

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Effekt der Formveränderung metallischer Nanopartikel in dielektrischer Matrix durch die Einwirkung ultrakurzer Laserimpulse zu untersuchen. Da dies ein vollständig neuartiges Phänomen war, das vorher noch nicht beschrieben wurde, liegt der Schwerpunkt zunächst in der breiten Beschreibung der Beobachtungen. Diese wurden hauptsächlich an Silberpartikeln in Glasmatrix durchgeführt. Zur Bestrahlung wurden ein Titan–Saphir–Lasersystem und ein Nd:YLF–Lasersystem verwendet. Als Untersuchungsmethoden dienten vor allen Dingen die optische Spektroskopie, zum Teil auf mikroskopischer Basis, und elektronenmikroskopische Aufnahmen.

Der einfachste zu untersuchende Fall ist die Bestrahlung einer silberpartikelhaltigen Glasprobe mit einem einzelnen Laserimpuls (Titan–Saphir–Laser), dessen Wellenlänge innerhalb der Extinktionsbande der Probe liegt. Diese wird durch Oberflächenplasmonen der Silberpartikel hervorgerufen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig gezeigt, daß durch die Bestrahlung aus einem runden Silberpartikel ein Zentralpartikel entsteht, das von einem Hof kleiner Silberpartikel umgeben ist. Ist der Laserimpuls linear polarisiert, erscheinen in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zusätzlich längliche Zentralteilchen, wobei die lange Achse senkrecht zur Polarisationsrichtung des Laser ausgerichtet ist. Hierbei handelt es sich um einen Nichtgleichgewichtszustand, der durch die starre Glasmatrix stabilisiert wird. Durch diese Formveränderungen wird auch das charakteristische optische Spektrum der Proben verändert: Es findet eine Rotverschiebung der Extinktionsbanden statt. Wird das Zentralteilchen anisotrop verformt, taucht zusätzlich dichroitische Verhalten auf. In diesem Fall korrespondiert die größere Rotverschiebung mit der längeren Achse der Zentralpartikel. Durch Erwärmen der Matrix auf Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur können alle anisotropen Effekte rückgängig gemacht werden.

Art und Stärke der spektralen Verschiebungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlten Lichtes. Bei nicht zu hohen Intensitäten tritt zunächst eine isotrope Rotverschiebung der Extinktionsbande auf — auch bei polarisierten Laserimpulsen. Erst wenn die Intensität weiter erhöht wird, zeigt sich zusätzlich Dichroismus. Daraus wird gefolgert, daß die Hofentstehung bei kleineren Intensitäten möglich ist als die Verformung der Zentralpartikel.

Experimente zur Bestrahlung einer Stelle mit mehreren Impulsen zeigten, daß hierdurch weitere deutliche spektrale Änderungen erzeugt werden können. Dabei entwickeln sich die beiden ausgezeichneten Spektralkomponenten, deren Polarisationsrichtung parallel bzw. senkrecht zu der der Laserimpulse ausgerichtet sind, sehr unterschiedlich: Bei wenigen eingestrahlten Impulsen ist die senkrechte Komponente zunächst stärker rotverschoben gegenüber

der Originalbande als die parallel Komponente. Mit zunehmender Zahl der eingestrahnten Impulse verschiebt sich die parallele Komponente kontinuierlich zu größeren Wellenlängen hin, um bei sehr vielen Impulsen in der Amplitude deutlich abzunehmen. Die senkrechte Komponente zeigt bei wenigen Impulsen zunächst eine ähnliche Rotverschiebung, die aber bei ca. 30 Impulsen ihr Maximum aufweist. Anschließend verschwindet diese Bande langsam und eine neue entsteht bei Wellenlängen, die kleiner sind als die Originalbande der runden Partikel. Der zugrundeliegende Mechanismus der Teilchenverformung, die diese spektralen Veränderungen zur Folge haben, ist noch nicht verstanden.

Es konnte gezeigt werden, daß durch die Verwendung zirkular polarisierten Lichtes bei der Bestrahlung kein Dichroismus erzeugt wird, sondern nur runde Zentralpartikel mit einem ebenfalls runden Hof auftreten. Diese erzeugen eine isotrope Rotverschiebung der Plasmonenbande.

Neben der Bestrahlung einer Stelle mit Impulsen wurden die Auswirkungen der Bestrahlung größerer Flächen untersucht. Auch hier konnte Dichroismus erzeugt werden. Der Farbeindruck der Proben kann insbesondere bei Verwendung des Nd:YLF-Lasersystems bereits durch geringfügige Variation der Bestrahlungsparameter dramatisch verändert werden.

Der beschriebene Effekt der dichroitischen Bandenverschiebung wurde auch an in Glas eingebetteten Goldpartikeln nachgewiesen. In einer Sol-Gel-Matrix enthaltene Silberpartikel zeigten bislang nur isotrope spektrale Veränderungen. Bei mechanisch vorgeformten Partikeln konnte eine langwellige Verschiebung der parallelen Spektralkomponente durch die Bestrahlung mit in der Wellenlänge angepaßten Laserimpulsen erreicht werden.

Zur Aufklärung des Verformungsprozesses wurden erstmalig irreversible zeitaufgelöste Untersuchungen an silberpartikelhaltigen Gläsern durchgeführt. Anregung und Abfrage wurden mit der gleichen Wellenlänge durchgeführt, die jeweils innerhalb der Plasmonenbande der runden Ausgangsteilchen liegt. Es zeigte sich zunächst ein transientes Ausbleichen, das in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Anregungsintensität ein unterschiedliches Abklingverhalten zeigt. Dabei ergaben sich deutliche Unterschiede im Zeitverhalten zwischen reversibler Anregung und irreversiblen Prozessen:

Die reversible Prozesse sind innerhalb ca. 50 ps relaxiert, wobei die relevanten Zeitkonstanten eine Abhängigkeit von der Anregungsintensität zeigen. Der Anstieg des Ausbleichens läßt sich gut durch Sättigungsphänomene erklären.

Zeigt die Probe nach der Bestrahlung irreversible Veränderungen, taucht in den zeitaufgelösten Messungen mindestens eine weitere Zeitkonstante auf, die im Bereich von mehreren hundert Pikosekunden liegt. Die zugehörigen Prozesse sind nach 1 ns noch nicht vollständig abgeklungen. Da mit dieser Methode das Verschwinden runder Teilchen untersucht wird, kann noch keine Aussage darüber gemacht werden, ob es sich um eine Hofbildung oder um Teilchenverformung handelt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen ersten Überblick über Struktur und Dynamik metallischer Nanopartikel vor, während und nach der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserimpulsen zu geben. Viele zunächst unverständliche Phänomene konnten aufgeklärt werden. Trotzdem erschien es, als erzeugte die Durchführung jedes Experiments zwei neue Fragestellungen, die in der Zukunft beantwortet werden sollen.

Zu den Experimenten, die für die nächsten Monate geplant sind, gehört die fs-Weißlichtspektroskopie, die den gesamten Verformungsprozeß zeitlich und spektral verfolgen kann.

Die Rolle der Glasmatrix bei der Stabilisierung der anisotropen Partikel ist zwar unumstritten, aber noch nicht vollständig verstanden. Experimente, die bei anderen Temperaturen

als bei Raumtemperatur durchgeführt werden, können hier weitere Aufklärung erreichen.

Im wesentlichen wurde für die beschriebenen Experimente kommerzielles Glas als Matrix verwendet. In Zukunft sollte untersucht werden, welchen Einfluß auch andere Matrixmaterialien auf Partikelverformung und die optischen Spektren haben.

Spektrale Verschiebungen werden nicht nur von einem einzelnen Laserimpuls erzeugt, sondern die Spektren der Proben zeigen deutliche Modifikationen auch noch nach einigen tausend eingestrahnten Impulsen, wobei sich die Lage der Banden zum Teil dramatisch ändert. Diese Änderungen müssen ihren Ursprung in der Struktur der Silberpartikel haben. Zur Aufklärung sind hier eine Serie von Elektronenmikroskopaufnahmen nötig.

Neben den erwähnten geplanten Experimenten wird es auch eine Aufgabe für die Zukunft sein, Theorien zu entwickeln sowohl für den Mechanismus und die Dynamik der Partikelverformung, als auch für eine statische Beschreibung der gemessenen optischen Spektren im Rahmen einer Kern–Hülle–Theorie, die wahrscheinlich auf den bekannten Beschreibungen von Mie basieren wird.