

Kapitel 1

Einleitung



Abbildung 1.1: Universitätswappen⁰

Wie man farbiges Glas für Kirchenfenster erzeugt, wußten die Glasbläser bereits vor Jahrhunderten: Man füge der Schmelze etwas Gold bei und erhält dann einen tiefroten Farbton. Diese Glasart heißt bis heute Goldrubin. Inzwischen ist der Wissenschaft auch bekannt, wodurch diese Farbwirkung hervorgerufen wird: Im Glas bilden sich nanoskopisch kleine Goldpartikel, die andere optische Eigenschaften aufweisen als ausgedehnte Goldkörper. Einstrahlung von Licht regt kollektive Elektronenbewegungen auf der Oberfläche der Metallpartikel an, die als Plasmonen bezeichnet werden und eine Extinktionsbande im sichtbaren Spektralbereich erzeugen. Dies gilt aber nicht nur für Goldpartikel, auch andere Metalle zeigen ähnliche Eigenschaften. So wird Glas durch Silberpartikel gelblich-braun eingefärbt.

Als Nanopartikel werden Teilchen bezeichnet, deren Größe zwischen ca. 1 und 100 nm liegt. In diesem Größenbereich ändern sich viele ihrer Eigenschaften dramatisch. So zeigen sehr kleine Teilchen Quanteneffekte, während große Nanopartikel schon viele Eigenschaften ausgedehnter Körper annehmen. So unterschiedliche Disziplinen wie die Physik, die Biologie, die Materialwissenschaften und die Medizin beschäftigen sich mit der Untersuchung dieser

⁰Abbildung 1.1: Fotografien des Doppelsiegels der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, eingeschrieben in ein Glas, das Silbernanopartikel enthält, mit einem gepulsten Ti:Saphir-Laser, dessen Polarisationsrichtungen bei den beiden Teilwappen orthogonal zueinander ausgerichtet waren. Die Beleuchtung war ebenfalls polarisiert.

Eigenschaften und deren Auswirkungen für Natur und Technik.

Wichtige Erkenntnisse über Nanoteilchen können aus ihrer Wechselwirkung mit Licht gewonnen werden. Die entsprechenden Arbeiten überspannen dabei einen weiten Bogen von der reinen Beschreibung der spektralen Eigenschaften über die Änderung derselben durch Variation von Form und Größe der Teilchen bis hin zu Untersuchungen zur Anregungs- und Relaxationsdynamik der Oberflächenplasmonen. Auch Nahfeldeffekte und nichtlineare optische Effekte sowie die Auswirkungen des großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses der Partikel werden untersucht. In steigendem Maße werden diese Experimente mit Hilfe von Lasern durchgeführt, wobei die Möglichkeiten zur Erzeugung immer kürzerer Impulse mit größeren Intensitäten laufend neue Anwendungsfelder eröffnen.

Ausgangspunkt für die hier vorliegende Arbeit war zunächst das Ziel, nichtlineare optische Eigenschaften von Silbernanopartikeln in einer Glasmatrix zu untersuchen. Bei den Vorexperimenten zeigte sich jedoch sehr schnell, daß sich die Proben unter der Einwirkung der verwendeten Laserimpulse verfärbten, ohne daß die Oberfläche des Glases beschädigt wurde. Untersuchungen in polarisiertem Licht ergaben, daß die vorher isotropen Proben nun Dichroismus aufwiesen, also unterschiedliche Farben in Abhängigkeit von der Polarisation der Beleuchtung zeigten (vergleiche auch Abbildung 1.2 b) und c)). Dies war an isotropen Gläsern ein bis dahin vollkommen unbekannter Effekt. Ähnliche Beobachtungen waren allerdings bereits von länglichen Silberpartikeln in Glas bekannt. War es möglich, daß Lichtimpulse in der Lage sind, kugelförmige Silberpartikel anisotrop zu verformen? Die Faszination dieser Fragestellung ließ vieles andere in den Hintergrund treten, ein neues Thema war geboren: Was ist der grundlegende Mechanismus der Verfärbung, läßt sich dieser Prozeß steuern und damit auch technisch nutzbar machen?

Es stellte sich sehr bald heraus, daß die laserinduzierten Farbverschiebungen auf Formänderungen der Silberpartikel im Glas zurückzuführen sind. Dabei spielt aber nicht nur eine reine Verformung der Teilchen eine Rolle, es findet zusätzlich auch eine Fragmentierung der Partikel statt. Die beschriebenen Farbveränderungen rühren von einer Verschiebung der charakteristischen Extinktionsbande der metallpartikelhaltigen Gläser her. Diese Verschiebung zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Intensität, der Polarisation und der Zahl der eingestrahelten Laserimpulse. Ähnliche Effekte konnten ebenfalls an Goldrubinglas beobachtet werden (vgl. Abb. 1.2 a)).

Die beschriebenen Effekte haben ein erhebliches Potential für ein völlig neues technisches Verfahren, farbstrukturierte Gläser herzustellen, da fast beliebige Farbveränderungen sehr lokal und zusätzlich polarisationsabhängig erzeugt werden können. Als Beispiel sei in Abbildung 1.1 das Doppelwappen der Martin-Luther-Universität gezeigt. Die beiden Teilwappen wurden mit Laserimpulsen unterschiedlicher Polarisation in einem silberpartikelhaltigen Glas erzeugt. Um den Polarisationseffekt zu verdeutlichen, wurde es für die beiden Aufnahmen mit Licht unterschiedlicher Polarisation beleuchtet. Alle diese und viele weitere Ergebnisse werden eingehend in Kapitel 4 beschrieben.

Zunächst werden aber in Kapitel 2 der Stand der Forschung auf dem Gebiet der in eine dielektrische Matrix eingebetteten Nanopartikel dargestellt, sowie die Theorie zu einigen speziellen spektroskopischen Methoden skizziert.

Kapitel 3 beschreibt die beiden Lasersysteme, mit denen die Glasproben bestrahlt wurden. Diese stellen intensive Impulse von 150 fs bzw. 3 ps Dauer zur Verfügung, deren Wellenlänge innerhalb der Extinktionsbande der jeweiligen Oberflächenplasmonen liegen. Zur Untersuchung der Proben nach der Bestrahlung wurden optische Spektroskopie und Elektronenmikroskopie eingesetzt. Probenpräparation und Bestrahlungsarten werden vorgestellt.

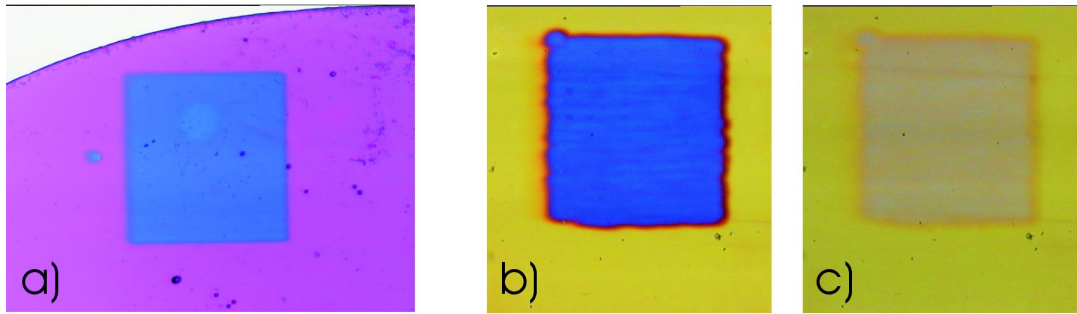


Abbildung 1.2: Erzeugung von farbigen Flächen in metallpartikelhaltigen Gläsern mit Hilfe von ultrakurzen Laserimpulsen. a) Goldrubin-Glas, bestrahlt mit einem frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser ($\lambda = 523,5 \text{ nm}$, Impulsdauer 4 ps). b) und c) Silberpartikelhaltiges Glas nach Bestrahlung mit einem linear polarisierten, frequenzverdoppelten Titan-Saphir-Laser ($\lambda = 400 \text{ nm}$, Impulsdauer 150 fs). Die beiden Aufnahmen unterscheiden sich durch die Polarisationsrichtung der Beleuchtung, die in b) parallel und in c) orthogonal zu der Polarisation des Lasers ausgerichtet war.

Zur Aufklärung des grundlegenden Mechanismus der Partikelverformung wurden Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik der spektralen Änderungen durchgeführt. Beobachtet man permanente spektrale Veränderungen an den untersuchten Proben, ergeben sich auch neue charakteristische Zeitkonstanten bei der Relaxation nach Anregung der Oberflächenplasmonen. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5 beschrieben.

Um die vorgestellten Farbänderungen in den metallpartikelhaltigen Gläser zu erreichen, sind hochintensive Laserimpulse nötig. Durch die Bestrahlung sollte die Glasoberfläche aber nicht beschädigt werden. Wird die Intensität jedoch so hoch gewählt, daß Material von der Oberfläche abgetragen wird, entstehen interessante, neuartige Effekte, die im Anhang dieser Arbeit beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um eine Ausblick darüber, wie man ultrakurzer Laserimpulse zur Modifikation silberpartikelhaltiger Gläser über die beschriebenen Farbeffekte hinaus noch einsetzen kann.