

Kapitel 5

Dynamik von Plasmonenrelaxation und Partikelverformung

Im vorausgegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß intensive Laserimpulse in der Lage sind, metallische Nanopartikel in der Form zu verändern. Dabei konnten bisher jedoch nur Anfangs- und Endzustand dokumentiert werden. Die Zwischenstadien, die die Partikel hierbei durchlaufen, waren durch die bisher verwendeten Untersuchungsmethoden nicht zugänglich. In diesem Kapitel werden nun experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die erste Aussagen über die Kurzzeitdynamik der Verformung machen können. Hierbei wird ein intensiver Laserimpuls verwendet, um Formveränderungen der Partikel anzuregen. Dies spiegelt sich in einer Transmissionsänderung der Probe wider, welche mit Hilfe eines zweiten, zeitverzögert eingestrahlten Impulses detektiert wird.

5.1 Zeitverhalten bei der Anregung mit einem Impuls

Die experimentelle Anordnung der zeitaufgelösten Experimente ist in Abschnitt 3.4.3 beschrieben. Ermittelt werden zwei Meßwerte, die die Transmissionsänderungen der Probe während bzw. lange nach der Anregung mit einem intensiven Laserimpuls wiedergeben. Der erste Wert beinhaltet die momentanen (transienten) Änderungen, der zweite beschreibt die permanente Transmissionsänderung der Probe nach der Bestrahlung, wie sie auch ein Spektrometer bei dieser Wellenlänge messen würde.

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden an Proben derselben Serie durchgeführt. Es handelt sich hierbei um polydisperse Proben, deren Originalspektrum in Abb. 5.1 wiedergegeben ist. Das Maximum der Extinktion liegt in diesem Fall bei 411 nm. Auffallend ist die deutliche Asymmetrie des Spektrums, die sich besonders in einer erhöhten Extinktion bei ca. 500 nm widerspiegelt, verglichen mit anderen in dieser Arbeit dargestellten Probenspektren.

5.1.1 Anregung mit unterschiedlicher Intensität

Wie schon in Kapitel 4 ausführlich beschrieben, ist eine bestimmte Mindestintensität nötig, um permanente spektrale Veränderungen der silberpartikelhaltigen Gläser zu erzeugen. Absorptionsänderungen aufgrund von Plasmonenbanden ergeben sich jedoch auch bei sehr viel geringeren Intensitäten. In diesem „reversiblen“ Intensitätsbereich, in dem keine perman-

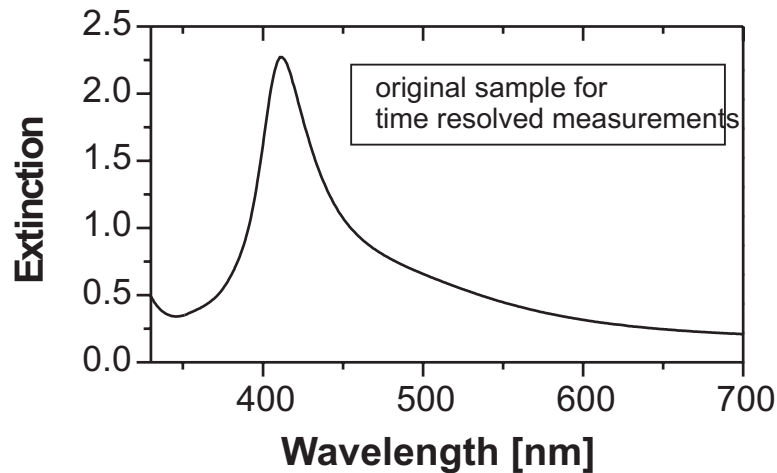


Abbildung 5.1: *Spektrum der Probe, die für alle zeitaufgelösten Messungen verwendet wurde.*

ten spektralen Veränderungen der Probe zu beobachten sind, wurden in den letzten Jahren bereits eine Reihe von Untersuchungen zu den Relaxationsmechanismen der Plasmonenanregung durchgeführt (vgl. auch Kap. 2). Im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen wurden entsprechende Experimente herangezogen, um die Unterschiede zwischen den beiden Intensitätsregimen (reversibel/irreversibel) deutlich zu machen.

In Abbildung 5.2 sind zwei erste Meßergebnisse dargestellt. Zur Bestimmung dieser Kurven waren die meisten experimentellen Bedingungen identisch. Dies gilt insbesondere für die Strahlprofile von Anrege- und Abfrageimpuls sowie deren relative räumliche Lage. Die Wellenlänge beider Impulse lag jeweils bei 400 nm. Der einzige variierte Parameter war die Energie des Anregungsimpulses. Die beiden gezeigten Messungen wurden mit Energiedichten des Anregeimpulses von 2,5 (gefüllte Punkte) bzw. 0,5 J/cm^2 (offene Quadrate) durchgeführt. Da Strahldurchmesser und Impulsdauer nicht verändert wurden, sind die Änderungen von Energiedichten und Intensität proportional zu denen der Energie. Der Abfrageimpuls war in beiden Fällen so schwach, daß er selbst keine spektralen Änderungen erzeugen konnte.

Die Ordinate von Abb. 5.2 gibt die *Unterschiede* zwischen ursprünglicher und transient gemessener Extinktion wieder. Positive Werte repräsentieren hierbei eine Extinktionserniedrigung. Alle vier Teilgraphen stellen die gleichen Messungen. Um die Prozesse zu verdeutlichen, wurden die Abszisse von oben nach unten um jeweils einen Faktor 10 verkleinert. Um die Zeitauflösung dieses Experiments zu demonstrieren, wurde im Teilbild (a) die Autokorrelation des Anregeimpulses eingetragen.

Im rechten Teil der Einzelbilder wurde der Langzeitwert der Extinktionsänderung angegeben. Dieser Wert liegt bei der geringeren Anregeenergie bei $0,012 \pm 0,005$ und ist damit einer Anregungsintensität zuzuordnen, die an der unteren Grenze für die Induzierung irreversible Prozesse liegt. Anders verhält es sich bei der Messung, die mit der höheren Energiedichte der Anregung durchgeführt wurde: Hier ist der Langzeitwert der Extinktionsänderung deutlich von Null verschieden und liegt bei $0,37 \pm 0,01$. Da positive Werte der Extinktionsänderung eine erhöhte Transmission bedeuten, läßt sich daraus schließen, daß die Originalbande der Probe durch die Bestrahlung abgebaut wurde, wie es ja auch aus den im Kapitel 4 beschriebenen Experimenten bekannt ist.

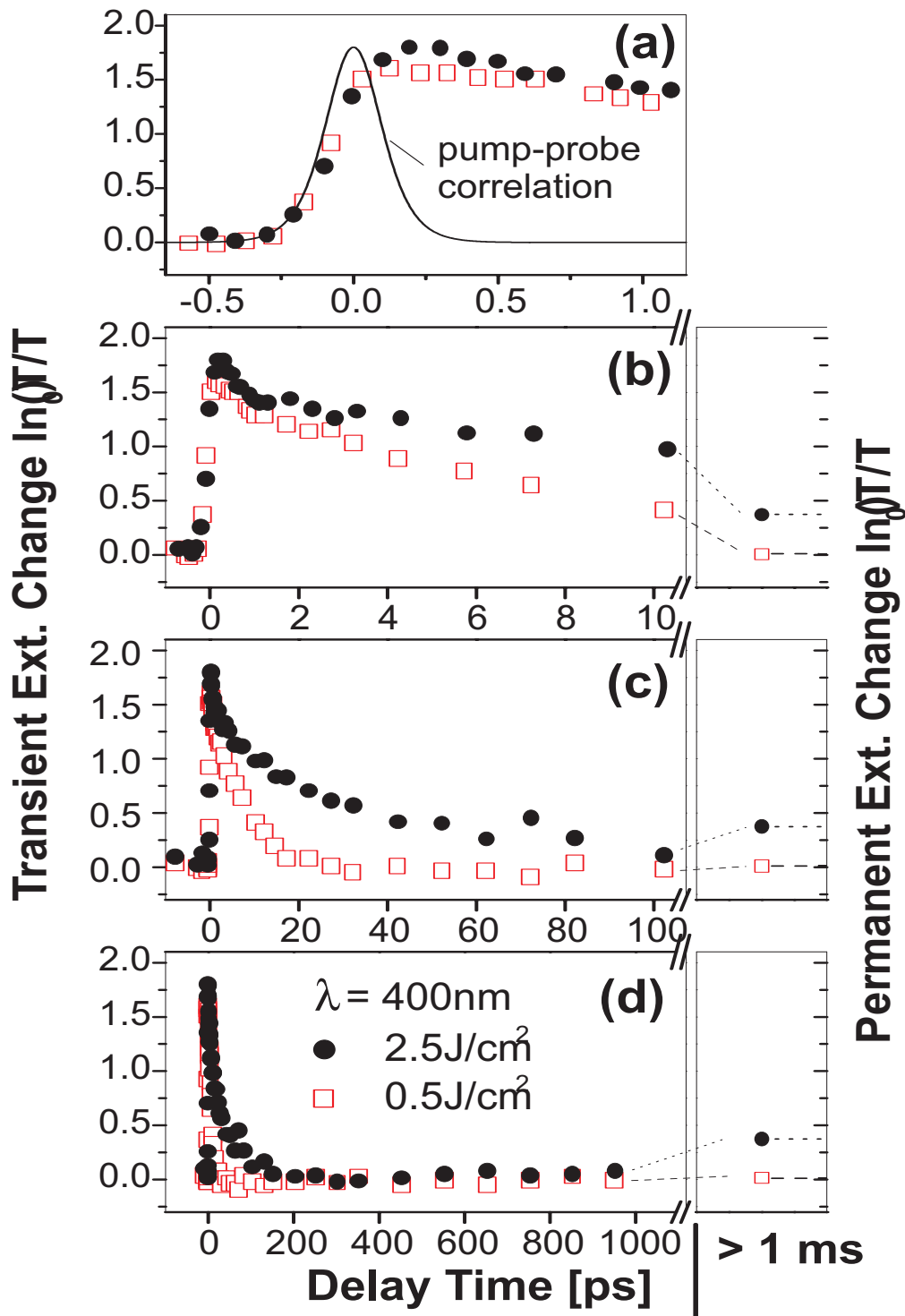


Abbildung 5.2: Messung der Dynamik von Partikelverformungen. Die Messung bei 400 nm Wellenlänge beschreibt Transmissionsänderungen bei der Originalbande, gibt also die Änderungen wieder, die an den runden Ursprungspartikeln stattfinden. Dargestellt ist in allen Graphen dieselbe Messung, wobei sich der dargestellte Zeitbereich von oben nach unten jeweils um einen Faktor zehn vergrößert. Im rechten Teil der Diagramme ist die permanente Transmissionsänderung dargestellt.

rel. Intensität	Zeitkonstante (ps)	max. Amplitude (a.u.)
1,00	$30 \pm 2,5$	1,80
0,43	$9,6 \pm 0,5$	1,65
0,20	$8,8 \pm 0,4$	1,60
0,09	$7,1 \pm 0,3$	1,45

Tabelle 5.1: *Intensitätsabhängigkeit von Zeitkonstante und Maximalamplitude bei ansonsten identischen experimentellen Bedingungen. Rel. Intensität 1 entspricht einer Energiedichte von ca. $2,5 \text{ J/cm}^2$.*

Betrachtet man sich nun die transienten Messungen, so fällt in Abb. 5.2 (a) zunächst auf, daß der Anstieg der Transmissionserhöhung (auch als „Ausbleichen“ bezeichnet) bei beiden Anregungsenergien langsamer ist als die Korrelation des Anregimpulses (durchgezogene Linie) und seinen größten Wert bei ca. 200 fs zeigt. Auffallend ist, daß sich die Maximalamplitude der beiden Messungen um weniger als 10 % unterscheidet, obwohl die Energiedichten der Anregung um einen Faktor fünf differieren. Weitere Messungen bei anderen Energiedichten des Anregungsimpulses zeigen, daß selbst bei Energiewerten, die sich um einen Faktor elf unterscheiden, die Maximalamplitude nur um 20 % differiert. (vgl. auch Tabelle 5.1).

Die Relaxation der Anregung unterscheidet sich sehr viel deutlicher bei den beiden dargestellten Messungen: Bereits in Abb. 5.2(b) sind jeweils zwei Zeitkonstanten zu erkennen. Die erste dominiert bis zu einer Verzögerungszeit von ca. 1,5 ps und ist besonders gut bei der höheren Intensität zu sehen. Eine eindeutige Zeitkonstante läßt sich aufgrund der geringen Zahl der Meßpunkte jedoch nicht zuordnen. Bei längeren Zeiten wird der Abfall deutlich langsamer. Eine Anpassung durch einen einfach-exponentiellen Abfall im Zeitbereich zwischen 2 und 20 ps ergibt Zeitkonstanten von 30 ps bei höherer Anregungsenergie und ca. 8,8 ps bei niedrigerer Intensität (vgl. auch Tabelle 5.1).

Auch die weitere Zeitabhängigkeit des Abfalls, dargestellt in Abbn. 5.2 (c) und (d) ist deutlich intensitätsabhängig: Bei der geringeren Anregungsenergie (offene Quadrate) gibt es keine weiteren Zeitkonstanten über die beiden genannten hinaus. Die Anregung ist binnen 40 ps auf Null zurückgegangen. Bei der höheren Anregungsenergie, die permanente Veränderungen der Probe induziert, ergibt sich ein anderes Bild: Bei ca. 50 ps Verzögerung fällt die Extinktionsänderung unter den Langzeitwert, um bei ca. 300 ps Verzögerung den Wert Null zu erreichen. Anschließend steigt die Extinktionsänderung mit einer Zeitkonstante von mehreren hundert Pikosekunden wieder an. Nach einer Nanosekunde, der experimentell maximal erreichbaren Verzögerung, hat die Extinktionsänderung noch nicht den Langzeitwert angenommen. Aus diesem Grund ist die Bestimmung einer Zeitkonstanten für diesen Anstieg schwierig.

Tabelle 5.1 gibt eine Zusammenstellung der Maximalamplituden des Ausbleichens sowie der Zeitkonstanten des Abfalls zwischen 2 und ca. 20 ps wieder. Die maximale Energiedichte des Anregungsimpulses entspricht hierbei ca. $2,5 \text{ J/cm}^2$. Dies entspricht der Messung aus Abb. 5.2, die mit gefüllten Kreisen wiedergegeben ist. Man erkennt in der Tabelle, daß die Relaxation der Anregung schneller ist, je geringer die Intensität des anregenden Impulses ist. Die Maximalamplituden sinken ebenfalls mit abnehmender Intensität, wobei beide Werte keine lineare Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen.

Um genauer zu studieren, wie sich der Anstieg des Ausbleichens mit der Anregungsenergie verhält, wurde eine Serie von Messungen bei 395 nm Anregungswellenlänge durch-

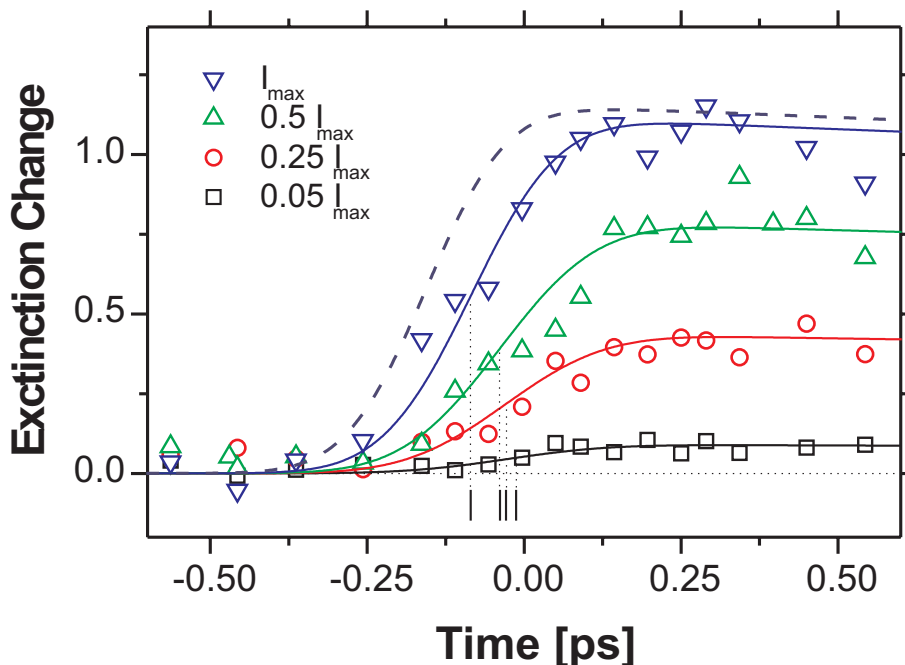


Abbildung 5.3: Ultrakurzzeitverhalten der Deformation bei verschiedenen Anregungsenergien. Pump- und Abfragewellenlängen lagen bei 395 nm. Bei den durchgezogenen Kurven handelt es sich um numerische Simulationen (Einzelheiten siehe Text).

geführt. Hierzu wurden die zeitliche und räumliche Überlagerung einmal einjustiert und im Verlauf des Experimentes nicht mehr verändert, sondern nur noch die Energie des Anregungsimpuls variiert. Dabei lag die maximale Energiedichte des Anregungsimpuls bei ca. $0,5 \text{ J/cm}^2$, also etwa genauso hoch wie bei der in Abb. 5.2 dargestellten Messung mit niedrigerer Energie. Bei den hier verwendeten Anregungsenergien wurden keine permanenten Extinktionsänderungen gemessen. Die Energie des Abfrageimpuls blieb konstant. Die Variation der Anregeenergie/-intensität wurde mit Hilfe eines Dünnschichtpolarisators mit vorgelagerter $\lambda/2$ -Platte realisiert. Der Polarisator garantiert eine weiterhin definierte Polarisation auf der Probe, während durch Drehung des Plättchens die Intensität des Anregimpuls verändert werden konnte. Es kann ausgeschlossen werden, daß die Drehung der $\lambda/2$ -Platte einen signifikanten Einfluß auf das Zeitverhalten hat.

Einige Messungen aus dieser Serie sind in Abb. 5.3 wiedergegeben. Analog zu den Ergebnissen, die in Abb. 5.2 dargestellt sind, steigt auch hier die Amplitude mit wachsender Anregungsenergie. Um diesen Effekt quantitativ zu bestimmen, wurde eine Modellfunktion zur Anpassung des Anstiegs der induzierten Transmissionserhöhungen verwendet. Dabei sollten zum einen die Maximalamplitude ermittelt werden, aber auch ein Parameter, der Aussagen darüber erlaubt, ob sich das Zeitverhalten des Anstiegs mit der Anregungsenergie verändert.

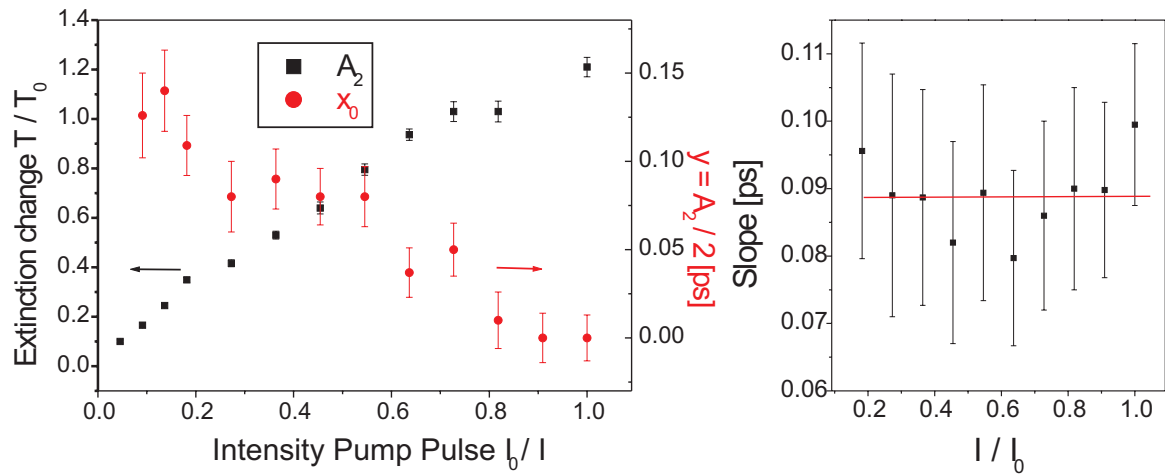


Abbildung 5.4: Anstieg des Ausbleichens. Wiedergegeben sind die Parameter, die sich aus einem Fit mit einer Boltzmann-Stufenfunktion ergeben. Links: Maximalamplitude und zeitliche Lage des Halbwertpunktes. Rechts: Steigung im Halbwertspunkt.

Diese Anforderungen erfüllt die Boltzmannfunktion:

$$y = A_1 + \frac{(A_2 - A_1)}{1 + \exp\left(\frac{x-x_0}{d}\right)} \quad (5.1)$$

Es handelt sich hierbei um eine Stufenfunktion. Dabei stehen A_1 und A_2 für Anfangs- und Endamplitude, x_0 für die Lage des Halbwertspunktes $y = (A_2 - A_1)/2$, hierbei handelt es sich um den geforderten Parameter für die Gleichzeitigkeit. d gibt die Steigung im Halbwertspunkt an.

Die Parameter, die sich aus den Anpassungen ergeben, sind in Abb. 5.4 wiedergeben. Die Anpasskurven selbst sind nicht dargestellt. Das rechte Diagramm gibt die Steigungen im Halbwertspunkt wieder. Im Rahmen der Fehler kann dieser Wert für alle Anregungsenergien als konstant angesehen werden. Das linke Diagramm stellt die Maximalamplituden sowie die relative zeitliche Lage der Halbwertspunkte bezogen auf den Wert, der mit maximaler Anregungsenergie gemessen wurde, dar. Mit abnehmender Anregungsenergie tritt die Lage dieses Zeitparameters zunehmend später auf. Bei einer relativen Intensität von ca. 0,1 entspricht die Verzögerung gegenüber der Maximalenergie 140 fs, also in der Größenordnung der Dauer des Anregungsimpulses. Diese Werte können durch apparative Gegebenheiten nicht erklärt werden. Im Rahmen der Fehler kann diese Kurve durch eine Gerade angepaßt werden.

Die Maximalamplitude des Ausbleichens entwickelt sich, wie bereits in Abb. 5.3 angedeutet: Mit wachsender Anregungsenergie steigen die Werte. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht linear. Daß die Abweichungen von der Linearität nicht so deutlich sind wie in Abb. 5.2, liegt an der insgesamt erheblich niedrigeren Energie der Anregung (diese Messungen wurden in einem Intensitätsbereich durchgeführt, der keine permanenten spektralen Veränderungen hervorruft).

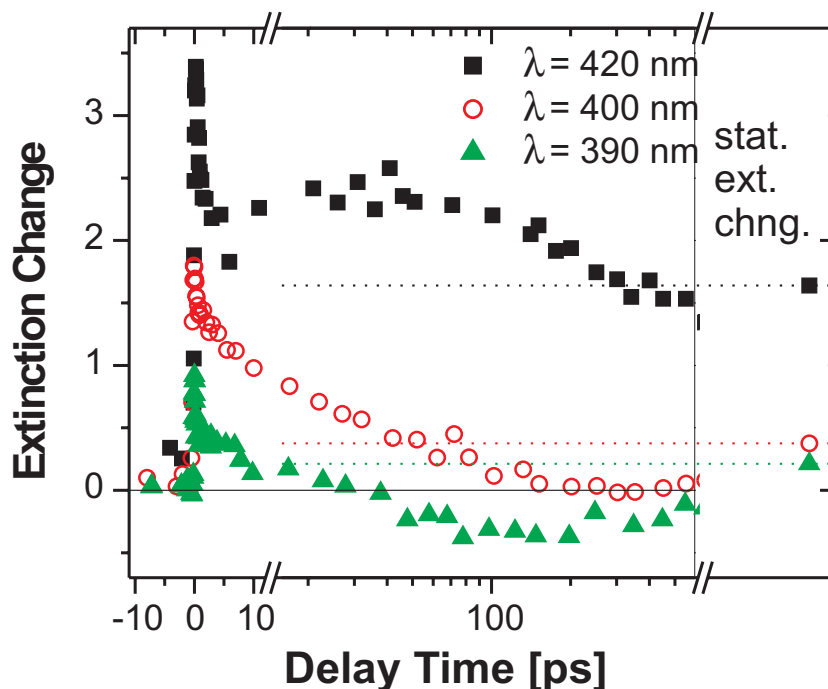


Abbildung 5.5: Zeitverhalten bei unterschiedlichen Wellenlängen, wobei Anrege- und Abfrageimpuls jeweils gleiche Wellenlängen hatten. In allen Fällen wurden permanente spektrale Veränderungen der Probe hervorgerufen.

5.1.2 Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen

Neben den im vorigen Abschnitt vorgestellten intensitätsabhängigen Untersuchungen zur Dynamik der Partikelverformung wurden auch Messungen mit unterschiedlicher Wellenlänge durchgeführt. Dabei handelte es sich jeweils um Experimente, bei denen Anrege- und Abfragewellenlänge gleich waren. Abb. 5.5 zeigt ein Beispiel. Man beachte in der Abbildung, daß sich die Skala der Abzisse bei 10 ps von linear zu logarithmisch ändert. Zum Vergleich ist die Kurve, die mit einer Wellenlänge von 400 nm entstanden ist, aus Abb. 5.2 übernommen. In allen dargestellten Fällen war die Intensität der Anregeimpulse so hoch, daß permanente spektrale Veränderungen in der Probe induziert wurden, wie man am Langzeitverhalten erkennen kann: Die permanente Extinktionsänderung ist ungleich Null.

Im Zeitbereich, in dem sich Anrege- und Abfrageimpulse überlappen, ergibt sich bei allen drei Kurven ein deutliches Ausbleichen, wobei die Maximalamplitude mit wachsender Wellenlänge steigt. Die Messungen wurden bei vergleichbaren aber leicht unterschiedlichen Intensitäten, Bündelradien und Überlappungsgeometrien durchgeführt. Daher kann keine Aussage über die lokal abgefragte Anregungsintensität gemacht werden, was wiederum keinen Rückschluß auf die Systematik der Maximalamplituden ermöglicht.

Bei allen Wellenlängen gilt, daß die Relaxation der Anregung zunächst einen Anteil zeigt, der eine Zeitkonstante von unter 2 ps hat. Bei längeren Zeiten zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede im Relaxationsverhalten: Bei 400 nm Wellenlänge (offene Kreise) fallen die Meßwerte für die Extinktionsänderung bei 50 ps zunächst unter den Langzeitwert, um bei

ca. 300 ps den Wert Null zu erreichen und dann sehr langsam (außerhalb des dargestellten Zeitbereichs) den Langzeitwert zu erreichen.

Bei 420 nm Wellenlänge von Anregung und Abfrage (Quadrate) ergibt sich ein lokales Minimum der Extinktionsänderung bei ca. 7 ps, anschließend ein wieder wachsendes Ausbleichen, das einen zweiten Maximalwert bei ca. 40 ps hat. Daraufhin sinkt die Extinktionsänderung langsam, bis sie bei ca. 400 ps den Langzeitwert erreicht. Die vorliegenden Daten lassen keinen Schluß darauf zu, ob sich bei Verzögerungszeiten > 500 ps zunächst niedrigere Werte als der Langzeitwert ergeben, oder ob oberhalb von 500 ps die Werte der Extinktionsänderung konstant bleiben.

Ein nochmals anderes Bild ergibt sich bei einer Meßwellenlänge von 390 nm: Hier erreicht das Ausbleichen bereits nach 10 ps den Langzeitwert, um bei ca. 40 ps die Null zu überschreiten und anschließend sogar negative Werte anzunehmen. Dies bedeutet, daß es sich hier um eine Extinktionserhöhung handelt. Das Extremum dieser Erhöhung liegt bei ca. 100 ps. Anschließend nehmen die Meßpunkte wieder größere Werte an, haben aber bei 600 ps noch nicht den Langzeitwert erreicht.

5.1.3 Langzeitverhalten

Meßzeiten, die über eine Nanosekunde hinausgehen, konnten mit dem bisher verwendeten Meßaufbau nicht realisiert werden. Um trotzdem Aussagen über das Zeitverhalten bei Verzögerungszeiten länger als 1 ns zu bekommen, wurde zur Abfrage ein Dauerstrichlaser bei 532 nm Wellenlänge verwendet (vgl. auch Seite 33). Eine Messung, die mit diesem Aufbau durchgeführt wurde, ist in Abb. 5.6 für einen Zeitbereich von 35 ns dargestellt. Als Probe wurde eine typische polydisperse Probe verwendet, die dichroitische Verhalten nach der Bestrahlung zeigte.

Anders als bei den Messungen bei 400 nm Abfragewellenlänge ist hier eine Transmissionserniedrigung zu beobachten. Dies ist kompatibel zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.1. Dort wurde für beide Polarisationsrichtungen das Entstehen neuer Banden bei größeren Wellenlängen als der Originalbande beschrieben, wenn mit einem einzelnen Laserimpuls bestrahlt wurde. Die Transmissionserniedrigungen, die sich für lange Zeiten aus Abb. 5.6 ergeben, spiegelt dieses Ergebnis wider (0,95 für die parallele Komponente bzw. 0,88 für die senkrechte Komponente).

Die Entwicklung der Transmissionsänderung verläuft bei beiden Polarisationsrichtungen ähnlich, wenn auch mit unterschiedlichen Amplituden: Zunächst tritt bei kleinen Zeiten ein sehr steiler Abfall der Transmission auf. Anschließend steigt die Transmission innerhalb von wenigen Nanosekunden wieder an, um sich dann bei den Langzeitwerten zu stabilisieren. Dieses Experiment zeigt, daß als Obergrenze für die Dynamik – zumindest bei dieser Wellenlänge – ein Wert von ca. 5 ns angenommen werden kann. Die Tatsache, daß der Langzeitwert unter dem Maximalwert der Transmissionsänderung liegt, kann so interpretiert werden, daß das Extinktionsmaximum der entstandenen Bande bei größeren Wellenlängen liegt als die Wellenlänge des Abfragelasers.

Die angegebenen Obergrenzen für die Zeitkonstanten der Produktentstehung sind direkt kompatibel zu den Messungen um 400 nm Wellenlänge, die das Verschwinden der Originalbande dokumentieren. Da in beiden Fällen Zeitkonstanten von ähnlicher Größenordnung ermittelt wurden, kann geschlossen werden, daß keine langlebigen Zwischenzustände zwischen dem Verschwinden der sphärischen Partikel und dem Auftreten der Produkte existieren. Der schnelle Abfall der Transmission in beiden Polarisationsrichtungen kann keine kleineren Zeit-

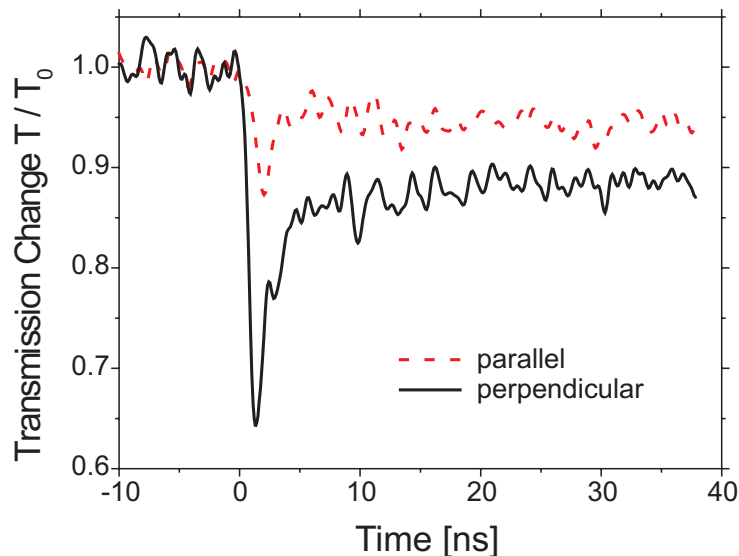


Abbildung 5.6: Zeitverhalten über mehrere Nanosekunden gemessen. Anregung: 400 nm Wellenlänge, 150 fs Impulsdauer. Abfrage: Dauerstrichlaser bei 532 nm Wellenlänge. Zeitauflösung des Experiments: ca. 2 ns.

konstanten wiedergeben als die Auflösung des Experimentes zuläßt. Dadurch ist aber nicht ausgeschlossen, daß sich in dem Abfall, der hier – durch das Experiment bedingt – scheinbar innerhalb ca. 1 ns stattfindet, sehr viel kleinere Zeitkonstanten „verstecken“, die mit denen korreliert sind, die mit Wellenlängen um 400 nm bestimmt wurden.

5.1.4 Analyse

Um die experimentellen Ergebnisse zu interpretieren, müssen die Messungen zunächst getrennt werden in solche, die permanente spektrale Änderungen wiedergeben und in solche, die reversibles Verhalten widerspiegeln. Über letztere gibt es bereits eine Reihe von Veröffentlichungen (siehe Kapitel 2), aus denen ein grundsätzliches Relaxationsverhalten der Anregung bekannt ist (s. z.B. [16]). Die in Abb. 5.2 dargestellte reversible Messung entspricht dem dort beschriebenen Verhalten einer sehr schnellen Anregung, die mit mehreren Zeitkonstanten wieder den Ausgangszustand erreicht. Auch die Tatsache, daß bei sinkenden Anregungsenergien die Zeitkonstanten kleiner werden (Tabelle 5.1), ist bereits beschrieben worden [25]. Mit Hilfe zeitaufgelöster Messungen die irreversiblen Veränderungen zu verfolgen, die sich bei Partikelverformung ergeben, ist jedoch eine neuartige Einsatzmöglichkeit einer etablierten Meßmethode. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß die Relaxationsterme, die für reversibles Verhalten beschrieben worden sind, bei irreversiblen Prozessen ebenfalls vorhanden sein müssen, da auch hier die Anregungsenergie zunächst in das Elektronensystem eingebracht wird und von dort equilibrieren muß. Die sich aus dem Vergleich ergebenden Unterschiede zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen sollten sich dann jedoch eindeutig letzteren zuordnen lassen.

Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß die beobachteten Extinktionsänderungen bei Verzögerungszeiten länger als 30 ps diesen permanenten Veränderungen zugewiesen werden

müssen. Eine Dynamik bei diesen Verzögerungszeiten wurde bei allen verwendeten Anregungswellenlängen gemessen, auch wenn das spezielle Verhalten stark von der Wellenlänge abhängt. Es soll in diesem Zusammenhang nochmal darauf hingewiesen werden, daß sich ein solches Langzeitverhalten auch aus Abb. 5.2 (indirekt) ergibt: Auch wenn die Transmissionsänderung bei ca. 300 ps Verzögerung scheinbar auf Null abgefallen ist, so weist die Tatsache, daß es einen von Null verschiedenen Langzeitwert gibt, darauf hin, daß es eine Entwicklung zu diesem Wert hin geben muß, die außerhalb des dokumentierten Zeitbereichs von 1 ns liegt. Ob die beobachtete Zeitkonstante von ca. 30 ps in die Systematik der steigenden Zeitkonstanten mit wachsender Intensität im reversiblen Intensitätsregime einzuordnen ist oder bereits Ausdruck eines irreversiblen Verhaltens ist, kann aus den vorliegenden Messungen nicht abschließend geklärt werden.

Das sehr unterschiedliche Zeitverhalten der Messungen, die mit nur schwach unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt wurden, weist darauf hin, daß es sich hier nicht nur um ein einfaches Ausbleichen einer Bande mit anschließender Relaxation handeln kann. Dieses Verhalten ist ein deutliches Zeichen, daß es sich (zusätzlich) um eine Bandenverbreiterung und/oder -verschiebung handeln muß. Aus Abb. 5.5 ergibt sich, daß eine solche transiente Verschiebung der Ursprungsbande zu *kleineren* Wellenlängen hin stattfinden muß. Auch die kurzfristige Bildung neuer Banden durch Zwischenzustände bei der Partikelverformung kann nicht ausgeschlossen werden. Genauere Auskunft darüber kann nur eine Messung geben, die zur Abfrage nicht nur die Anregungswellenlänge zur Verfügung hat, sondern einen Spektralbereich, der sich über das gesamte sichtbare Spektrum zieht. Solche Experimente sind in Vorbereitung, konnten jedoch im für diese Arbeit vorgegebenen Zeitrahmen nicht mehr durchgeführt werden.

In Kapitel 4 werden Hofbildung und Teilchenverformung getrennt diskutiert. Bei den hier vorgestellten Experimenten ist eine solche Zuordnung nicht möglich, da die verwendeten Wellenlänge nicht dazu geeignet sind, Dichroismus nachzuweisen: Die Abfragefrequenz lag innerhalb der Plasmonenbande der sphärischen Partikel. Die Messung beschreibt also nur deren Abbau. Dieser jedoch zeigte keinerlei Dichroismus, wie alle Messungen aus Kapitel 4 zeigen, sondern es handelt sich um ein rein isotropes Phänomen, unabhängig davon, ob die entstehenden Banden eine polarisationsabhängige Aufspaltung zeigten oder nicht. Aus diesen Gründen lassen die hier vorgestellten zeitaufgelösten Experimente keine Aussage über das Produkt der Verformung zu (mit Ausnahme der Messungen mit 532 nm Wellenlänge, die aber eher der Übersicht dienen).

Modellannahmen

Bevor hier einige Theorien zur Partikelverformung vorgestellt werden, die auf dem gemessenen Zeitverhalten basieren, soll zunächst eine allgemeine Erklärung der Messungen aus Abb. 5.3 vorgestellt werden, um die Tatsache zu deuten, daß bei steigender Anregungsenergie eine charakteristische Zeit für die Anregung früher zu beobachten ist als bei kleiner Energie. Dieses Phänomen und auch die nichtlineare Abhängigkeit der Amplitude von der Anregungsenergie sind mit experimentellen Ergebnissen, die aus Sättigung resultieren, kompatibel. Um diese Theorie zu überprüfen, wurde ein sehr allgemeines Modell für Anregung und Relaxation (der Plasmonen) verwendet, das drei Energieniveaus beinhaltet (vgl. Abb. 2.6 in Abschnitt 2.3.1), wobei $< 0 >$ den Grundzustand bezeichnet, $< 2 >$ den Energiezustand, in den die Anregung stattfindet, im vorliegenden Fall mit der Plasmonenanregung zu identifizieren, und einen Zwischenzustand $< 1 >$, der durchlaufen wird, bevor der Grundzu-

stand wieder erreicht wird. Es muß in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß es sich bei Plasmonen um bosonische Quasiteilchen handelt, bei denen ein Ausbleichen prinzipiell nicht möglich ist. Daß trotzdem ein Ausbleichen zu beobachten ist, läßt sich nur durch das postulierte Zwischenniveau erklären. Zwei Zeitkonstanten für die Relaxation ergeben sich dadurch: τ_{21} , das die Elektronenthalmierung widerspiegeln soll, und τ_{10} , das für die Elektron–Phonon–Kopplung und die Gitter–Matrix–Thermalisierung steht.

Für die Simulation wurden folgende Annahmen und Parameter verwendet: Im Experiment lag die Impulsdauer bei ca. 150 fs. Realistische Werte für die beiden Zeitkonstanten τ_{21} und τ_{10} sind: $\tau_{21} = t_p/20$, also ca. 7,5 fs, und $\tau_{10} = 100 t_p$, also 15 ps. Beides entspricht in etwa Werten, wie sie in der Literatur veröffentlicht sind [20] bzw. selbst bestimmt wurden (Tabelle 5.1). Der für die Sättigung bestimmende Parameter ist das Produkt aus Absorptionsquerschnitt σ und Anregungsintensität I . Da letztendlich nur relative Intensitäten eine Rolle spielen werden, kürzt sich σ aus der Rechnung heraus, so daß für die Simulation ein beliebiger Wert verwendet werden kann. Ähnliches gilt für die Anregungsfrequenz ν , solange diese einen konstanten Wert annimmt, wie es bei den beschriebenen Experimenten der Fall war. Die Impulsdauer t_p wird als freier Anpaßparameter gewählt, um später das verwendete Modell auf seine Konsistenz prüfen zu können.

Der Satz von Ratengleichungen (2.4) wurde mit den angegebenen Werten numerisch simuliert. Anschließend wurden die sich ergebenden Amplituden auf die Meßergebnisse renormiert. Die in Abb. 5.3 eingetragenen durchgezogenen Kurven geben eine solche Simulation mit dem freien Parameter $t_p = 200 fs$ wieder. Wie man erkennt, stimmen Messung und Rechnung für alle vier Intensitätswerte gut überein. Da es sich hier um ein Sättigungsphänomen handelt, läßt sich auch eine theoretisch erreichbare Maximalamplitude bestimmen. Diese liegt (in relativen Werten) bei 1,2 und ist als gestrichelte Linie in in Abb. 5.3 wiedergegeben. Dies ist kompatibel zu der Beobachtung, daß die für diese Meßreihe verwendete Maximalintensität in etwa derjenigen entspricht, ab der irreversible Veränderungen der Probe zu beobachten sind. Hieraus muß geschlossen werden, daß der Beginn irreversibler Prozesse mit Sättigungsphänomenen in Zusammenhang stehen könnten.

Theorien zur Partikelverformung

Wie kann man sich nun den Prozeß der Partikelverformung vorstellen? Man beachte, daß die Unterschiede im Zeitverhalten zwischen reversibler und irreversibler Anregungsenergie erst bei Zeitkonstanten nachgewiesen konnten, die im Bereich von 50 ps und länger liegen. Zu diesen Zeiten ist der Anregungsimpuls, der eine Dauer von ca. 150 fs hat, schon lange völlig abgeklungen. Eine Frage, die sich damit stellt, ist die nach dem „Richtungsgedächtnis“ der Probe. Alle Experimente, die in Kapitel 4 vorgestellt wurden, zeigen, daß die Polarisation des Lasers die Ausrichtung des Dichroismus beeinflusst, auch wenn die genaue Abhängigkeit, insbesondere bei mehreren Laserimpulsen, noch untersucht werden muß. Wie kann nun diese Richtungsinformation für Zeiten von mehreren hundert Pikosekunden erhalten bleiben?

Zwei grundsätzliche Erklärungsmodelle müssen nun im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert werden:

- Der gesamte Verformungsprozeß einschließlich Hofbildung findet innerhalb der ersten 500 fs statt und läßt sich mit den hier verwendeten experimentellen Mitteln nicht mehr auflösen. Dann ist das unterschiedliche Zeitverhalten zwischen Intensitäten, die zu reversiblen bzw. irreversiblen Änderungen führen, nur noch durch Thermalisierungsprozesse erklärbar.

- Durch den Laserimpuls findet keine direkte Verformung des Partikels statt, sondern er sorgt nur für eine hohe lokale Energiedichte sowie für ein „Richtungsgedächtnis“. Die eigentlichen Verformungsprozesse finden erst später auf der beobachteten Zeitskala von einigen hundert Pikosekunden statt.

Um Partikel einer Größe zu verformen, wie sie in den für die vorliegenden Experimente verwendeten Proben vorkommen, muß ein erheblicher Materialtransport stattfinden. Dies gilt natürlich in erster Linie für Silberatome, die ihren Platz wechseln müssen, es sollte aber nicht vergessen werden, daß auch die Glasmatrix bewegt werden muß, damit das Partikel in neuer Form Platz findet. Um nun abzuschätzen, wie lange eine Partikelverformung dauert, wurde angenommen, daß sich ein Silberatom maximal mit Schallgeschwindigkeit bewegen kann (2800 m/s bei Raumtemperatur). Das bedeutet, daß für einen Weg von 1 nm bereits 400 fs benötigt werden. Der tatsächliche Verformungsprozeß beinhaltet jedoch Wege, die deutlich länger sind. Hinzu kommt, daß sich die Silberatome nicht frei bewegen können, sondern sowohl durch die Glasmatrix behindert werden als auch durch den eigenen Kristallverbund. Weiterhin werden in der Literatur Zeitkonstanten für die Elektron–Phonon–Kopplung angegeben, die im Bereich der hier verwendeten Impulsdauern oder länger liegen (vgl. Kapitel 2), vorher erreicht der Energieeintrag gar nicht die Atomrümpfe des Silbers. Aus diesen Argumenten kann gefolgert werden, daß der erste oben genannte Fall praktisch ausgeschlossen ist.

Der zweite diskutierte Fall stellt keine Herausforderungen an schnelle Transportraten von Silberatomen, da der Gleichgewichtswert der Transmissionsänderung auch nach 1 ns noch nicht erreicht ist. Hier stellt sich jedoch das Problem des oben erwähnten Richtungsgedächtnis. Eine mögliche Erklärung wäre die Ionisation des Silberpartikels im elektrischen Feld des Laserimpulses. Eine solche Ionisation von Silberclustern ist in Flüssigkeit bereits als zwei–Photonen–Prozeß beschrieben worden. Dieser Prozeß wurde auch verantwortlich gemacht für die Fragmentation der entsprechenden Partikel [37, 78].

Abbildung 5.7 illustriert den möglichen Ablauf: Durch die hohen Feldstärken, die während des Laserimpulses auf das Partikel einwirken, wird ein Teil der Elektronen aus dem Teilchen herausgetrieben und von der Glasmatrix eingefangen, dargestellt durch die kleinen offenen Punkte in Abb. 5.7. Dies passiert, bevor eine klassische Erwärmung von Partikel und Matrix möglich ist (siehe z.B. [79]). Bei linearer Polarisation des Laserimpulses wird die entstehende Elektronenverteilung im Glas anisotrop sein, wobei sich entlang der durch die Polarisation vorgegebenen Achse mehr Elektronen aufhalten als senkrecht dazu. Da als Lebensdauern von in Potentialtöpfen gebundenen Elektronen z.B. in Wasser Werte im Bereich von Nanosekunden angegeben werden [80], ist eine schnelle Rekombination von Elektronen und dem nun ionisierten Rumpfteilchen nicht möglich.

Durch das entstandene gerichtete elektrostatische Feld wandern nun Silberionen aus dem Partikel in Richtung der Elektronen, wobei die Abspaltung zusätzlich begünstigt wird durch die einsetzende Aufheizung des Partikels. Eine solche Abspaltung von Einzelionen wird bevorzugt in den Bereichen der größten durch die Elektronen erzeugten Feldstärken stattfinden (vgl. Abb. 5.7). Daraus folgt, daß es sich bei den in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellten anisotropen Zentralteilchen um von der Seite abgebildete Disken handeln muß.

Werden Impulse mit zirkularer Polarisation eingestrahlt, sollte der Prozeß der Elektronenabspaltung ohne Vorzugsrichtung stattfinden, so daß die anschließende Abtrennung der Silberionen vom Zentralpartikel isotrop in alle Raumrichtung geschehen wird, woraufhin ein

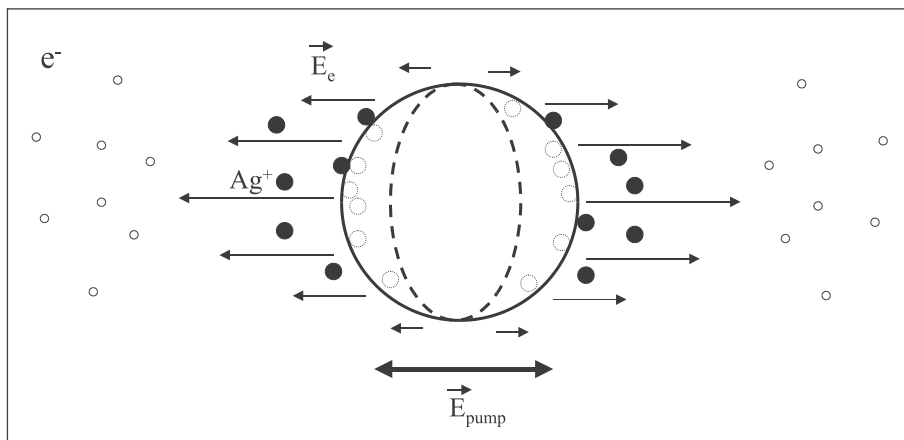


Abbildung 5.7: Erklärungsmodell zur Partikelverformung bei linear polarisierten Laserimpulsen. Der Doppelpfeil bezeichnet die Polarisationsrichtung des Lasers, die einfachen Pfeile stehen für das von den Elektronen erzeugte elektrostatische Feld. Die gefüllten Kreise geben Silberionen wieder, deren Fehlstellen im Partikel werden durch gestrichelte offene Kreise dargestellt. Die gestrichelte Ellipse gibt die Form des Zentralpartikels nach der Silberabspaltung an, wie es sich auch in elektronenmikroskopischen Abbildungen zeigt. Nicht dargestellt ist der entstehende Hof kleiner Silberpartikel.

kleineres sphärisches Zentralpartikel zurückbleibt als vor der Bestrahlung.

Eine rein termisch induzierte Freisetzung von Elektronen kann jedoch als Begründung auch nicht vernachlässigt werden. Eine typische Austrittsarbeit von Elektronen aus makroskopischen Silberoberflächen beträgt 4,6 eV [81]. Dies entspricht einer Temperatur von $5 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{C}$. Schätzt man aus dem Energieeintrag des Laserimpulses die Temperaturerhöhung in dem Gitter eines Partikels ab, so erreicht man bereits hier problemlos entsprechende Temperaturen, so daß die reine Elektronentemperatur vor der Gitterthermalisierung leicht noch um einiges höher liegen kann. Eine thermische Emission von Elektronen ist also auch vorstellbar. Diese wäre jedoch nicht gerichtet.

Nach der Rekombination von Ionen und Elektronen kann eine Diffusion der nun neutralen Atome und eine Teilchenaggregation durch das Aufheizen der Matrix, die durch die Gitter-Matrix-Kopplung hervorgerufen wird, beschleunigt werden. Der nun erzeugte Zustand von kleinen neutralen Partikeln um ein isotropes oder anisotropes Zentralteilchen wird durch die nachfolgende Abkühlung der Matrix stabilisiert.

Alle diskutierten Fälle stellen langsame Prozesse dar, für die ein Aufheizen von Partikel und Matrix wichtig bzw. unverzichtbar ist. Diese Prozesse schließen sich gegenseitig nicht aus, sondern bieten vielmehr in der Kombination eine Erklärung für die beobachteten anisotropen Zentralpartikel in einem sphärischen Hof. Die für die Thermalisierung von Gitter und Matrix in der Literatur diskutierten Zeitkonstanten sind kompatibel mit denjenigen, die im Rahmen dieser Arbeit für irreversible Prozesse bestimmt wurden.

Welche Auswirkungen hat eine Ionisation der Partikel nun auf die gemessenen Änderungen in der Extinktion? Es ist bekannt, daß Silbercluster, denen ein Elektron fehlt, Spektren zeigen mit einer leichten Rotverschiebung und Verbreiterung verglichen mit ungeladenen Clustern [82]. Dies ist vereinbar mit den dargestellten frequenz- und zeitabhängigen Messungen. Genauere Aussagen lassen sich aber nur durch Experimente machen, die zur Abfrage

ein breites Spektrum verwenden. Dann kann auch die spektrale Auswirkung der im Glas eingefangenen Elektronen untersucht werden.

5.2 Zeitverhalten bei Anregung mit Impulsfolgen

Nicht nur die Relaxationsdynamik nach Anregung mit einem einzelnen Impuls war hier von Interesse, auch die Veränderung der Probe nach sukzessiver Einstrahlung mehrerer Impulse auf eine Stelle wurde untersucht. Hierzu wurde eine polydisperse Probe mit einer Folge von Impulsen der Wellenlänge 400 nm und 150 fs Impulsdauer sowie einem zeitlichen Abstand von 1 ms bestrahlt. Zur Abfrage diente der Dauerstrichlaser bei 532 nm Wellenlänge. Abb.5.8 gibt ein typisches Ergebnis wieder.

Auch in diesem Fall zeigen die beiden charakteristischen Polarisierungen ein unterschiedliches Verhalten, die Probe weist also (zumindest kurzfristig) Dichroismus auf. Trotz des relativ großen Rauschens erkennt man insbesondere bei der senkrechten Polarisation sehr deutlich die Sprünge in der Transmissionsänderung mit jedem neuen Laserimpuls. Dabei ist die Sprunghöhe beim ersten Impuls mit Abstand am größten und nimmt kontinuierlich ab. Auffallend ist die Tatsache, daß sich die Transmission nach dem zehnten Impuls (bei 9 ms) wieder erhöht, um dann bei einem Wert von ca. 0,6 annähernd konstant zu bleiben. Das Verhalten der parallelen Komponente ist analog, wobei das Minimum bei 9 ms im Rahmen des Fehlers, der durch das Rauschen entsteht, liegt. Bei dieser Komponente stabilisiert sich der Langzeitwert bei ca. 0,8.

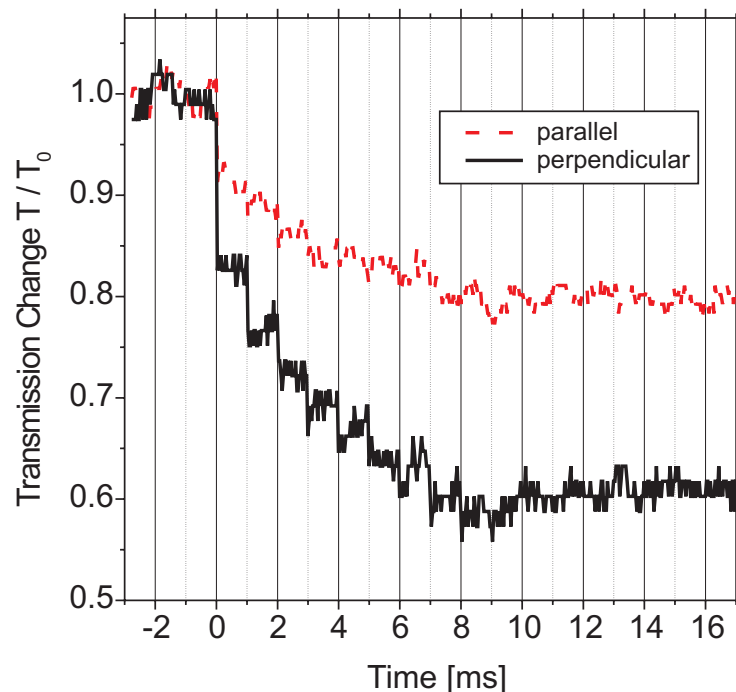


Abbildung 5.8: Dynamik bei Einstrahlung mehrerer Impulse: Anregung mit 400 nm Wellenlänge, 150 fs Impulsdauer, Impulsabstand 1 ms, Abfrage mit einem Dauerstrichlaser bei 532 nm.

Diese Messung bestätigt die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.2, die bereits auf spektralem Wege darauf hinwiesen, daß eine mehrfache Bestrahlung spektrale Verschiebungen zur Folge hat, die durch Variation der Bestrahlungsintensität nicht ersetzt werden können. Diese spektralen Verschiebungen zeigen sich hier nun zeitlich anhand einer ausgesuchten Wellenlänge. Es gibt drei Erklärungsmuster für die Tatsache, daß sich die Transmission der Probe bei 532 nm zunächst mit jedem Laserimpuls verringert. Dies kann zum einen durch ein Wandern einer Bande mit konstanter Breite und Maximalamplitude zu längeren Wellenlängen hin entstehen. Wandert die Lage des Maximums dann über den Wert der Abfragewellenlänge hinaus, erhöht sich die Transmission bei dieser Wellenlänge wieder, wie es auch für die senkrechte Komponente zu beobachten ist. Eine zweite Möglichkeit ist eine Bande mit konstanter Breite und nicht variierender Lage des Maximums. Steigt in diesem Fall die Extinktionsstärke, so ist auch an der Flanke dieser Bande eine verringerte Transmission zu beobachten. Die dritte Möglichkeit ist eine Bande mit konstanter Maximumlage und Extinktionsstärke aber wachsender Bandbreite.

Die spektralen Untersuchungen weisen darauf hin, daß es sich um eine Kombination aus allen drei Fällen handelt, wobei nur das Wandern der Maximumlage über die Abfragefrequenz hinweg eine anschließende Transmissionserhöhung erlaubt, wie sie die senkrechte Komponente zeigt. Genauere Aussagen lassen sich nur durch eine Abfrage mit weißem Licht machen, die für die nahe Zukunft geplant sind.

5.3 Zusammenfassung

Die Gestaltsänderung metallischer Nanopartikel konnte anhand dynamischer Messungen an der Frequenzposition der „verschwindenden“ runden Partikel nachgewiesen werden. Das Zeitverhalten unterscheidet sich wesentlich von dem, das eine reversible Anregung der Plasmonenresonanz hervorruft: Die Zeitkonstanten werden länger, es gibt Hinweise, daß sich die ursprüngliche Bande kurzzeitig verschiebt und verbreitert. Die Messungen um 400 nm Wellenlänge können nur die Verringerung der Originalbande verfolgen, so daß über das Entstehen der Produkte keine Aussage gemacht werden kann. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß der Entstehungsprozeß innerhalb einiger Nanosekunden abläuft. Dies ist kompatibel mit den erheblichen Materialtransporten, die sowohl für die Hofbildung als auch für die Partikelverformung nötig sind. Aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Polarisation der Laserimpulse die Richtung der anisotropen Teilchenverformung vorgibt. Für den Mechanismus, der das Richtungsgedächtnis der Probe über die Dauer der Impulse von 150 fs hinaus bis in den Nanosekundenbereich konserviert, gibt es erste Modellvorstellungen.