

# Kapitel 2

## Stand der Forschung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit metallischen Nanopartikeln in Gläsern, die dem Einfluß intensiver Laserstrahlung ausgesetzt werden. Im folgenden sollen zunächst die grundlegenden optischen Eigenschaften solcher Systeme vorgestellt werden. Anschließend wird eine Zusammenfassung der in der Literatur beschriebenen experimentellen Ergebnisse der Wechselwirkung von Laserstrahlung und metallischen Nanopartikeln in dielektrischer Matrix gegeben. Daran schließt sich eine Übersicht über einige spezielle spektroskopische Methoden an.

### 2.1 Metallpartikel in Dielektrika: Grundlagen

Metallische Nanopartikel mit einer Größe von ca. 10 bis 100 nm Durchmesser, die in eine dielektrische Matrix eingebettet sind, zeigen sehr charakteristische optische Extinktionsspektren insbesondere im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich (vgl. Abb. 2.1). Lage und Form dieser Spektren sind abhängig vom Material, aus dem die Partikel bestehen, deren Form und Größe sowie dem Brechungsindex bzw. der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der sie umgebenden Matrix.

Diese Spektren zeigen unterschiedliche Charakteristika in Abhängigkeit davon, ob jedes Metallpartikel isoliert von den anderen betrachtet werden kann, oder ob die Teilchen „Kenntnis“ von ihren Nachbarn haben und miteinander wechselwirken.

#### 2.1.1 Nicht wechselwirkende Partikel

Eine erste Theorie über das Extinktionsverhalten isolierter kugelförmiger Nanopartikel in einer homogenen Matrix wurde 1908 von Mie entwickelt [1]. Es handelt sich hier um eine rein phänomenologische Beschreibung der damals bekannten optischen Experimente. Es wird das Extinktionsverhalten eines Partikels beschrieben. Das gesamte Spektrum ergibt sich aus einer Summation über alle Partikel. Parallel zu Mie wurde die gleiche Theorie durch Debye entwickelt, der sich jedoch mit dem Lichtdruck auf ein Nanopartikel beschäftigte [2, 3]. Diese Theorien lösen die Wellengleichung für das skalare elektromagnetische Potential  $\Pi$

$$\Delta\Pi + |k|^2\Pi = 0 \tag{2.1}$$

durch Separation in sphärische Koordinaten. Dadurch können die elektrischen und magnetischen Felder durch Reihenentwicklungen nach sphärischen Vektorfunktionen beschrieben

werden. Der einfachste Fall, der sich hieraus ergibt, ist die Dipolnäherung, die bereits im vorigen Jahrhundert für Teilchen mit Radien  $R \ll \lambda$ , also  $R < 5 \text{ nm}$  entwickelt wurde [4, 5]:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.2)$$

Hier stehen  $\alpha$  für die Polarisierbarkeit,  $R$  für den Partikelradius,  $\epsilon$  für die dielektrische Konstante des Metalls und  $\epsilon_m$  für die dielektrische Konstante der Matrix. Es kommt zu einer Resonanz, wenn  $|\epsilon + 2\epsilon_m|$  minimal wird. Diese äußert sich in einer annähernd lorentzförmigen Extinktionsbande ([6] und Zitate darin). Heute wird diese Resonanz kollektiven Bewegungen der Leitungsbandelektronen auf der Oberfläche der Metallpartikel zugeordnet, die man als Oberflächenplasmon bezeichnet. Diese mikroskopische Zuordnung der Extinktionsspektren fand jedoch erst lange nach der Entwicklung der Theorie von Mie und Debye statt [7, 8].

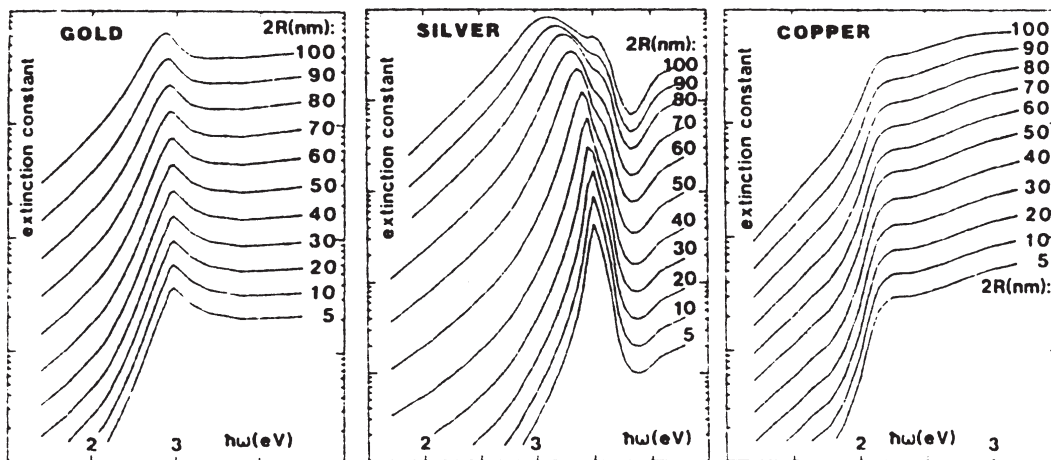


Abbildung 2.1: *Theoretische Extinktionsspektren von monodispersen, sphärischen Nanopartikeln verschiedener Metalle. Scharparameter ist der Partikeldurchmesser. Als Dielektrizitätskonstante der umgebenden Matrix wird  $\epsilon_m = 1$  angenommen. Nach [3].*

Abb. 2.1 zeigt mit Hilfe der Mie'schen Theorie berechnete Spektren runder Metallpartikel verschiedener Größe eingebettet in ein Material mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 1$ . Die speziellen Formen lassen sich zwei grundlegenden Ursachen zuordnen: Zum einen ist eine Extinktionsbande zu erkennen, die durch die oben beschriebenen Oberflächenplasmonen erzeugt wird. Hinzu kommt eine breite Extinktionserhöhung, die durch Interbandübergänge der Leitungselektronen entstehen. Diese beiden Effekte sind bei Silber deutlich getrennt (Plasmonenbande bei ca. 3,5 eV, sowie den einsetzenden Interbandübergang bei Energien größer als 4 eV), überlagern sich jedoch bei den dargestellten Spektren von Gold und Kupfer (Plasmonenbande für Gold bei 3,0 eV, bei Kupfer bei 2,3 eV).

Auch für ellipsoidförmige Partikel gibt es Ausdrücke für die Polarisierbarkeit in Dipolnäherung. Diese sind im Falle von Rotationsellipsoiden auch analytisch lösbar [9, 10]. Porstendorfer hat sich intensiv mit einer numerischen Erweiterung der Mie-Theorie für ellipsoidförmige Partikel über die Dipolnäherung hinaus beschäftigt ([11] und Zitate darin). Bei

ellipsoidalen Teilchenformen existiert nun nicht mehr nur eine Plasmonenresonanz, sondern drei, die den drei ausgezeichneten Raumrichtungen eines solchen Partikels zugeordnet werden können. Im allgemeinen ist die Maximumlage der zugehörigen Extinktionsbanden nicht identisch. Diese Resonanzen können einzeln angeregt werden, indem man linear polarisiertes Licht einstrahlt, wobei die Polarisationsrichtung parallel zur Lage der entsprechenden Halbachse ausgerichtet sein muß. Bei unpolarisierter Beleuchtung überlagern alle Resonanzen, so daß die beschriebenen Banden gleichzeitig beobachtet werden können. Bei Rotationsellipsoiden ist die eine Resonanz zweifach entartet, so daß nur zwei getrennte Plasmonenbanden nachgewiesen werden können.

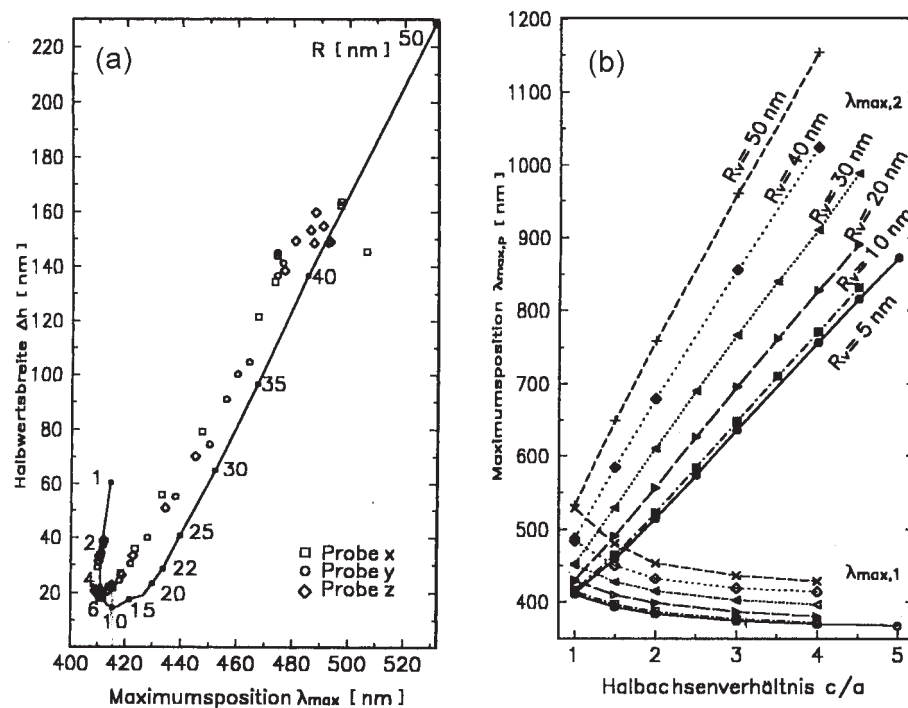


Abbildung 2.2: Teilchengrößenabhängigkeit optischer Extinktionsspektren: (a) sphärische Silberpartikel in Fourcaultglas: Lage des Extinktionsmaximum und Halbwertsbreite der Plasmonenresonanz bei verschiedenen Teilchengrößen („C-Kurve“). Durchgezogene Linie: theoretische Werte, Punkte: Meßwerte. (b) Silber-Rotationsellipsoide in Fourcaultglas: Lage des Extinktionsmaximum in polarisiertem Licht bei verschiedenen Halbachsenverhältnissen und Teilchenvolumen, angegeben durch den Radius des volumengleichen sphärischen Teilchens.  $\lambda_{max,1}$ : Polarisation des Meßlichtes parallel zur kurzen Halbachse,  $\lambda_{max,2}$  Polarisation parallel zur langen Halbachse, nach [11].

Abbildung 2.2 zeigt einige Ergebnisse aus [11]: So ist in Teilbild (a) die theoretische Entwicklung der Plasmonenresonanz von runden Silberpartikeln verschiedener Größe in Fourcaultglas dargestellt (durchgezogene Kurve): Man erkennt, daß bei sehr großen Teilchen (Durchmesser 100 nm) das Maximum der Extinktion bei ca. 532 nm liegt mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von über 220 nm. Mit sinkenden Teilchenradien nehmen nun sowohl die Wellenlänge der Maximumsposition als auch die Breite der Resonanz ab bis zu einem Teilchenradius von ca. 10 nm. Bei noch kleineren Radien steigt nun die Halbwertsbreite wie-

der steil an, bei Teilchen kleiner als ca. 5 nm Radius erscheinen auch die Maxima wieder bei größeren Wellenlängen: Bei Teilchen mit  $R < 5$  nm nehmen sowohl Maximumslage als auch Halbwertsbreite wieder größere Werte an. Die gemessenen Werte zeigen eine ganz ähnliche Abhängigkeit, sind jedoch insgesamt um ca. 5 – 10 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Die Interbandabsorptionen sind hier nicht berücksichtigt, da sie bei Silber spektral deutlich von der Plasmonenresonanz getrennt werden können.

Betont werden soll in diesem Zusammenhang, daß diese Ergebnisse zeigen, daß es nicht möglich ist, durch Verringerung des Teilchenradius das Extinktionsmaximum zu beliebig kleinen Wellenlängen hin zu verschieben, solange die Teilchen in die gleiche Matrix eingebettet sind. Sowohl Theorie als auch Experiment zeigen eine minimale Wellenlänge auf, die durch Veränderung des Teilchendurchmessers nicht unterschritten werden kann.

Abbildung 2.2 (b) zeigt theoretische Ergebnisse aus [11] für Rotationsellipsoide, die auf der erweiterten Mie-Theorie basieren. Dargestellt sind die Lagen der Extinktionsmaxima, die durch die Plasmonenresonanzen hervorgerufen werden. Auch hier werden Interbandübergänge nicht berücksichtigt. Betrachtet man zunächst die Lage der Maxima bei unterschiedlichen Teilchendurchmessern aber einem konstanten Halbachsenverhältnis von 1, also Kugeln, so gibt dieses Diagramm die Ergebnisse wieder, wie sie auch aus der Teilabbildung (a) abzulesen waren. Die Resonanzen sind vollständig entartet, der Polarisationszustand des eingestrahlten Lichtes spielt keine Rolle.

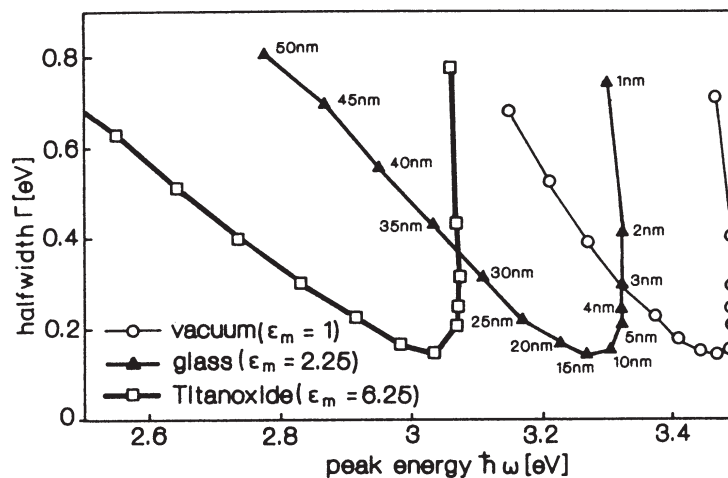


Abbildung 2.3: Einfluß der Dielektrizitätszahl der Matrix auf die Lage der Plasmonenresonanz. Aus [3] nach [12].

Dies ändert sich, wenn das Halbachsenverhältnis von eins verschieden ist. Bei Einstrahlung von Licht, das parallel der kurzen bzw. langen Halbachsen polarisiert ist, ergeben sich zwei Banden, deren Maxima sich mit wachsendem Halbachsenverhältnis immer weiter voneinander entfernen. Dabei ist die eine Bande kurzwellig, die andere langwellig gegenüber derjenigen der sphärischen Partikel verschoben. Bei konstantem Halbachsenverhältnis steigt die Differenz der Maximumslagen mit dem Volumen der Partikel (angegeben als Radius der volumengleichen Kugeln). Man beachte, daß es bei nichtsphärischen Partikeln möglich ist, Maximumslagen auch unter den kritischen Werten aus Abb. 2.2 (a) zu erreichen, wenn die Beleuchtung Polarisationsanteile parallel zur kurzen Halbachse der Partikel hat.

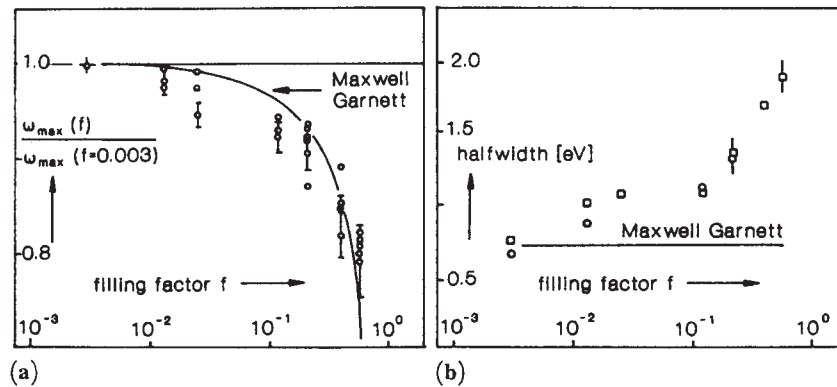
Eine andere Möglichkeit zur Variation der spektralen Parameter, die sich aus Formel 2.2 ergibt, zeigt Abb. 2.3. Die Plasmonenresonanz wird nicht nur durch das Material der Metallpartikel bestimmt, sondern auch durch die Dielektrizitätszahl der Matrix. Die bereits in Abb. 2.2 (a) wiedergegebene C-Kurve, die Silberpartikel in Fourcaultglas beschreibt, taucht hier nun wiederum auf, wobei eine Änderung der Brechzahl der Matrix im wesentlichen eine Verschiebung der gesamten Kurve zu kleineren ( $TiO_2$ ) bzw. größeren Peak-Energien (Vakuum) hin bewirkt. Bei Partikeln größer als 10 nm Durchmesser ergibt sich dabei, daß die Abhängigkeit des Extintionsmaximum mit wachsender Dielektrizitätszahl der Matrix steigt: Die Kurve wird flacher.

### 2.1.2 Wechselwirkende Partikel

Alle bisherigen Beschreibungen gelten nur für Systeme, in denen die Partikel so weit voneinander entfernt sind, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigbar ist. Dies kann dann als gegeben angenommen werden, wenn der Volumenfüllfaktor  $f$ , definiert als

$$f = \frac{V_{Cluster}}{V_{Gesamtprobe}} \quad (2.3)$$

den Wert  $f = 10^{-3}$  nicht überschreitet [3]. Bei größeren Werten von  $f$  verändern sich die optischen Eigenschaften der Systeme. Dabei gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, wie die Partikel im Volumen verteilt sind. Hier soll nur der Fall betrachtet werden, daß der Füllfaktor steigt, während die Partikel weiterhin statistisch verteilt bleiben und keine Aggregation oder Koagulation stattfindet. Für diesen Fall wurde experimentell nachgewiesen, daß sich mit steigendem Füllfaktor die Maximumlage des Plasmonenpeaks zu größeren Wellenlängen hin verschiebt [13]. Gleichzeitig steigt die Halbwertsbreite der Kurve (vgl. Abb 2.4). Beide Effekte sind unabhängig von der Größe der Partikel.



**Fig. 4.96.** Comparison of experimental peak positions (a) and halfwidths (b) of spectra of noncoagulated Ag-clusters with predictions of the Maxwell Garnett theory.

Abbildung 2.4: Entwicklung von Maximumlage und Halbwertsbreite der Plasmonenresonanz bei verschiedenen Füllfaktoren, aus [3] nach [13].

Dieses experimentelle Ergebnis ist von Maxwell Garnett durch eine effektive-Medien-Theorie modelliert worden [14, 15]. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 2.4 geben diese theoretischen Werte wieder. Man erkennt, daß für die Maximumlage die Kurven gut

übereinstimmen, während diese Theorie eine konstante Halbwertsbreite voraussagt, die durch das Experiment nicht bestätigt wird.

## 2.2 Plasmonenanregung und Relaxationsmechanismen

Die im vorigen Kapitel vorgestellte Theorie von Mie und ihre Erweiterungen beschreiben die stationären optischen Eigenschaften von Metallpartikeln in dielektrischen Matrizes. Im folgenden werden Ergebnisse aus Veröffentlichungen zusammengefaßt, die sich damit befassen, über welche Wege eine optische Plasmonenanregung wieder abklingt, und sich letztendlich in thermische Energie umwandelt. Die gemessenen spektralen Änderungen sind nur transient, also sehr kurzfristig zu beobachten, soweit nicht anders angegeben. Es handelt sich also um reversible Prozesse.

### 2.2.1 Relaxationsmechanismen

In Abbildung 2.5 ist schematisch der typische Relaxationsweg von Oberflächenplasmonen und den entsprechenden Zeitkonstanten dargestellt [16]. Diese Darstellung gilt für Teilchen mit Durchmessern von ca. 1 – 100 Nanometer. Werden metallische Nanopartikel mit einem intensiven (idealerweise unendlich kurzen) Laserimpuls bestrahlt, dessen Wellenlänge der Plasmonenresonanz entspricht, findet durch die Absorption eine quasi instantane kollektive Elektronenanregung statt [16]. Klassisch kann man sich diese als kollektive Oszillation der Elektronendichte innerhalb des Nanopartikels vorstellen [17]. Die Elektronen sind dabei in Phase. Daraus resultiert eine nicht-thermische Elektronendichteverteilung (keine Fermiverteilung!) [16, 18, 19, 20], die einige Femtosekunden anhält.

Der nächste Schritt besteht in einer Thermalisierung innerhalb des Elektronensystems, welche leicht eine Temperaturerhöhung von mehreren hundert Kelvin im Elektronensystem zur Folge haben kann. Die Temperatur hängt von der Intensität des Lasers ab [16]. Diese Thermalisierung findet innerhalb einiger hundert Femtosekunden statt (siehe z.B. [21, 22, 23, 24]), wozu sowohl Elektron-Elektron-Streuung als auch Streuung der Elektronen an der Oberfläche der Nanopartikel beitragen. Diese Prozesse haben zur Folge, daß die Elektronen ihre feste Phasenbeziehung verlieren.

Anschließend tritt in einem weiteren Schritt eine Thermalisierung zwischen dem Elektronengas und den Rumpffonen bzw. dem Gitter der Nanopartikel auf. Der relevante Wechselwirkungsmechanismus in diesem Fall ist die Kopplung von Elektronen und Phononen. Als Zeitkonstante werden hier Werte zwischen 100 Femtosekunden und 5 Pikosekunden angegeben [16]. Viele Forschergruppen haben sich in den letzten Jahren damit beschäftigt, diese Zeitkonstanten für verschiedene Kombinationen von Metallen und Matrix zu untersuchen. Als Matrix diente hier im wesentlichen entweder eine Flüssigkeit ([25, 26, 27, 28]) oder ein Glas ([29, 30, 31, 32, 33, 20, 34]). Aber auch Untersuchungen an dünnen Filmen wurden durchgeführt [35]. Neben der allgemeinen Bestimmung von Relaxationskonstanten stand die Frage im Vordergrund, ob diese Zeitkonstanten selbst nochmals eine Abhängigkeit von externen Parametern zeigen.

Stagira et. al. berichten von einer größenabhängigen Zeitkonstanten für die Elektron-Gitter-Thermalisierung bei Zinn- und Gallium-Nanopartikeln [33, 6]. Dabei wächst die Konstante mit der Größe der Partikel. Dies gilt solange, wie die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer ist als die Ausdehnung der Partikel. Übersteigt der Partikelradius diesen Wert, wurde keine Abhängigkeit der Zeitkonstanten mehr festgestellt. Eine theoretische

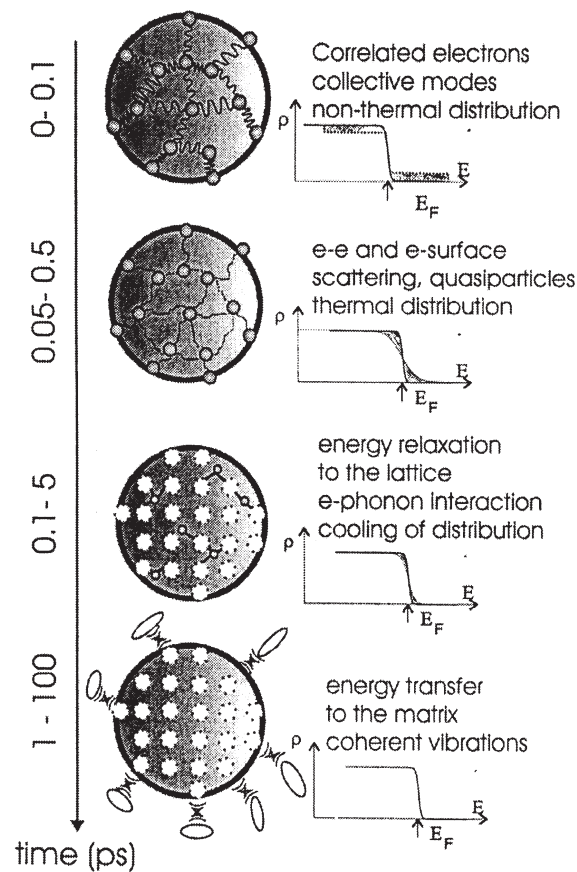


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Anregungsrelaxation von Oberflächenplasmonen. Aus [16]

Behandlung von größenabhängigen Transmissionsänderungen findet sich z.B. in [36].

Hartland et. al. berichten in mehreren Arbeiten darüber, daß bei Gold- und Silber-Nanopartikeln in Lösung die Zeitkonstante für die Elektron-Phonon-Kopplung mit der Intensität der Laseranregung wächst. [25, 37, 38]. Dabei läßt sich noch nicht abschließend klären, ob dieser Zusammenhang linear ist oder nicht.

Parallel zur Elektron-Gitter-Kopplung können periodische Volumenschwingungen der Partikel auftreten, deren Zeitkonstanten im Bereich von ca. 10 Pikosekunden liegen und dem exponentiellen Abfall durch die Elektron-Gitter-Thermalisierung überlagert sind. [39, 37, 40]. Stagira et. al. haben größenabhängige Untersuchungen durchgeführt und geben an, daß diese Oszillationen nur ab einem bestimmten minimalen Teilchenradius auftreten [6]. Auch für andere Systeme als Metallpartikeln in Glas wurde dieser Effekt beschrieben [41, 42, 43, 44, 45, 46], wobei die Autoren keine Aussage darüber machen, welcher Ordnung diese Schwingungen sind, oder anders gesagt, wie viele Knoten auf der Oberfläche der Teilchen entstehen.

Der letzte Prozeß der Relaxationsdynamik besteht in der Energieübertragung vom Gitter des Nanoteilchens auf die umgebende Matrix. Bigot et. al. geben hierfür eine Zeitkonstante von 1 - 100 ps an [16].

Alle diese Prozesse verändern die optischen Eigenschaften der in den Experimenten be-

schriebenen Systeme. Dies äußert sich in einer kurzfristigen (transienten) Veränderung von Transmission und Reflexion, welche sich durch klassische Anrege-Abfrage-Experimente nachweisen lassen. Hierzu wird mit Hilfe eines intensiven Laserimpulses eine Anregung des Systems durchgeführt. Mit definierter Zeitverzögerung bestimmt anschließend ein zweiter Impuls die momentane Transmission/Reflexion des Systems (näheres zu dieser Anordnung in Kapitel 3.4.3). Hieraus lassen sich die für die jeweiligen Prozesse charakteristischen Zeitkonstanten bestimmen.

### 2.2.2 Permanente Veränderungen durch Laserbestrahlung

Alle bisher beschriebenen Anregungs- und Relaxationsmechanismen fanden bei Laserintensitäten statt, die keine permanenten Veränderungen der Proben zur Folge hatten. In der Literatur wurden jedoch auch Prozesse beschrieben, bei denen Silber-Nanopartikel durch Laserbestrahlung dauerhaft verändert wurden.

Haglund et. al. beschreiben ein Experiment, bei dem ein Glas, in das Silberpartikel eingebettet sind, Farbänderungen aufweist, nachdem es mit Laserimpulsen von 10 ns Dauer, einer Wellenlänge von 532 nm und Energiedichten von mindestens  $0,3 \text{ J/cm}^2$  bestrahlt wurde [47]. Die vorher typische gelblich-braue Farbe, die durch die Oberflächenplasmonen entsteht, verschwindet nach der Bestrahlung fast vollständig. Die Autoren zeigen, daß hier durch die Laserbestrahlung eine Größenreduktion der Silberpartikel stattgefunden hat. Da die Silberkonzentration in der Probe nicht vermindert ist, geht dies mit einem Ansteigen der Zahl der Partikel einher. Die Reduktion von Teilchengrößen unter unterschiedlicher Laserbestrahlung wurde auch von weiteren Autoren beschrieben [48, 49].

Ähnliche Farbveränderungen unter Laserbestrahlung (Wellenlänge 532 nm, Impulsdauer 100 ps, maximale Intensität  $3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ) wurden auch von Osborne et. al. beobachtet [50]. Hier wurde vermutet, daß die Nanopartikel chemisch verändert werden und sich aus dem kristallinen Silber der Partikel Silberoxid  $\text{Ag}_x\text{O}$  bildet. Ob dies nur an der Oberfläche der Partikel geschieht oder im gesamten Partikel, wird von den Autoren offen gelassen.

Hartland et. al. berichten von Silberpartikeln in Lösung, die durch Bestrahlung mit Licht im nahen UV-Bereich (Laser bei  $\lambda = 355 \text{ nm}$  oder Licht einer Xenon-Lampe) in ihrer Größe reduziert wurden [37]. Dies beeinflußt auch das zugehörige optische Spektrum: Das Maximum der Plasmonenresonanz wird dadurch kurzweilig verschoben. Zeitaufgelöste Messungen an diesem System ergeben für die größte Zeitkonstante einen Wert von über 1 ns. Dabei wird bei verschiedenen Wellenlängen nach einem ersten Ausbleichen eine Absorptionserhöhung gemessen, auf die eine langsame Transmissionserhöhung folgt. Als Mechanismus für die Fragmentation wird von den Autoren Emission eines Elektrons aus den Silberpartikeln vorgeschlagen, die auf eine zwei-Photonen-Anregung folgen soll. Ähnliche Betrachtungen zur Ionisation von (kleineren) Clustern wurden von Calvayrac et. al. in theoretischer Arbeit vorgestellt [51].

Träger et. al. berichten, daß sie in der Lage sind, Silberpartikel auf Quarzglas mit Hilfe von Laserimpulsen (Impulslänge im Nanosekundenbereich, variierende Wellenlängen, Energiedichten im Bereich von  $50 \text{ mJ/cm}^2$ ) in der Größe definiert zu manipulieren [52]. Hierbei wird ausgenutzt, daß die spektrale Lage der Plasmonenresonanz von der Größe der Partikel abhängt. Durch Bestrahlung der Probe mit Wellenlängen, die der Extinktionsbande kleiner Partikel entsprechen, werden diese soweit erhitzt, daß die Partikel vollständig von der Oberfläche abdampfen. Bei sehr großen Partikeln wird die Bestrahlung dazu verwendet, die Teilchen solange zu bestrahlen, bis ein Teil des Silbers die Oberfläche verlassen hat, wodurch

sich die Extinktionsbande von der Bestrahlungswellenlänge entfernt, so daß keine weitere Absorption mehr möglich ist. Durch die Kombination beider Methoden entstehen Partikel sehr definierter Größe.

## 2.3 Spezielle spektroskopische Methoden

In der linearen Optik versteht man Spektroskopie als eine Methode zur Charakterisierung von Materie, die das zu untersuchende System durch die Messung nicht verändert. Dies ist für kleine Lichtintensitäten gültig. In der vorliegenden Arbeiten werden jedoch Laserimpulse verwendet, für die diese Näherung nicht mehr gilt. Es treten vielmehr kurzzeitige (transiente) und auch permanente Veränderungen der Proben auf. Dies gehört in den Bereich der nichtlinearen optischen Phänomene, die schon seit einiger Zeit zur Untersuchung von Materie unterschiedlichster Art verwendet werden (für eine Übersicht s. z.B. [53]). Die für diese Arbeit wichtigen Aspekte sollen hier in kurzer Form zusammengefaßt werden.

### 2.3.1 Ratengleichungen und Sättigungsphänomene

Besetzungsmodelle, Ratengleichungen und daraus folgende Phänomene sind bereits seit langem bekannt und vielfach beschrieben worden [54, 55, 56]. Ein einfaches Beispiel eines Dreiniveaumodells soll hier wiedergegeben werden, da sich einige Aspekte der Wechselwirkung zwischen ultrakurzen Laserimpulsen und metallischen Nanopartikeln dadurch einfach beschreiben lassen.

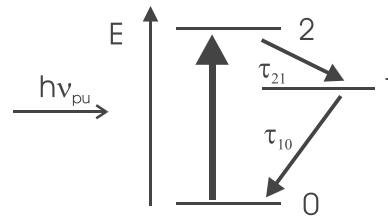


Abbildung 2.6: Allgemeines Niveauschema der Anregung (Modellvorstellung)

In Abbildung 2.6 ist ein typisches Energieniveauschema wiedergegeben. Zustand  $\langle 0 \rangle$  ist der Gleichgewichtsgrundzustand. Eine Anregung erhöht die Besetzung des Zustandes  $\langle 2 \rangle$ . Diese wird als instantan angenommen. Eine Relaxation der Anregung erfolgt dominierend über Zustand  $\langle 1 \rangle$ . Dabei gibt es zwei relevante Zeitkonstanten, nämlich  $\tau_{21}$  und  $\tau_{10}$ . Die Besetzungsänderungen der drei Niveaus lassen sich folgendermaßen beschreiben, wenn gilt, daß die Anregungsdauer  $\tau_{pu}$  sehr viel länger ist als die Phasenrelaxation des Systems  $T_2$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} N_0(t) = -\frac{I_p(t) \cdot \sigma_{02}(\nu)}{h\nu_{pu}} [N_0(t) - N_2(t)] + \frac{1}{\tau_{10}} N_1(t) \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N_2(t) = \frac{I_p(t) \cdot \sigma_{20}(\nu)}{h\nu_{pu}} [N_0(t) - N_2(t)] - \frac{1}{\tau_{21}} N_1(t) \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N_1(t) = \frac{1}{\tau_{21}} N_2(t) - \frac{1}{\tau_{10}} N_1(t) \quad (2.6)$$

$$\text{mit} \quad \sigma(\nu) = \sigma_0 \cdot L\left(\frac{\nu_{pu} - \nu_0}{\gamma}\right) \quad (2.7)$$

Dabei stehen  $N$  für die Zahl der Atome/Moleküle etc. in dem entsprechenden Zustand,  $I_p$  für die Intensität der Anregung,  $\sigma$  für den Absorptions- bzw. Emissionsquerschnitt,  $\nu_{pu}$  für die Wellenlänge des Anregungsimpulses und  $\tau$  für die Zeitkonstanten der Relaxation.  $L$  beschreibt eine Linienformfunktion der Breite  $\gamma$ . Für die Propagation des Anregungsimpulses mit der Intensität  $I(t)$  gilt ( $v_g$  ist die Gruppenschwindigkeit):

$$\frac{\partial}{\partial t}I + v_g \frac{\partial}{\partial x}I = -v_g I \sigma(\nu) (N_0(t) - N_1(t)) \quad (2.8)$$

Die Linienbreite  $\gamma$  hängt mit der Phasenrelaxationszeit  $T_2$  folgendermaßen zusammen:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c T_2} \quad (2.9)$$

Dieser Satz von Gleichungen läßt sich im stationären Grenzfall lösen, in dem der Anregungsimpuls  $I(t)$  sehr viel länger ist als die größte Zeitkonstante  $\tau$ . Dann fallen alle Zeitabhängigkeiten weg, es gilt für die Transmission  $T$  bzw. die Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  ( $\kappa_0$  bezeichnet den Absorptionskoeffizienten bei vernachlässigbarer Anregung):

$$\frac{\ln T}{\ln T_0} = \frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma I}{h\nu_{pu}} \tau} \quad (2.10)$$

$$= \frac{1}{1 + I/I_s} \quad (2.11)$$

$$\text{mit } I_s = \frac{h\nu_{pu}}{\sigma\tau} \quad (2.12)$$

$I_s$  wird als Sättigungsintensität bezeichnet. Diese Formeln gelten für homogen verbreiterte Linien. Bei kleinen Anregungsintensitäten ( $I \ll I_s$ ) ändert sich der Absorptionskoeffizient der Probe nicht. Bei sehr großen Anregungsintensitäten ( $I \gg I_s$ ) verschwindet der Absorptionskoeffizient vollständig, die Probe bleicht komplett aus.

### 2.3.2 Lochbrennspektroskopie

Eine besondere Form von Sättigungsspektroskopie ist die Lochbrennspektroskopie. Diese spielt immer dann eine Rolle, wenn eine Probe eine spektral unterscheidbare Verteilung von zunächst homogenen verbreiterten Absorptionsbanden zeigt. Das klassische Beispiel hierfür ist die Dopplerverbreiterung. Aber auch die Tatsache, daß unterschiedliche Teilchengrößen metallischer Nanopartikel unterschiedliche Zentralfrequenzen der Plasmonenbanden zeigen, hat eine inhomogene Linienverbreiterung zur Folge. Wird eine solche Verteilung mit intensivem monochromatischem Licht angeregt, so werden selektiv einzelne Linien innerhalb der Verteilung angeregt und partiell ausgebleicht. Dies wird als spektrales Lochbrennen bezeichnet. Spektrale Löcher können ein transientes Phänomen sein [57, 58, 59], oder als permanente Strukturveränderung auftreten [60, 61]. Eine solche inhomogen verbreiterte Absorptionsbande kann beschrieben werden als [62, 63]:

$$\alpha(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} N(\nu_0) \sigma L\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma}\right) d\nu \quad (2.13)$$

Dabei ist  $N(\nu_0)$  die Verteilungsfunktion der einzelnen homogenen Linien der Linienformfunktion  $L((\nu - \nu_0)/\gamma)$ , die in der Folge als lorentzförmig angenommen werden wird.  $\sigma$  steht für den Absorptionsquerschnitt.

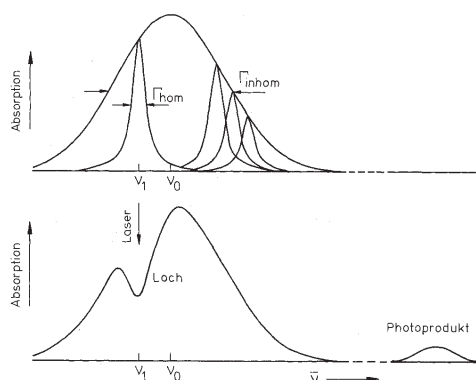


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von Lochbrennspektroskopie im Fall, daß die Verteilungsfunktion  $N(\nu_0)$  breiter ist als die homogene Linienbreite  $\gamma$  (In der Abb.  $\Gamma_{hom}$ ). Oben: Darstellung der homogenen Linien innerhalb der Verteilungsfunktion, unten: Darstellung des spektralen Loches bei Anregung mit einer Frequenz, die nicht der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion entspricht. Aus [64].

Die Wechselwirkung von Licht mit einer homogenen Linie wird zur Vereinfachung in einem Zwei-Niveau-Modell beschrieben durch die folgende Gleichung. Dies ist ein anderer Ausdruck der stationären Lösung, deshalb findet sich hier keine Zeitabhängigkeit mehr.

$$\Delta N \propto - \frac{2\sigma\tau I/h\nu_{pu}}{1 + \left(\frac{2\pi c(\nu_0 - \nu_{pu})}{\gamma}\right)^2} \quad (2.14)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich dann folgender Ausdruck für die Transmissionsänderungen, die man mit einer schwachen, unabhängig abstimmbaren Lichtquelle mißt:

$$\ln(T/T_0)(\nu) \propto \frac{2\sigma^2\tau I}{h\nu_{pu}} \int_{-\infty}^{\infty} N(\nu_0) \frac{1}{1 + (2\pi c(\nu - \nu_0)/\gamma)^2} \cdot \frac{1}{1 + (2\pi c(\nu_0 - \nu_{pu})/\gamma)^2} d\nu_0 \quad (2.15)$$

Es gelten zwei Grenzfälle. Im einen Fall ist die Breite  $\Gamma$  der Verteilungsfunktion  $N(\nu_0)$  sehr viel schmäler als die homogene Linienbreite  $\gamma$ . In diesem Fall werden alle Linien innerhalb der Verteilung angeregt, es entsteht kein klassisches Loch mehr, die Breite des „Loches“ entspricht der homogenen Linienbreite  $\gamma$ , die Zentralfrequenz des Loches erscheint bei der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion.

Im anderen Fall ist die Breite  $\Gamma$  der Verteilungsfunktion sehr viel größer als die homogene Linienbreite  $\gamma$ . Dann kann  $N(\nu_0)$  als konstant angenommen und vor das Integral in Gleichung 2.15 gezogen werden. Übrig bleibt dann das Faltungsintegral zweier Linienformfunktionen. In diesem Fall erscheint das spektrale Loch bei der Anregungsfrequenz und hat die Breite  $2\gamma$  (vgl. Abb. 2.7).

In Abbildung 2.8(b) ist die Entwicklung von Zentralfrequenz und Lochbreite für den Fall dargestellt, daß die Pumpfrequenz nicht mit der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion übereinstimmt, sondern 5 Halbwertsbreiten von dieser entfernt ist. Die Abszisse gibt die Breite der Verteilungsfunktion in Einheiten der homogenen Linienbreite an. Man erkennt

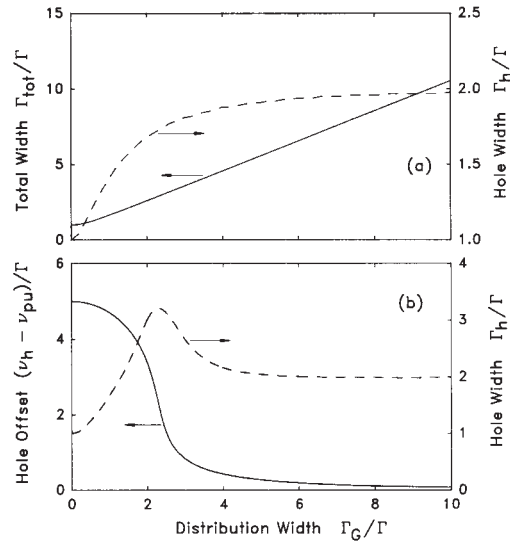


Abbildung 2.8: Entwicklung von Lochfrequenz und -breite mit der Breite der Verteilungsfunktion (Gaußfunktion): (a) Entwicklung von Verteilungsbreite und Lochbreite bei resonanter Anregung. (b) Werte für eine Anregungsfrequenz, die um fünf Halbwertsbreiten von der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion abweicht. Alle Angaben sind in Einheiten der homogenen Linienbreite. Abszisse: Breite der Verteilungsfunktion, linke Ordinate: Differenz zwischen Anregfrequenz und Zentralfrequenz des Loches, rechte Ordinate: Lochbreite. Nach [63]

bei kleinen Werten, die einer nahezu homogen verteilten Linie entsprechen, daß die Zentralfrequenz des entstandenen Loches um fünf Halbwertsbreiten von der Anregungsfrequenz abweicht, oder anders gesagt, bei der Zentralfrequenz der Verteilung liegt (linke Ordinate). Die Breite des Loches entspricht der Breite der homogenen Linie (rechte Ordinate). Bei Verteilungsbreiten sehr viel größer als der homogenen Breite ist die Differenz zwischen Anregfrequenz und Zentralfrequenz des Loches vernachlässigbar, die Breite des Loches beträgt das Doppelte der homogenen Linienbreite.

Abbildung 2.8(a) stellt ähnliche Betrachtungen für den Fall der resonanten Anregung dar. Hier bewegt sich die Breite des entstehenden Loches nur zwischen  $\gamma$  für eine quasi-homogene Verteilung und  $2\gamma$  für eine Verteilungsbreite, die sehr viel breiter ist als die homogene Linie. Die gemessene Gesamtliniensbreite skaliert im wesentlichen mit der Verteilungsbreite, nur bei sehr schmaler Verteilung wird dieser Zusammenhang flacher, da die gemessene Breite nicht unter der homogenen Linienbreite liegen kann.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Betrachtungen nur dann gelten, wenn die zur inhomogen verbreiterten Moleküle/Atome etc. statistisch innerhalb des untersuchten Raumes verteilt sind. Bei Dopplerverbreiterung an Gasen oder an verschiedenen Isomeren gelöst in Flüssigkeit, für die diese Theorie entwickelt wurde, ist dies sicherlich gegeben. Die vorliegende Theorie entstand aus der transienten Lochbrennspektroskopie, die bisher diskutierten Ergebnisse sollte jedoch genauso bei stationär erzeugten spektralen Löchern gelten.

Alle bisherigen Betrachtungen gelten für Intensitäten, die zwar in der Lage sind, ein spektrales Loch zu erzeugen, jedoch noch keine vollständige Sättigung erzielen können ( $I \ll I_s$ ).

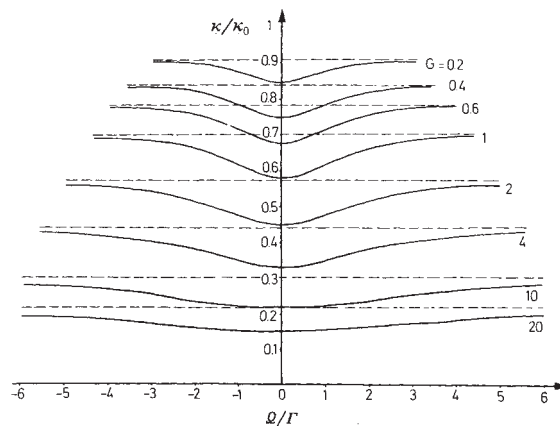


Abbildung 2.9: *Intensitätsabhängigkeit der Lochbreite, wiedergegeben durch den Parameter  $G \propto I/I_s$ . Die Ordinate gibt die Frequenz in Einheiten der Verteilungsbreite an.  $\kappa/\kappa_0$  zeigt die Änderung des Absorptionskoeffizienten gegenüber demjenigen bei vernachlässigbarer Anregung.*

Bei steigender Intensität werden zunehmend auch Linien angeregt, deren Zentralfrequenzen weiter entfernt von der Anregungsfrequenz liegen. Das hat eine Verbreiterung des spektralen Loches zur Folge. In diesem inhomogenen Fall wird das Sättigungsverhalten folgendermaßen beschrieben (vgl. auch mit Formel 2.11, die für homogene Linien gilt) [65]:

$$\frac{\kappa(\omega)}{\kappa(\omega_0)} = \frac{1}{\sqrt{1 + I/I_s}} \quad (2.16)$$

Dies ist grafisch in Abb. 2.9 wiedergegeben. Dabei gilt:  $G = I/I_s$ : Man erkennt sehr deutlich, wie die Breite des Loches mit wachsendem Sättigungsparameter, also auch mit wachsender eingestrahelter Intensität steigt. In diesem Fall muß sich jedoch bei nichtzentraler Anregung auch die Lage der Zentralfrequenz des Loches ändern: Mit steigender Intensität wandert diese immer mehr ins Zentrum der Verteilungsfunktion, unabhängig von der Anregungsfrequenz.