano Lett.*, 5(7):1371–1377, 2005.

[42] A. Wokaun, J. Gordon, P. Liao. Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 48(14):957–960, 1982.

[43] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, J. Feldmann. Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 80(19):4249, 1998.

[44] U. Kreibig. Small silver particles in photosensitive glass - their nucleation and growth. *Appl. Phys.*, 10(3):255–264, 1976.

[45] E. Coronado, G. C. Schatz. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *J. Chem. Phys.*, 119(7):3926–3934, 2003.

[46] S. Eifel. *Assembly of an optical tweezers set-up for the spectroscopy of suspended gold nanoparticles.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2008.

[47] L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney. Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles. *Langmuir*, 12(18):4329–4335, 1996.

[48] M. Liu, P. Guyot-Sionnest. Synthesis and optical characterization of Au/Ag core/shell nanorods. *J. Phys. Chem B*, 108(19):5882–5888, 2004.

[49] X. Wang, Z. Zhang, G. Hartland. Electronic dephasing in bimetallic gold-silver nanoparticles examined by single particle spectroscopy. *J. Phys. Chem B*, 109(43):20324–20330, 2005.

[50] H. Wang, Y. Wu, B. Lassiter, C. L. Nehl, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. J. Halas. Symmetry breaking in individual plasmonic nanoparticles. *PNAS*, 103(29):10856–10860, 2006.

[51] J. Gerardy, M. Ausloos. Absorption spectrum of clusters from the general solution of Maxwell's equations. II: Optical properties of aggregated metal spheres. *Phys. Rev. B*, 25(6):4204–4229, 1982.

[52] R. Ruppin. Surface modes of two spheres. *Phys. Rev. B*, 26(6):3440–3444, 1982.

[53] M. Quinten, U. Kreibig. Absorption and elastic scattering by particle aggregates. *Appl. Opt.*, 32(30):61736182, 1993.

[54] C. Novo, P. Mulvaney. Charge-induced Rayleigh instabilities in small gold rods. *Nano Lett.*, 7(2):520–4, 2007.

[55] C. Novo, A. M. Funston, P. Mulvaney. Direct observation of chemical reactions on single gold nanocrystals using surface plasmon spectroscopy. *Nature Nanotech.*, 3(10):598–602, 2008. 10.1038/nnano.2008.246.

[56] M. Meier, A. Wokaun. Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarisation. *Optics Letters*, 8(11):581–583, 1983.

[57] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann. Plasmon resonances in large noble-metal clusters. *New. J. Phys.*, 4:93, 2002.

[58] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, B. Lounis. Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles. *Nano Lett.*, 5(3):515–8, 2005.

[59] J. Mock, D. Smith, S. Schultz. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles. *Nano Lett.*, 3(4):485–491, 2003.

[60] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.*, 15(10):1957–1962, 2003.

[61] Y. Xia, N. Halas. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS Bulletin*, 30(5):338–344, 2005.

[62] A. M. Schwartzberg, T. Y. Olson, C. E. Talley, J. Z. Zhang. Synthesis, characterization, and tunable optical properties of hollow gold nanospheres. *J. Phys. Chem B*, 110(40):19935–19944, 2006.

[63] E. Hicks, S. Zou, G. C. Schatz, K. Spears, R. P. van Duyne, L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, B. Kasemo, M. Kall. Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography. *Nano Lett.*, 5:1065–1070, 2005.

[64] A. Haes, R. P. van Duyne. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.*, 379(7-8):11, 2004.

[65] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, F. J. G. de Abajo. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, 37(9):1792–805, 2008.

[66] A. M. Funston. Morphological Studies of Gold Nanoparticles. Konferenzbeitrag, E-MRS Fall Meeting, Warschau, Polen, 2008.

[67] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, R. P. van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nano Lett.*, 6(9):2060–5, 2006.

[68] C. Sönnichsen, A. P. Alivisatos. Gold nanorods as novel nonbleaching plasmon-based orientation sensors for polarized single-particle microscopy. *Nano Lett.*, 5(2):301–4, 2005.

[69] A. Curry, G. Nusz, A. Chilkoti, A. Wax. Substrate effect on refractive index dependence of plasmon resonance for individual silver nanoparticles observed using darkfield micro-spectroscopy. *Optics Express*, 13(7):2668–2677, 2005.

[70] V. Gozhenko, L. Grechko, K. Whites. Electrodynamics of spatial clusters of spheres: Substrate effects. *Phys. Rev. B*, 68(12):125422, 2003.

[71] M. Knight, Y. Wu, J. Lassiter, P. Nordlander, N. Halas. Substrates Matter: Influence of an Adjacent Dielectric on an Individual Plasmonic Nanoparticle. *Nano Lett.*, 9(5):2188–2192, 2009. Doi: 10.1021/nl900945q.

[72] F. Gonzalez, G. Videen, P. Valle, J. Saiz, J. de la Pena, F. Moreno. Light scattering computational methods for particles on substrates, 2001.

[73] K. Schätzler. *Dunkelfeldmikroskopische Untersuchungen an Metallnanopartikeln.* Diplomarbeit, 2004.

[74] K. Bindler. *Optische Spektroskopie an geträgerten Goldnanopartikeln.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2006.

[75] O. Schubert, J. Becker, L. Carbone, Y. Khalavka, T. Provalska, I. Zins, C. Soennichsen. Mapping the polarization pattern of plasmon modes reveals nanoparticle symmetry. *Nano Lett.*, 8(8):2345–2350, 2008.

[76] C.-H. Chou, C.-D. Chen, C. R. C. Wang. Highly efficient, wavelength-tunable, gold nanoparticle based optothermal nanoconvertors. *J. Phys. Chem B*, 109(22):11135–11138, 2005.

[77] H. Schmitz. *Optische Kopplungsffekte in metallischen Nanopartikelsystemen.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2007.

[78] U. Hakanson, M. Agio, S. Kuhn, L. Rogobete, T. Kalkbrenner, V. Sandoghdar. Coupling of plasmonic nanoparticles to their environments in the context of van der Waals–Casimir interactions. *Phys. Rev. B*, 77(15):155408–9, 2008.

[79] A. Bouhelier, R. Bachelot, J. Im, G. Wiederrecht, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer. Electromagnetic interactions in plasmonic nanoparticle arrays. *J. Phys. Chem B*, 109:3195–3198, 2005.

[80] Q. Wei, K. Su, S. Durant, X. Zhang. Plasmon resonance of finite one-dimensional Au nanoparticle chains. *Nano Lett.*, 4:1067–1071, 2004.

[81] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz. Electrodynamics of noble metal nanoparticles and nanoparticle clusters. *Journal of Cluster Science*, 10:295–317, 1999.

[82] P. K. Jain, S. Eustis, M. A. El-Sayed. Plasmon coupling in nanorod assemblies: optical absorption, discrete dipole approximation simulation, and exciton-coupling model. *J. Phys. Chem B*, 110(37):18243–53, 2006.

[83] K. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz. Computational electromagnetics of metal nanoparticles and theiraggregates. *Computing in Science & Engineering*, 2001.

[84] M. Ringler, T. A. Klar, A. Schwemer, A. S. Susha, J. Stehr, G. Raschke, S. Funk, M. Borowski, A. Nichtl, K. Kürzinger, R. T. Phillips, J. Feldmann. Moving nanoparticles with Raman scattering. *Nano Lett.*, 7(9):2753–7, 2007.

[85] L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Käll, S. Zou, G. C. Schatz. Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions. *J. Phys. Chem B*, 109(3):1079–87, 2005.

[86] W. Hoppe, Hg. *Biophysik*. Springer-Verlag, 1977.

[87] J. Bretschneider. *Goldnanopartikel als Sensoren und Aktuatoren für photothermische Reaktionen*. Dissertation, RWTH-Aachen University, 2009.

[88] J. M. Slocik, F. Tam, N. J. Halas, R. R. Naik. Peptide-assembled optically responsive nanoparticle complexes. *Nano Lett.*, 7(4):1054–8, 2007.

[89] M. Reismann, J. C. Bretschneider, U. Simon, G. von Plessen. Reversible Photothermal Melting of DNA in DNA-Gold-Nanoparticle Networks. *Small*, 4(5):607–610, 2008.

[90] J. J. Storhoff, A. Lazarides, R. Mucic, C. A. Mirkin, R. Letsinger, G. C. Schatz. What controls the optical properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies? *J. Am. Chem. Soc.*, 122(19):4640–4650, 2000.

[91] A. Lazarides, G. C. Schatz. DNA-Linked Metal Nanosphere Materials: Structural Basis for the Optical Properties. *J. Phys. Chem B*, 104(3):460–467, 2000.

[92] A. Lazarides, G. C. Schatz. DNA-linked metal nanosphere materials: Fourier-transform solutions for the optical response. *J. Chem. Phys.*, 112(6):2987–2993, 2000.

[93] K. G. Witten, J. C. Bretschneider, T. Eckert, W. Richtering, U. Simon. Assembly of DNA-functionalized gold nanoparticles studied by UV/Vis-spectroscopy and dynamic light scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(14):1870–1875, 2008.

[94] N. L. Rosi, C. A. Mirkin. Nanostructures in biodiagnostics. *Chem. Rev.*, 105(4):1547–1562, 2005.

[95] M. Hu, G. V. Hartland. Heat Dissipation for Au Particles in Aqueous Solution: Relaxation Time versus Size. *J. Phys. Chem B*, 106:7029–7033, 2002.

[96] O. M. Wilson, X. Hu, D. G. Cahill, P. V. Braun. Colloidal metal particles as probes of nanoscale thermal transport in fluids. *Phys. Rev. B*, 66(22):6, 2002.

[97] A. Plech, V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen. Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 70(19):7, 2004.

[98] M. Hu, H. Petrova, X. Wang, G. Hartland. Time-resolved and steady state spectroscopy of polydisperse colloidal silver nanoparticle samples. *J. Phys. Chem B*, 109(30):14426–14432, 2005.

[99] C. M. Pitsillides, E. K. Joe, X. Wei, R. R. Anderson, C. P. Lin. Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles. *Biophys J*, 84(6):4023–4032, 2003.

[100] C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, R. Drezek. Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy. *Nano Lett.*, 5(4):709–11, 2005.

[101] I. H. El-Sayed, X. Huang, M. A. El-Sayed. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer. *Nano Lett.*, 5(5):829–34, 2005.

[102] M. Everts, V. Saini, J. L. Leddon, R. J. Kok, M. Stoff-Khalili, M. A. Preuss, C. L. Millican, G. Perkins, J. M. Brown, H. Bagaria, D. E. Nikles, D. T. Johnson, V. P. Zharov, D. T. Curiel. Covalently linked Au nanoparticles to a viral vector: potential for combined photothermal and gene cancer therapy. *Nano Lett.*, 6(4):587–591, 2006.

[103] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayad. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics*, 2:107–118, 2007.

[104] D. Grier. A revolution in optical manipulation. *Nature*, 424(6950):810–816, 2003.

[105] S. Hormeño, J. R. Arias-Gonzalez. Exploring mechanochemical processes in the cell with optical tweezers. *Biol. Cell*, 98(12):679, 2006.

[106] G. Wright, M. Tucker, P. Morton, C. Sweitzer-Yoder, S. Smith. Micromanipulation in assisted reproduction: a review of current technology. *Curr. Opin. Obstet. Gyn.*, 10(3):221–226, 1998.

[107] M. Berns. Laser scissors and tweezers. *Scientific American*, 278(4):62–67, 1998.

[108] C. Selhuber-Unkel, I. Zins, O. Schubert, C. Soennichsen, L. B. Oddershede. Quantitative optical trapping of single gold nanorods. *Nano Lett.*, 8(9):2998–3003, 2008.

[109] J. Prikulis, F. Svedberg, M. Kall, J. Enger, K. Ramser, M. Goksor, D. Hanstorp. Optical spectroscopy of single trapped metal nanoparticles in solution. *Nano Lett.*, 4:115–118, 2004.

[110] F. Svedberg, Z. Li, H. Xu, M. Käll. Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced Raman spectroscopy through optical manipulation. *Nano Lett.*, 6(12):2639–41, 2006.

[111] K. Svoboda, S. Block. Biological Applications of optical forces. *Annu. Rev. Bioph. Biom.*, 23:247–285, 1994.

[112] T. Beckers. *Einfang von Goldnanopartikeln mit einer optischen Pinzette.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2006.

[113] K. Svoboda, S. Block. Optical Trapping of metallic Rayleigh particles. *Optics Letters*, 19(13):930–932, 1994.

[114] P. Hansen, V. Bhatia, N. Harrit, L. Oddershede. Expanding the optical trapping range of gold nanoparticles. *Nano Lett.*, 5(10):1937–1942, 2005.

[115] X. M. Qian, S. Nie. Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 37(5):912–920, 2008.

[116] S. Keren, C. Zavaleta, Z. Cheng, A. de la Zerda, O. Gheysens, S. Gambhir. Noninvasive molecular imaging of small living subjects using Raman spectroscopy. *PNAS*, 0710575105 EP – VL – IS –, 2008. 10.1073/pnas.0710575105.

[117] D. Stuart, J. Yuen, N. Shah, O. Lyandres, C. Yonzon, M. Glucksberg, J. Walsh, R. P. van Duyne. In Vivo Glucose Measurement by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 78(20):7211–7215, 2006.

[118] A. Barhoumi, D. Zhang, F. Tam, N. J. Halas. Surface-enhanced Raman spectroscopy of DNA. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(16):5523–5529, 2008.

[119] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. Dasari, M. Feld. Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. *Chem. Rev.*, 99(10):2957–2976, 1999.

[120] A. Michaels, J. Jiang, L. Brus. Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single Rhodamine 6G molecules. *J. Phys. Chem B*, 104(50):11965–11971, 2000.

[121] A. Otto. Surface-Enhanced Raman Scattering: Classical and Chemical Origins. M. Cardona, G. Güntherodt, Hg., *Topics in Appied Physics: Light Scattering in Solids*, Band 54. Springer-Verlag, 1984.

[122] H. Wei, F. Hao, Y. Huang, W. Wang, P. Nordlander, H. Xu. Polarization Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering in Gold Nanoparticle –Nanowire Systems. *Nano Lett.*, 2008.

[123] M. Suzuki, W. Maekita, Y. Wada, K. Nagai, K. Nakajima, K. Kimura, T. Fukuoka, Y. Mori. Ag nanorod arrays tailored for surface-enhanced Raman imaging in the near-infrared region. *Nanotechn.*, 19(26):265304, 2008.

[124] B. Cui, L. Clime, K. Li, T. Veres. Fabrication of large area nanoprism arrays and their application for surface enhanced Raman spectroscopy. *Nanotechn.*, 19(14):145302, 2008.

[125] H. Mertens, A. F. Koenderink, A. Polman. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Phys. Rev. B*, 76(11):115123, 2007.

[126] A. Campion, P. Kambhampati. Surface-enhanced Raman scattering. *Chem. Soc. Rev.*, 27(4):241–250, 1998.

[127] L. Rogobete, F. Kaminski, M. Agio, V. Sandoghdar. Design of plasmonic nanoantennae for enhancing spontaneous emission. *Optics Letters*, 32(12):1623–1625, 2007.

[128] S. Asano, G. Yamamoto. Light Scattering by a Spheroidal Particle. *Appl. Opt.*, 14(1):29–49, 1975.

[129] S. Becker. *Optische Eigenschaften nichtsphärischer Metallnanopartikel*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2004.

[130] B. Draine, P. FLATAU. Discrete-Dipole Approximation for Scattering Calculations. *J Opt Soc Am A*, 11(4):1491–1499, 1994.

[131] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag, 1981.

[132] B. Draine. The Discrete-Dipole Approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophys J*, 333(2):848–872, 1988.

[133] C. July. *Deposition und Charakterisierung von periodisch angeordneten Metallnanopartikeln*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2007.

[134] B. Draine, P. Flatau. *User Guide to the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.0*, 2008.

[135] G. Kämmel, H. Franeck, H.-G. Recke. *Einführung in die Methode der finiten Elemente*. Carl Hanser Verlag, 1988.

[136] Comsol Inc. COMSOL MULTIPHYSICS. www.comsol.com.

[137] persönliche Mitteilung Anders Ekeroth, Comsol Inc.

[138] A. Schmitz. *Einfluss von Edelmetall-Nanopartikeln auf die Fluoreszenz seltener Erd-Ionen*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2008.

[139] F. Hallermann, C. Rockstuhl, S. Fahr, G. Seifert, S. Wackerow, H. Graener, G. von Plessen, F. Lederer. On the use of localized plasmon polaritons in solar cells. *Phys Status Solidi A*, 205(12):2844–2861, 2008.

[140] X. Hoa, A. Kirk, M. Tabrizian. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: A review of recent progress. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(2):151–160, 2007.

[141] S. Schultz, D. R. Smith, J. J. Mock, D. A. Schultz. Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels. *Appl. Biol. Scienc.*, 97(3):996–1001, 2000.

[142] S. F. Tolic-Norrelykke, E. Schaeffer, J. Howard, F. S. Pavone, F. Juelicher, H. Flyvbjerg. Calibration of optical tweezers with positional detection in the back focal plane. *Rev. Scient. Instr.*, 77(10):103101, 2006.

[143] K. Neuman, S. Block. Optical trapping. *Rev. Scient. Instr.*, 75(9):2787–2809, 2004.

[144] N. Babajani. *Spektrale Eigenschaften einzelner Goldnanopartikel bei Änderung ihrer Umgebung mittels einer optischen Pinzette.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2009.

[145] T. Vo-Dinh. Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures. *Trac-Trends Anal. Chem.*, 17(8-9):557–582, 1998.

[146] J. Gersten, A. Nitzan. Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. *J. Chem. Phys.*, 73(7):3023–3037, 1980.

[147] P. Johansson, H. Xu, M. Kall. Surface-enhanced Raman scattering and fluorescence near metal nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 72(3):035427–17, 2005.

[148] C. Haynes, R. P. van Duyne. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem B*, 2001.

[149] J. Hulteen, R. P. van Duyne. Nanosphere Lithography - a materials general fabrication process for periodic Particls array surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(3):1553–1558, 1995.

[150] S. Astilean, M. Bolboaca, D. Maniu, T. Iliescu. Ordered metallic nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Romanian Reports in Physics*, 56(3):346 – 351, 2004.

[151] C. Leidinger. *Herstellung und Untersuchung von Substraten für die oberflächenverstärkte Ramanstreuung.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2009.

[152] C. S. Shim. Resonance Raman Cross-Sections and Vibronic Analysis of Rhodamine 6G from Broadband Stimulated Raman Spectroscopy. *Chem. Phys. Chem.*, 9(5):697–699, 2008.

[153] T. Itoh, K. Hashimoto, Y. Ozaki. Direct demonstration for changes in surface plasmon resonance induced by surface-enhanced Raman scattering quenching of dye molecules adsorbed on single Ag nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 83(26), 2003.

[154] P. A. Schulz. *Organic thin films for optoelectronic applications, Investigation of the temperature dependence on growth, structure and morphology.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2007.

[155] J. Khosrofian, B. Garetz. Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data. *Appl. Opt.*, 22(21):3406–3410, 1983.

[156] R. West. *Handbook of Chemistry and Physics.* Boca Raton, Florida, 1988.

[157] A. Urban, M. Fedoruk, M. Horton, J. Rädler, F. Stefani, J. Feldmann. Controlled Nanometric Phase Transitions of Phospholipid Membranes by Plasmonic Heating of Single Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, 2009. Doi: 10.1021/nl901201h.

[158] N. Harris, M. Ford, M. Cortie. Optimization of plasmonic heating by gold nanospheres and nanoshells. *J. Phys. Chem B*, 110(22):10701–10707, 2006.

[159] H. Carslaw, J. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids.* Oxford University Press, 1959.

[160] T. Karow, R. Lang-Roth. *Pharmakologie und Toxikologie.* T. Karow, 2005.

[161] A. Buchkremer. *Schalenförmiger Aufbau und photothermisches Schmelzen von Gold-Nanopartikel/DNA-Netzwerken.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2008.

[162] R. Kumar, A. Maitra, P. Patanjali, P. Sharma. Hollow gold nanoparticles encapsulating horseradish peroxidase. *Biomaterials*, 26(33):6743–6753, 2005.

[163] J. Xu, F. Zeng, S. Wu, X. Liu, C. Hou, Z. Tong. Gold nanoparticles bound on microgel particles and their application as an enzyme support. *Nanotechn.*, 18(26):265704, 2007.

[164] R. M. Daniel, M. J. Danson, R. Eisenthal, C. K. Lee, M. E. Peterson. The effect of temperature on enzyme activity: new insights and their implications. *Extremophiles*, 12(1):51–59, 2008.

[165] M. Peterson, R. Eisenthal, M. Danson, A. Spence, R. Daniel. A new intrinsic thermal parameter for enzymes reveals true temperature optima. *J. Biol. Chem.*, 279(20):20717–20722, 2004.

[166] R. Eisenthal, M. E. Peterson, R. M. Daniel, M. J. Danson. The thermal behaviour of enzyme activity: implications for biotechnology. *Trends Biotechnol.*, 24(7):289–292, 2006.

[167] A. Cornish-Bowden. *Fundamentals of Enzyme Kinetics.* Portland Press, 2004.

[168] J. Becker, O. Schubert, C. Sönnichsen. Gold nanoparticle growth monitored in situ using a novel fast optical single-particle spectroscopy method. *Nano Lett.*, 7(6):1664–1669, 2007.

[169] E. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids.* 1985.

[170] R. Weissleder. A clearer vision for in vivo imaging. *Nat. Biotechnol.*, 19(4):316–317, 2001.

[171] C. Fragstein, H. Römer. Über die Anomalie der optischen Konstanten. *Zeitschrift für Physik A*, 151(1):54–71, 1958.

[172] W. Hampe. Beitrag zur Deutung der anomalen optischen Eigenschaften feinstteiliger Metallkolloide in großer Konzentration. *Zeitschrift für Physik A*, 152(4):476–494, 1958.

[173] W. Doyle. Absorption of Light by Colloids in Alkali Halide Crystals. *Phys. Rev.*, 111(4):1067, 1958.

[174] D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit. Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers. *Science*, 297(5584):1160–1163, 2002.

[175] S. Berciaud, L. Cognet, G. A. Blab, B. Lounis. Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 93(25):257402, 2004.

[176] C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reismann, P. Mulvaney, G. V. Hartland. Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods: a single particle study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(30):3540–3546, 2006.

[177] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari, M. Feld. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.*, 78(9):1667–1670, 1997.

[178] W. Li, X. Li, N. Yu. Surface-enhanced resonance hyper-Raman scattering and surface-enhanced resonance Raman scattering of dyes adsorbed on silver electrode and silver colloid: a comparison study. *Chem Phys Lett*, 312(1):28–36, 1999.

[179] J. Brinkmann. *Verstärkung optischer Signale durch Nahfeldeffekte an dielektrischen und metallischen Nanostrukturen.* Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2009.

[180] E. Fort, S. Gresillon. Surface enhanced fluorescence. *J Phys D Appl Phys*, 41(1):013001, 2008.

[181] T. A. Klar. Biosensing with nanoparticles. *Nanophotonics with Surface Plasmons.* Elsevier B.V., 2007.

[182] K. Takahashi, H. Kato, T. Saito, S. Matsuyama, S. Kinugasa. Precise measurement of the size of nanoparticles by dynamic light scattering with uncertainty analysis. *Part. Part. Syst. Char.*, 25(1):31–38, 2008.

[183] K. Witten. *Untersuchungen zur Netzwerkbildung DNA-funktionalisierter Goldnanopartikel mit Dynamischer Lichtstreuung und UV/Vis-Spektroskopie*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen University, 2007.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben:

Ich möchte meinem Doktorvater Herrn Prof. Gero von Plessen danken: Lieber Gero, alle Punkte aufzuzählen, für die ich Dir zu Dank verpflichtet bin, wäre eine nicht zu bewältigendes Unterfangen. Ich danke Dir für die stets entgegenkommende freundschaftliche und sachliche Betreuung meiner Dissertation, die Ausbildung, die ich in deiner Gruppe erfahren durfte und auch für das entgegengebrachte Vertrauen, Verantwortungen zu übernehmen und Entscheidungen zu treffen. Ich möchte Dir außerdem explizit für die Hilfe bei der Planung meines Forschungsaufenthalts in Australien danken.

Herrn Prof. Ulrich Simon danke ich als Inhaber des Lehrstuhls für Anorganische Chemie und Elektrochemie für die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit und die hohe Priorität, die er den gemeinsamen Projekten eingeräumt hat. Die gemeinsamen Diskussionsrunden empfand ich immer als gewinnbringend und erhellend für beide Arbeitsgruppen. Ich danke Herrn Prof. Simon zudem für die Übernahme der Zweitberichterstattung meiner Dissertation.

I would like to express my sincere gratitude to Prof. Paul Mulvaney for giving me the opportunity to join his research group as a visiting scientist. I got to know Paul Mulvaney as an excellent scientist and also as a heartily and very hospitable supervisor. Dear Paul, it was a great pleasure to meet you again in Warsaw. Furthermore, I like to thank Prof. Gregory Hartland for inviting me to participate in his research project during my stay. I also would like to thank all members of the Paul Mulvaney's research group for the warm reception, the successful cooperative work and for giving me a really great time in Melbourne.

Ich danke Herrn Prof. Matthias Wuttig für die erfolgreiche und menschliche Art sein Institut zu leiten und die Treue zu „unserem“ Verein.

Für die Unterstützung in Verwaltungsangelegenheiten und das wiederholte Beantworten der immer gleichen Fragen danke ich Frau Josefine Elbert und Herrn Günther Kluck-Ehlen.

Für die routinierte Unterstützung in technischen Belangen und die netten Gespräche zwischendurch danke ich Herrn Michael Huppertz und Herrn Stefan Hermes. Vielen Dank an Herrn Oliver Lehmann für systemübergreifende Hilfe bei EDV-Fragen.

Ich danke den Mitgliedern des DFG-Graduiertenkolleg Biointerface für die vielfältige gemeinsame Projektarbeit und die lehrreichen Seminaren. Ich bedanke mich bei Frau Prof. Doris Klee, die die Veranstaltungen des Graduiertenkollegs organisierte.
Der Deutschen-Forschungs-Gemeinschaft danke ich für die Finanzierung des Graduier-

tenkollegs und meines Stipendiums.

Ein Großteil dieser Arbeit behandelt die Untersuchung von Nanopartikelstrukturen, die in aufwendigen Synthesen am Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Elektrochemie von Anne Buchkremer, Katrin Witten und Jan Bretschneider hergestellt wurden. Für die unzähligen Synthese- und Charakterisierungstunden der „Netzwerke“, die zahlreichen gemeinsam durchgeführten Experimente und die vielen Diskussionen bedanke ich mich bei „den Chemikern“ ganz herzlich. Vielen Dank auch alle Mitglieder der AG Simon, in der ich mich stets willkommen fühlte.

Vielen Dank an die Mitglieder der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Thomas Taubner für das freundliche Miteinander und die zahlreichen spannenden (teilweise geplanten) Kooperationen. Vielen Dank auch an Dich, Thomas, für Deine Hilfe während und neben der Arbeit.

Ich möchte mich bei allen Diplomanden bedanken, die in unserer Arbeitsgruppe während meiner Doktorandenzeit ihre Diplomarbeit erstellt haben. Vielen Dank für Eure geleistete Arbeit, die, direkt oder indirekt, zu dieser Dissertation beigetragen hat. Es hat mich besonders gefreut, viele von Euch auch neben der Arbeit kennengelernt zu haben!

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Freunde, Kollegen und Gentlemen Alex Sprafke und Florian Hallermann, mit denen ich an guten wie an schlechten Tagen zusammenarbeiten durfte und denen ich unzählige Gefallen schuldig bin, die in „Strichen“ (interne Währung zum Tausch unangenehmer Aufgaben) nicht zu begleichen sind. Herr Dr. Christian Dahmen leistete zu Anfang meiner Dissertation exzellente und sehr umfangreiche Pionierarbeit bei dem Aufbau der Arbeitsgruppe, die mir einen leichten Einstieg in meine Arbeit ermöglichte. Dafür und für die herausragende Betreuung meiner Diplomarbeit möchte ich ihm danken. Wir stehen alle auf den Schultern von Riesen!

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meinen Freunden bedanken, die mir im Studium zur Seite standen und mit denen ich in meiner Freizeit schöne Zeiten verbracht habe.

Ich danke meiner lieben Freundin Caro für ihre Geduld.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir stets den Rücken frei gehalten und mich in meinem Studium und im restlichen Leben bedingungslos unterstützt haben.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten



Name	**Maximilian Reismann**
Anschrift	**Vürfels 61, 51427 Bergisch-Gladbach**
Geburtstag, -ort	**11. Februar 1979, Düsseldorf**
Nationalität	**deutsch**

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Feb. 2005 – Dez. 2009 **Anfertigung der Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. von Plessen**, *1. Physikalisches Institut (IA), RWTH Aachen University*

Titel *Wechselwirkungen von Edelmetallnanopartikeln mit ihrer Umgebung*

Feb. 2005 – Dez. 2009 **Mitglied des DFG-Graduiertenkolleg Biointerface (Nr. 1035), zunächst als Kolegiat, ab Mai 2007 als Stipendiat**

Jan. 2006 – März 2006 **Forschungsaufenthalt an der University of Melbourne, Australien (Betreuer: Prof. P. Mulvaney)**, *gefördert vom Deutschen Akademischen Austausch Dienst*

Ausbildung und Zivildienst

Dezember 2004 **Abschluss als Diplom-Physiker, Abschlussnote: sehr gut (1,3)**, *RWTH Aachen University*, Titel: Optische Eigenschaften von Nanolöchern in Metallfilmen

Okt. 1999 – Dez. 2004 **Studium der Physik**, *RWTH Aachen University*
Studienschwerpunkte: Festkörperphysik, Lasertechnik, Nanostrukturoptik

Juli 1998 – Juli 1999 **Zivildienstleistender als Pfarrhelfer der Kath. Kirchengemeinde Hl. Familie, Düsseldorf**, *Jugendarbeit, Seniorenbetreuung, Hausmeistertätigkeit, Bürotätigkeit*

Juni 1998 **Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife**, *Erzbischöfliches St. Suitbertus Gymnasium*, Düsseldorf, Notendurchschnitt: 1,7 – Leistungskurse: Physik, Mathematik

Publikationen

- J. Bretschneider, M. Reismann, G. v. Plessen, U. Simon, Photothermal control of the activity of HRP-functionalized gold nanoparticles, *SMALL*, 2009
- M. Reismann, J. Bretschneider, G. v. Plessen, U. Simon, Reversible Photothermal Melting of DNA in DNA-Gold-Nanoparticle Networks, *SMALL*, 2008
- C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reismann, P. Mulvaney, G. V. Hartland; Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods: a single particle study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006
- M. Reismann, C. Dahmen, G. v. Plessen; Transmission of obliquely incident light through nanoholes in metal films, *Appl. Phys. B*, 2006