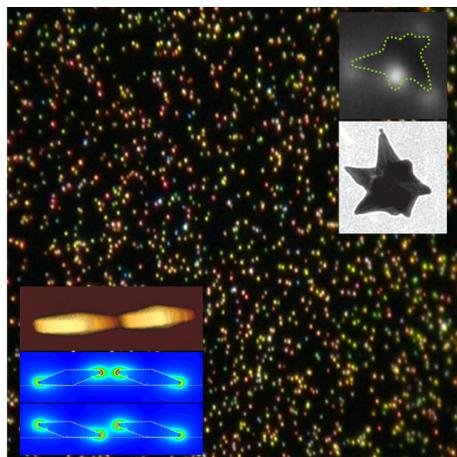


# Optische und mechanische Manipulation plasmonischer Heißpunkte an Goldnanopartikelspitzen



Dissertation  
der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

**Calin-Alexander Hrelescu**

aus  
Timisoara, Rumänien

München,  
den 04. April 2011

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Hartschuh  
Mündliche Prüfung am 15 Juni 2011

---

## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- Hrelescu C., Sau T.K., Rogach A.L., Jäckel F., Laurent G., Douillard L. and Charra F. *Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars* **Nano Letters** 11, 402-407 (2011)
- Hrelescu C. , Sau T.K., Rogach A.L., Jäckel F. and Feldmann J. *Single gold nanostars enhance Raman scattering* **Applied Physics Letters** 94, 153113 (2009)
- Dondapati S.K., Sau T.K., Hrelescu C., Klar T.A., Stefani F.D. and Feldmann J. *Label-free Biosensing Based on Single Gold Nanostars as Plasmonic Transducers* **ACS Nano** 4, 6318-6322 (2010)

## Weitere Veröffentlichungen

- Hrelescu C., Stehr J., Ringler M., Sperling R.A., Parak W.J., Klar T.A. und Feldmann J. *DNA Melting in Gold Nanostove Clusters* **The Journal of Physical Chemistry C** 114, 7401-7411 (2010)
- Stehr J., Hrelescu C., Sperling R.A., Raschke G., Wunderlich M., Nichtl A., Heindl D., Kürzinger K., Parak W.J., Klar T.A.. und Feldmann J. *Gold NanoStoves for Microsecond DNA Melting Analysis* **Nano Letters** 8, 619-623 (2008)
- Faessler V., Hrelescu C., Lutich A.A., Osinkina L., Mayilo S., Jäckel F. und Feldmann J. *Accelerating fluorescence resonance energy transfer with plasmonic nanoresonators* **Chemical Physics Letters** 508, 67-70 (2011)
- Rodríguez-Fernández J., Fedoruk M., Hrelescu C., Lutich A.A. und Feldmann J. *Optical switching with thermoresponsive Au nanorod/pNIPAM nanocomposites* **akzeptiert Nanotechnology**(2010)
- Storcz M.J., Hellmann F., Hrelescu C. und Wilhelm F.K. *Decoherence of a two-qubit system away from perfect symmetry* **Physical Review A** 72, 052314 (2005)

---

## Vorträge und Beiträge auf Konferenzen und Workshops

- Calin Hrelescu, Siji Wu, Weihai Ni, Tapan K. Sau, Ludovic Douillard, Fabrice Charra, Guillaume Laurent, Severin Habisreutinger, Andrey L. Rogach, Frank Jäckel und Jochen Feldmann *Manipulating field enhancement in gaps and at tips* **SPiE Optics + Photonics-NanoScience and Engineering**, San Diego, California, USA, August 2010
- Calin Hrelescu, Tapan K. Sau, Andrey Rogach, Frank Jäckel und Jochen Feldmann *Raman scattering from single gold nanostars* **DPG Frühjahrstagung**, Dresden, Deutschland, März 2009
- Calin Hrelescu, Joachim Stehr, Ralph A. Sperling, Gunnar Raschke, Michael Wunderlich, Alfons Nichtl, Dieter Heindl, Konrad Kürzinger, Wolfgang J. Parak, Thomas A. Klar und Jochen Feldmann *Gold Nano-Stoves for Microsecond DNA Melting Analysis* **DPG Frühjahrstagung**, Berlin, Deutschland, März 2008
- Calin Hrelescu *Field-enhancement between two gold nanoparticles and at the tips of nanostars* **NIM Workshop Nanosystems: from Information Technology to Life Science** München, Deutschland, Oktober 2009
- Calin Hrelescu, Tapan K. Sau, Andrey L. Rogach, Frank Jäckel und Jochen Feldmann *Surface-Enhanced Raman Scattering from Single Gold Nanostars* **NANOMAN - Ten Years in a Nutshell, Summarizing workshop of the SFB 486** San Servolo, Venedig, Italien, September 2009
- Calin Hrelescu, Tapan K. Sau, Andrey L. Rogach, Frank Jäckel und Jochen Feldmann *Surface-Enhanced Raman Scattering from Single Gold Nanostars* **CeNS-NIM-SFB486 Winter School 2009 Nanosystems and Sensors** St. Anton am Arlberg, Österreich, März 2009
- Calin Hrelescu, Joachim Stehr, Ralph A. Sperling, Gunnar Raschke, Michael Wunderlich, Alfons Nichtl, Dieter Heindl, Konrad Kürzinger, Wolfgang J. Parak, Thomas A. Klar und Jochen Feldmann *Optothermal DNA-Melting in Gold Nanoparticles Aggregates* **Elite Netzwerk Bayern CeNS-BIMF Workshop 2007 Macromolecular Systems for Nanoscience - Chemistry, Physics and Engineering Aspects** Kloster Irsee, Deutschland, September 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Goldnanopartikel und ihre plasmonischen Eigenschaften</b>	<b>5</b>
2.1 Partikelplasmon . . . . .	5
2.1.1 Anregung von Partikelplasmonen . . . . .	6
2.1.2 Vernichtung von Plasmonen . . . . .	8
2.2 Drude-Sommerfeld Theorie . . . . .	9
2.3 Optische Eigenschaften einzelner sphärischer Partikel . . . . .	11
2.4 Kopplung der Partikelplasmonen . . . . .	15
2.4.1 Gekoppelte Plasmonmoden . . . . .	15
2.4.2 Nahfeld . . . . .	18
2.4.3 Fernfeld . . . . .	19
2.5 Nichtsphärische Partikel . . . . .	20
2.6 Sternförmige Nanopartikel . . . . .	24
2.7 Methoden zur Lösung des Streuproblems . . . . .	28
2.8 Oberflächenverstärkte Ramanstreuung . . . . .	30
2.8.1 Verstärkungsmechanismen der Ramanstreuung . . . . .	33
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>37</b>
3.1 Dunkelfeldspektroskopie . . . . .	37
3.1.1 Rayleigh-Streuspektroskopie an isolierten Nanopartikeln . . . . .	38
3.1.2 Stokes-Ramanspektroskopie an einzelnen Nanopartikeln . . . . .	40
3.2 Photoemissionselektronenmikroskopie . . . . .	42
3.3 Mechanische Manipulation nichtsphärischer Nanopartikel . . . . .	46
<b>4 Synthese und Charakterisierung kolloidaler Nanopartikel</b>	<b>49</b>

4.1	Synthese nichtspärlicher Nanopartikel . . . . .	49
4.1.1	Methode des keimvermittelten Wachstums . . . . .	50
4.2	Herstellung von Hybridsystemen für oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Selektive Anregung der individuellen plasmonischen Heißpunkte</b>	<b>59</b>
5.1	Lokalisierung der Heißpunkte eines Nanosterns . . . . .	60
5.2	Selektive Anregung einzelner Heißpunkte eines Nanosterns . . . . .	64
5.3	Feldverstärkungsfaktor einer Nanosternspitze . . . . .	69
5.4	Elastische Weißlicht-Streuung einer Nanosternspitze . . . . .	70
5.5	Korrelation der Nah- und Fernfeldeigenschaften eines Nanosterns . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Verstärkung der Ramanstreuung durch einzelne Nanosterne</b>	<b>79</b>
6.1	Ramanstreuung von einzelnen Nanosternen . . . . .	79
6.1.1	Ramanverstärkungsfaktoren einzelner Nanosterne . . . . .	86
6.1.2	Elektromagnetische Verstärkung einzelner Nanosterne . . . . .	88
6.1.3	Stabilität der Ramanspektren . . . . .	91
6.2	Ramanstreuung am Nanostern-Ensemble . . . . .	93
<b>7</b>	<b>Mechanische Positionierung der plasmonischen Heißpunkte</b>	<b>97</b>
7.1	Neue Anwendungsoptionen, ermöglicht durch die freizugänglichen Heißpunkte an Nanopartikelspitzen . . . . .	97
7.2	Mechanische Manipulation einzelner Bipyramiden . . . . .	100
7.3	Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Danksagungen</b>	<b>149</b>

## Kurzfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden auf alternativen Nanopartikelmorphologien basierende Hybridsysteme hinsichtlich ihrer optische Eigenschaften untersucht, um die bekannten Limitierungen und Unzulänglichkeiten der etablierten Nanopartikelsysteme und -formen, wie stäbchenförmige oder sphärische Nanopartikel, weitgehend zu beseitigen.

Es werden sternförmige Goldnanopartikel und ihre besonderen plasmonischen Eigenschaften vorgestellt. Mit Methoden der Dunkelfeldspektroskopie, der Photoelektronenemissionsmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) werden die Nah- und Fernfeldeigenschaften einzelner Nanosterne mit ihrer Morphologie korreliert. So konnte der erstmalige experimentelle Nachweis der Lokalisierung von optisch angeregten Heißpunkten an den Spitzen der einzelnen Nanosterne geliefert werden. Durch geeignete Wahl der Polarisierung und Wellenlänge werden Heißpunkte an mehreren oder ausschließlich an einzelnen Spitzen eines Nanosterns selektiv angeregt und die detektierten Plasmonresonanzen nur aufgrund experimenteller Daten einzelnen Nanosternspitzen zugeordnet. Desweiteren werden Feldverstärkungsfaktoren im Bereich von 58-79 an den Nanosternspitzen zum ersten Mal direkt quantitativ bestimmt.

Die hohen und für Moleküle leicht zugänglichen Heißpunkte an den Spitzen der Nanosterne werden verwendet, um die hervorragende Verstärkung der Ramanstreuung auf der Ebene einzelner Nanosterne zu demonstrieren. Die Ramanverstärkungsfaktoren von  $10^7$  für die untersuchten Nanosterne ohne Ausnutzung plasmonischer Kopplungseffekte, zeichnen die Nanosterne als wichtige Kandidaten für die Verwendung in komplexen dynamischen Umgebungen aus.

Eine weitere Möglichkeit der Ausnutzung der an Spitzen lokalisierten Heißpunkte bieten Nanobipyramiden. Durch Manipulation mit einem Rasterkraftmikroskop lässt sich eine Positionierung der Heißpunkte bis zu 1 nm oberhalb der Oberfläche und an beliebigen Stellen auf einem Probensubstrat erreichen. Nanoresonatoren aus zwei Nanobipyramiden können in drei verschiedenen Adsorptionskonfigurationen hinsichtlich der zueinander weisenden Spitzen der zwei Nanopartikel mechanisch hergestellt werden. Durch die mechanische Änderung der Konfiguration des Nanoresonators kann die Position des im Partikelzwischenraum entstehenden Heißpunktes in der Höhe bewegt werden ohne wesentliche Änderung der spektralen Lage der gekoppelten Plasmonresonanz.

---

# 1 Einleitung

In den vergangenen Jahren ist die direkte Beobachtung einzelner Moleküle oder komplizierter molekularer Systeme in komplexen Umgebungen, wie beispielsweise lebenden Zellen [1–5], in den Vordergrund zahlreicher Forschungsaktivitäten getreten [6–15]. Da ein detailliertes Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse auf molekularer Ebene [6, 8–15] notwendig ist, um tiefere Einblicke in die in der Natur vorkommenden Phänomene zu erhalten, entwickelte sich eine interdisziplinäre Verflechtung zahlreicher wissenschaftlicher Bereiche, insbesondere von Physik, Biologie, Chemie und Medizin. In allen diesen Bereichen stellen sensitive optische Nachweis- und Abbildungsmethoden ein unentbehrliches Hilfsmittel dar. Jedoch ist eine direkte optische Detektion auf molekularer Ebene in den meisten Fällen schwierig, da die räumliche Auflösung im sichtbaren Wellenlängenbereich beugungsbegrenzt ist. Eine elegante Möglichkeit einer gezielten Untersuchung und Manipulation von Materie auf der Nanometerskala liefern Edelmetallnanopartikel.

Obwohl Goldnanopartikel aufgrund ihrer optischen Eigenschaften schon in der Antike genutzt wurden und ihre systematische Untersuchung in die Zeit bis zu Faraday [16] zurückreicht, wurde ihr Potential für biologische Anwendungen erst in den letzten Jahrzehnten erkannt [17, 18]. Neben ihrer geringen Größe, ihrer Affinität für biologisch relevante Moleküle [19–22] und ihrer geringen Cytotoxizität [22–25] zeichnen sich Goldnanopartikel durch ihre optischen Eigenschaften aus [26–29]. So ist es nicht verwunderlich, dass Nanopartikel immer größeren Einsatz in für das Alltagsleben relevanten Bereichen finden. Goldnanopartikel sind von wesentlichem Nutzen für optische Anwendungen, beispielsweise in einer Vielzahl von Biosensorik-Anwendungen [15, 18, 21, 22, 30–32] oder in Solarzellen [33, 34]. Desweiteren hat das optothermische Heizen mittels Goldnanopartikeln deren Anwendung in mehreren neuen Bereichen ermöglicht, in der Krebstherapie [35, 36], in der Mikrosekunden-DNA-Analyse [37, 38] oder zur Manipulation von Phospholipidmembranen [39].

In der Nähe der Nanopartikel ändert sich jegliche Art von Licht-Materie-Wechselwirkung [40–49], zum einen durch Nanoresonatoreigenschaften [44, 47] aber vor al-

---

lem durch stark lokalisierte und signifikant erhöhte elektromagnetische Felder [50, 51], auch plasmonische Heißpunkte genannt. Die aufgrund plasmonischer Kopplungseffekte entstehenden Heißpunkte in den Lücken zwischen aggregierten Nanopartikeln wurden verwendet, um auf der Nanometerskala die Fluoreszenz zu erhöhen [40], auszulöschen [42, 43] oder sogar zu verformen [47]. Eine der wichtigsten Anwendungen dieser lokalisierten plasmonischen Heißpunkte findet sich in der oberflächenverstärkten Ramanstreuung wieder [8, 46, 49, 52–58].

Von dem Zeitpunkt der ersten Beobachtung eines oberflächenverstärkten Raman-signals durch Fleischmann und Mitarbeiter [59] an ist dieses Phänomen von großem wissenschaftlichem Interesse geworden. Mit den ersten Berichten von oberflächenverstärkten Ramanstreuungssignalen von auf Nanopartikeln adsorbierten *einzelnen* Molekülen rückte in den letzten zehn Jahren die Ramanstreuung wieder in das Zentrum des Interesses. Seither intensivierten sich die Untersuchungen von auf metallischen Nanopartikeln basierender Nanosonden als mögliche Alternative zu organischen Fluorophoren. Die sehr schmalen Linienbreiten und die Spezifität für die chemische Struktur zeichnet die oberflächenverstärkte Ramanstreuung als ideale Methode für die Entwicklung von Abbildungsanwendungen [60, 61] und extrem empfindlichen Sensoren [62, 63] mit hoher molekularer Nachweispräzision [8, 56, 62] ohne die bekannten Limitierungen durch das Blinken und Ausbleichen der organischen Farbstoffmoleküle aus [64]. Diese Eigenschaften machen die oberflächenverstärkte Ramanstreuung besonders attraktiv für den Einsatz in komplexen biologischen Systemen [65].

Bisher erfolgt die Detektion der Ramansignale von wenigen oder einzelnen Molekülen, hauptsächlich anhand zweier unterschiedlicher Ansätze, entweder durch die Ausnutzung der plasmonischen Heißpunkte [50, 51] in den Lücken zwischen aggregierten Nanopartikeln [46, 66] oder durch eine resonante Anregung der auf Nanopartikeln adsorbierten Analytmoleküle [56]. Im ersten Fall sind die Heißpunkte für Moleküle schwer zugänglich, die Moleküle müssen schon zuvor in dem Zwischenraum adsorbiert werden [46, 66]. Der zweite Ansatz ist weniger flexibel hinsichtlich der Wahl der Anregungswellenlänge. Aus Untersuchungen rauer Oberflächen ist bekannt, dass Heißpunkte auch in Regionen mit sehr kleinen Krümmungsradien, wie Spitzen oder Kanten, auftreten können [67, 68].

Der Fokus dieser Arbeit wurde auf sternförmige Nanopartikel [49, 55, 64, 69–73] gelegt, ganz nach der wörtlichen Übersetzung des dieser Arbeit vorangestellten Leitsatzes *per aspera ad astra*, durch das Raue zu den Sternen.

Die Nanosterne weisen sowohl mehrere Plasmonresonanzen [49, 55, 69–71, 74], als auch wie wir zeigen werden, für die ramanaktiven Moleküle frei zugängliche und stark

erhöhte Heißpunkte auf. So wird hier erstmalig der experimentelle Realraumnachweis für die Lokalisierung der optisch angeregten Heißpunkte an den Spitzen und ihre selektive Adressierung durch geeignete Wahl der Wellenlänge und Polarisationsrichtung des Anregungslichtes erbracht. Darüber hinaus wird eine Verstärkung der Ramansignale um Faktoren von  $10^7$  auf der Ebene einzelner Nanosterne beobachtet ohne Ausnutzung von plasmonischen Kopplungseffekten oder resonanter elektronischer Anregung des Analyten. Die Art und Weise, in welcher die einzelnen individuellen Sterne die Ramanstreuung verstärken, wird hier zum ersten Mal experimentell untersucht, im Gegensatz zu früheren, nur theoretischen Voraussagen [70, 71] oder Berichten über Ensemble-Experimente [55, 72] an Nanosternen.

Das hierauf folgende Grundkapitel befasst sich mit der Beschreibung der optischen Eigenschaften der Goldnanopartikel. Zunächst werden für sphärische Partikel die Konzepte der Partikelplasmonen sowie ihre Erzeugung und Vernichtung erklärt. Aufbauend auf das Nah- und Fernfeldverhalten der sphärischen Partikel werden plasmonische Kopplungseffekte und die optischen Eigenschaften zunehmend komplexer werdender Nanopartikelgeometrien wie Ellipsoide, Bipyramiden bis hin zu Sternförmigen eingeführt. Die für das quantitative Verständnis der im Kapitel 6 dieser Arbeit diskutierten experimentellen Befunde notwendigen Phänomene und theoretischen Beschreibungsmodelle der elektromagnetischen Feldverstärkung und der oberflächenverstärkten Ramanstreuung werden anschließend erläutert.

Im Methodenkapitel werden zunächst die experimentellen Aspekte und eingesetzte Techniken für Einzelpartikeluntersuchungen behandelt. Als erstes wird die in unserer Gruppe entwickelte und etablierte Dunkelfeldmethode für korrelierte Rayleigh- und Ramanspektroskopie an dem gleichen Nanopartikel vorgestellt. Nachfolgend wird die Methode der Photoemissionselektronenmikroskopie ausführlich beschrieben. Diese Technik erlaubt neue Optionen für Einzelpartikelstudien. So kann die spektrale und die Polarisationsabhängigkeit der optisch angeregten lokalisierten Heißpunkte der Nanopartikel zusammen mit der räumlichen Abbildung der auftretenden Feldüberhöhungen gemessen werden. Der letzte Teil des Kapitels ist der mechanischen Manipulation von Nanopartikeln mittels einer Rasterkraftmikroskopspitze gewidmet.

Im Kapitel 4 wird auf die Herstellungsmethoden der untersuchten stern- und bipyramidenförmigen Nanopartikel und auf ihre Funktionalisierung mit Raman-Analytmolekülen eingegangen.

Mittels einer Kombination der in Kapitel 3 vorgestellten Messmethoden wird im ersten Ergebniskapitel der erstmalige experimentelle Nachweis für die Lokalisierung der

---

Heißpunkte an den Spitzen eines Nanosterns und eine selektive Anregung einzelner Spitzen gezeigt. Durch die Korrelation der erhaltenen Nah- und Fernfelddaten wird eine detaillierte Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Nanosterns erbracht. So wird die Stärke der Heißpunkte an den Spitzen bestimmt und darüber hinaus die beobachteten Plasmonresonanzen einzelnen Spitzen zugeordnet.

Im Kapitel 6 zeigen wir, wie eingangs erläutert, die bisher nicht realisierte Detektion der Ramansignale aus individuellen einzelnen Nanosternen ohne Ausnutzung plasmonischer Kopplungseffekte. Die Ramanverstärkungsfaktoren für verschiedene Nanosternformen werden bestimmt und daraus die Stärke der Heißpunkte abgeleitet. Desweiteren wird die zeitliche Stabilität der Ramansignale diskutiert. Für ein besseres Verständnis der im Experiment beobachteten Phänomene werden thermodynamische und elektrodynamische Simulationen durchgeführt und mit den experimentellen Befunden verglichen. Im Anschluss werden dünne Filme aus dichtgepackten Nanosternen als Alternative zu rauen Oberflächen untersucht.

Zusätzliche Strategien zur weiteren Ausnutzung der an Spitzen lokalisierten Heißpunkte werden im Kapitel 7 vorgestellt. Während sich einige dieser Strategien noch im Fokus weiterführender Untersuchungen befinden, wurden viele der vorgestellten Ideen experimentell realisiert. So wird gezeigt, dass sich durch die Verwendung von als Bipyramiden geformten Nanopartikeln eine Positionierung der Heißpunkte bis zu 1 nm oberhalb der Oberfläche und an beliebigen Stellen auf einem Probensubstrat erreichen lässt. Zu diesem Zweck wurden zum ersten Mal Nanopartikel mit einer von Kugel- oder Stäbchenform abweichenden Geometrie durch Manipulation mit einem Rasterkraftmikroskop gezielt bewegt. So wurden neue Manipulationsvorgehensweisen entwickelt und diese für die mechanische Herstellung von Nanoresonatoren aus zwei Nanobipyramiden ausgenutzt. Die Adsorptionsgeometrien der Bipyramiden erlauben drei verschiedene Konfigurationen der Nanoresonatoren hinsichtlich der zueinander weisenden Spitzen der zwei Nanopartikel. Ich untersuchte den Einfluss der Änderungen zwischen den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators auf die plasmonische Kopplung zwischen den Nanopartikeln. Diese Methode ermöglicht es, durch die mechanische Änderung der Konfiguration, die Position des im Partikelzwischenraum entstehenden Heißpunktes in der Höhe zu bewegen.

# 2 Goldnanopartikel und ihre plasmonischen Eigenschaften

## 2.1 Partikelplasmon

Eine Besonderheit von Edelmetallen ist unter anderem die hohe Reflektivität und damit ihr besonderer Glanz. Im Unterschied zu ihrem Festkörpermateriale interagieren Edelmetallnanopartikel auf unterschiedliche Weise mit sichtbarem Licht [26, 75, 76]. Ihre optischen Eigenschaften wurden schon in der Antike erkannt und eingesetzt. Mit Edelmetallsalzen behandelte Gläser<sup>1</sup> zeigen unterschiedliche intensive Farben, je nachdem, ob man das transmittierte oder das gestreute Licht betrachtet. Wesentlich später wurde dieser Effekt den in den Gläsern eingebetteten Nanopartikeln zugeschrieben [77]. Wässrige Lösungen aus Edelmetallnanopartikeln weisen ähnliches Verhalten auf [78].



**Abbildung 2.1** | Eine wässrige Lösung sphärischer Goldnanopartikel mit 60 nm Durchmesser wird von hinten (a: Transmission) oder von der Seite (b: Streuung) mit weißem Licht angestrahlt. Die zwei unterschiedlichen Farben der Lösung entstehen, da nur bestimmte Wellenlängen gestreut bzw. transmittiert werden.

---

<sup>1</sup>Als prominenter Vertreter für die antiken Gläser wäre der Lycurgus-Becher aus der Römerzeit, ausgestellt im Britischen Museum in London, zu nennen. Auch die Farbgebung der gotischen Kirchengläser beruht auf Nanopartikeln bzw. Goldsalzen.

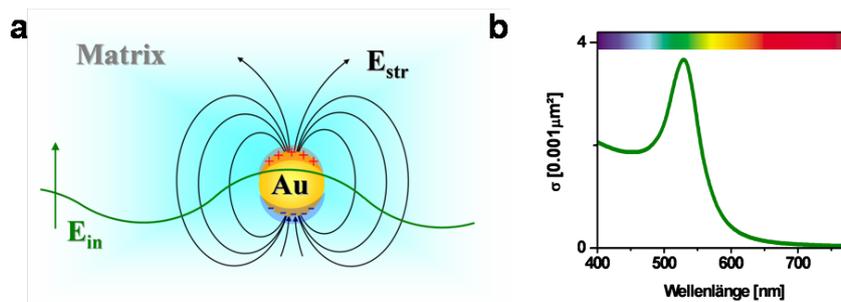
## 2.1. Partikelplasmon

---

Abbildung 2.1 zeigt eine solche wässrige Lösung, die sphärische Goldnanopartikel enthält. Wird sie mit weißem Licht beleuchtet und in Transmission betrachtet, erscheint sie rot (Abbildung 2.1a). Allerdings, wie in Abbildung 2.1b zu erkennen, wird bei seitlicher Betrachtung grün-gelbes Licht gestreut. Die zugrunde liegenden physikalischen Effekte beruhen auf den Partikelplasmonen [27, 28], kollektiven Oszillationen der Leitungsbandelektronen der Edelmetallnanopartikel. Diese Oszillationen hängen von der Metallsorte und der Größe der Nanopartikel ab. Faraday [16] und Mie [79] trugen als Erste zu dem Verständnis dieser Phänomene bei. Seitdem, vor allem in den letzten Dekaden, wird das Verständnis der optischen Eigenschaften der Nanopartikel durch zahlreiche Beiträge ständig erweitert. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen erläutert. Für weitaus ausführlichere Beschreibungen sei an dieser Stelle auf die Bücher von Kreibitz und Vollmer [28] sowie Bohren und Huffmann [27] oder die Übersichtsartikel von Mulvaney [80], Link [81, 82], Jain [83] und El-Sayed [18] verwiesen.

### 2.1.1 Anregung von Partikelplasmonen

Bevor in den nächsten Abschnitten die plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel detaillierter beschrieben und erklärt werden, wird zunächst anhand eines einfachen Modells das Konzept des Partikelplasmons am Beispiel eines sphärischen Nanopartikels qualitativ eingeführt. Nanopartikel weisen bereits eine metallische Bandstruktur mit frei



**Abbildung 2.2** | Partikelplasmon: (a) Schematische Darstellung für die Entstehung von Partikelplasmonen: Die Leitungsbandelektronen des Metalls werden durch eine einfallende elektromagnetische Welle zu einer kollektiven Schwingung angeregt, welche das Nanopartikel vollständig durchdringt (nach [84]). (b) Berechnetes Extinktionsspektrum eines sphärischen Goldnanopartikels (40 nm Durchmesser) in wässriger Umgebung. Das Intensitätsmaximum des Spektrums, welches mit der Plasmonresonanz assoziiert wird, liegt im grünen Spektralbereich.

beweglichen Leitungselektronen auf, denn je nach Größe bestehen sie aus 30000 bis hundert Millionen Metallatomen [28]. Ihre Abmessungen liegen typischerweise zwischen 5 und 200 nm, in derselben Größenordnung wie die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle im sichtbaren Spektralbereich [85]. Das Nanopartikel wird vollständig von der elektromagnetischen Welle durchdrungen, wie in Abbildung 2.2a skizziert. Sind die Abmessungen des Nanopartikels deutlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, findet im Partikel nahezu keine Phasenänderung der Lichtwelle statt. Die Leitungsbandelektronen werden kollektiv und in Phase gegenüber den positiv geladenen Atomrümpfen ausgelenkt. Die entstehenden Polarisationsladungen an der Partikeloberfläche bewirken aufgrund der Coulombanziehung eine Rückstellkraft. Die Leitungsbandelektronen oszillieren mit der Frequenz der anregenden elektromagnetischen Welle. Das gesamte Nanopartikel kann klassisch als getriebener harmonischer Oszillator mit Dämpfung beschrieben werden [27, 28]. Dieser kollektiven Elektronenoszillation wird ein Quasiteilchen zugeordnet, das Partikelplasmon<sup>2</sup> [27, 28]. Durch die ständige Beschleunigung der Leitungsbandelektronen aus ihrer Gleichgewichtslage wird permanent Energie in Form einer elektromagnetischen Welle abgestrahlt, in vollkommener Analogie zu einem Hertzschen Dipol. Im Fernfeld des Partikels kann diese als Streulicht gemessen werden. Wie jedes harmonisch oszillierende System weist das, durch das sichtbare Licht angeregte Nanopartikel, eine bei der Eigenfrequenz des Systems auftretende Resonanz auf. Die Intensität des im Fernfeld beobachteten Streulichts hängt von der Resonanzfrequenz ab. Für den Fall, dass die Frequenz des einfallenden Feldes in Resonanz zu der kollektiven Elektronenoszillation ist, reichen kleine Feldamplituden aus, um sehr große Schwingungsamplituden der Elektronen zu verursachen. Bei Nanopartikeln aus Gold oder Silber liegt die Resonanzfrequenz im sichtbaren Spektralbereich, sodass die Extinktions- und Streuspektren der Nanopartikel durch die Plasmonresonanzen dominiert werden. Die spektralen Lagen und Breiten der auftretenden Resonanzmaxima sind sowohl von den intrinsischen Eigenschaften der Nanopartikel, wie z.B. Material, Form und Größe, als auch von der Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums abhängig. Plasmonen können nicht nur optisch sondern auch durch Elektronen angeregt werden [86–91]. Auf diese Weise können auch optisch nicht anregbare Plasmonmoden detektiert werden [90, 92].

---

<sup>2</sup>Streng genommen sollten diese Quasiteilchen als lokalisierte Oberflächenplasmon-Polaritonen bezeichnet werden, jedoch hat sich zugunsten der besseren Lesbarkeit der Begriff Partikelplasmon etabliert.

### 2.1.2 Vernichtung von Plasmonen

Die in den letzten Abschnitten skizzierte kollektive Oszillation der Leitungsbandelektronen wird auf verschiedenste Weise stark gedämpft. Die Amplitude dieser Kollektivschwingung kann analog zur Gitterschwingung durch die Anzahl der bereits eingeführten bosonischen Quasiteilchen, der Partikelplasmonen, ausgedrückt werden. Das Zerfallen eines Plasmons verringert somit die Amplitude der Schwingung, sodass die Vernichtung eines Plasmons mit einem Dämpfungsmechanismus assoziiert wird.

Das Partikelplasmon kann über Abstrahlungsprozesse, auch als Strahlungsdämpfung bezeichnet, vernichtet werden [93–99]. Der Zerfall eines Plasmons unter Aussendung eines Photons kann im klassischen Bild mit dem erhöhten Streuquerschnitt der Nanopartikel gleichgesetzt werden, welcher von wesentlichem Nutzen für optische oder Abbildungsanwendungen ist, wie beispielsweise zur Verbesserung des Lichteinfangens in Solarzellen [33, 34, 100] oder auch für Verfolgung von biologischen Komponenten in komplexen Medien, wie Zellen und Zellmembranen [101]. Neben dem strahlenden Zerfall des Partikelplasmons existieren weitere, nichtstrahlende Zerfallmechanismen. Grundsätzlich kann man bei den auftretenden nichtstrahlenden Mechanismen zwei Fälle unterscheiden: erstens reine Dephasierungsprozesse, zweitens Energiedissipationsprozesse [102, 103]. Eine Abnahme der Amplitude der Kollektivschwingung findet statt, falls für einen Teil der oszillierenden Elektronen eine Dephasierung durch Stöße zwischen den Elektronen untereinander, sowie Stöße an Phononen, Gitterfehlstellen [28] und für kleine Partikel an der Partikeloberfläche [28, 104] erfolgt. Des Weiteren kann die Energie eines Plasmons auch durch Kopplung an das Elektron-Loch-Paar-Kontinuum abgegeben werden. Hierbei wird zwischen Elektronanregungen innerhalb des  $sp$ -Bandes (Intrabandanregungen) und Anregungen der Elektronen aus den energetisch tiefer gelegenen  $d$ -Bändern (Interbandanregungen) in das Leitungsband unterschieden. Letztere wird auch als Landaudämpfung bezeichnet. Die Anzahl der Elektron-Loch-Paar-Anregungen wird durch den energetischen Überlapp zwischen Interbandkontinuum und Partikelplasmon bestimmt. Durch den Zerfall von Plasmonen wird ein Bruchteil der Elektronen über die Fermikante angeregt. Diese Elektronen befinden sich nicht mehr im thermischen Gleichgewicht, sodass das heiße Elektronengas durch elastische Elektron-Elektron- und inelastische Elektron-Phonon-Streuprozesse relaxiert [102, 103, 105]. Das Kristallgitter wird aufgeheizt, da die weitere Thermalisierung des heißen Elektronengases unter Aussendung eines Phonons erfolgt [102, 103, 105–109]. Die durch die nichtstrahlende Prozesse abgegebene Plasmonenergie wird effizient in Wärme umgewandelt. Der ex-

trem effiziente optothermische Konvertierungsprozess wird z.B. in der Krebstherapie [35, 36, 110], Mikrosekunden DNA-Analyse [38], zur Manipulation von Phospholipid-[39] und Zellmembranen [111] oder zur Abbildung einzelner Nanopartikel [112–114] eingesetzt.

## 2.2 Drude-Sommerfeld Theorie

Die im vorherigen Abschnitt qualitativ erklärten plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel werden im Folgenden genauer beschrieben. Die optischen Eigenschaften von Metallen werden hauptsächlich durch die quasifreien Leitungsbandelektronen des Metalls determiniert. Angetrieben durch eine elektromagnetische Welle können diese Elektronen sich im Volumenmetall fast frei bewegen und eine kohärente Schwingung ausführen, die bereits beschriebene Plasmonenoszillation [28, 85]. Es gibt kein natürlich vorkommendes Material, dessen magnetische Permeabilität im optischen Frequenzbereich nicht gleich eins ist<sup>3</sup>. Demzufolge kann die Wechselwirkung zwischen Metallen und einer elektromagnetischen Welle vollständig durch eine frequenzabhängige komplexe dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Der Realteil  $\epsilon'(\omega)$  ist ein Maß dafür, inwieweit das Metall durch das externe Feld polarisiert wird. Der Imaginärteil  $\epsilon''(\omega)$  beschreibt die mit der Bewegung der Elektronen im Metall verbundenen Energieverluste; alle intrinsischen Dämpfungsmechanismen tragen dementsprechend hierzu bei.

Das Verhalten des quasifreien Elektronengases unter dem Einfluss einer elektromagnetischen Welle kann klassisch als harmonischer Oszillator approximiert werden. Gemäß dem Drude-Sommerfeld-Modell [28, 85] wird zunächst die Bewegungsgleichung eines Elektrons der Masse  $m_e$  und Ladung  $e$  im externen antreibenden Feld  $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$  betrachtet:

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.2)$$

Es wird die stärkste mögliche Kopplung angenommen, sodass die Bewegung der Elektronen kohärent und in Phase zueinander stattfinden soll.

Die Dämpfungskonstante  $\Gamma = \frac{v_F}{l}$  ist eine phänomenologische Größe, die die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  und die mittlere freie Weglänge der Elektronen  $l$  berücksichtigt

---

<sup>3</sup>Künstlich hergestellte Edelmetallnanostrukturen können Metamaterialeigenschaften aufweisen, sodass die Permeabilität im sichtbaren Frequenzbereich ungleich eins ist [115–117].

## 2.2. Drude-Sommerfeld Theorie

---

[28, 85]. Das Ergebnis dieser Gleichung entspricht einem pro Elektron induzierten Dipolmoment  $\vec{p} = e\vec{r}_0$  mit der Auslenkung  $\vec{r}_0$  des Elektrons aus seiner Ruheposition. Dieses Dipolmoment multipliziert mit der Anzahl der Leitungselektronen  $n_e$  pro Einheitsvolumen beschreibt die makroskopische Antwort des Systems als gesamte Polarisation  $\vec{P} = n_e \cdot \vec{p}$ . Mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$  ergibt sich  $\vec{P} = n_e \alpha \cdot \vec{E}_0$  für ein isotropes Material<sup>4</sup>. Im optischen Bereich wird die dielektrische Funktion von Edelmetallen durch die elektrische Suszeptibilität  $\epsilon = 1 + \chi_D$  ausgedrückt. Die Verwendung der Beziehung zwischen der dielektrischen Funktion und der Polarisierbarkeit für das quasi-freie Elektronengas  $\epsilon - 1 = \frac{n_e \alpha}{\epsilon_0} = \chi_D$  liefert

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.3)$$

Mit der Elektronendichte  $n_e$ , der Elementarladung  $e$  und der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  ergibt sich die Drude-Plasmafrequenz  $\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_*}}$ . Darin wird durch die Einführung einer effektiven Masse  $m_*$  anstatt der Elektronenmasse  $m_e$  der Einfluss der Kopplung zwischen Elektronen und Gitteratomen berücksichtigt. Für Gold üben die d-Band-Elektronen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die dielektrische Funktion aus, da eine Anregung der d-Band-Elektronen in das sp-Leitungsband energetisch ab 1,8 eV möglich ist. Zusammenfassend lässt sich die Dielektrizitätsfunktion von einem Nanopartikel als

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \chi_D(\omega) + i\chi_B''(\omega) \quad (2.4)$$

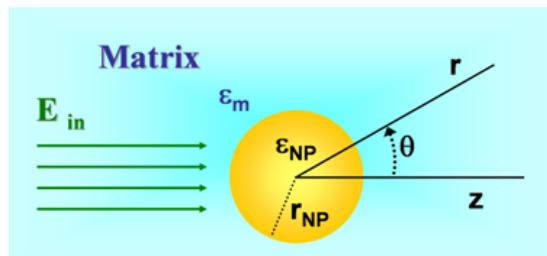
mit dem üblicherweise verwendeten Hintergrundbeitrag  $\epsilon_\infty = 1 + \chi_B'$  schreiben. Der Beitrag  $\chi_B''(\omega)$  der gebundenen Elektronen in energetisch tieferen Bändern des Metalls kann nach verschiedenen Theorien modelliert werden. Eine einfache Approximation ist die Erweiterung der Bewegungsgleichung um eine lineare Rückstellkraft und die Berücksichtigung der effektiven Masse der gebundenen Elektronen sowie der Strahlungsdämpfung [27, 28, 85]. Weitaus exakter sind komplexere quantenmechanische Modellrechnungen. Anstelle dieser Modellrechnungen werden in der Praxis aber die experimentell bestimmten Werte von Johnson und Christy [118] verwendet.

---

<sup>4</sup> $\vec{P} \parallel \vec{E}$

## 2.3 Optische Eigenschaften einzelner sphärischer Partikel

Die plasmonischen Eigenschaften eines oder mehrerer Nanopartikel und die jeweilige Wechselwirkung mit der unmittelbaren Umgebung können nur mit möglichst genauer Kenntnis der elektromagnetischen Feldverteilungen innerhalb sowie ausserhalb des Nanopartikels verstanden werden. Sind die Feldverteilungen bekannt, können daraus mit der gleichen Genauigkeit die Streu- und Absorptionsquerschnitte des Nanopartikels bestimmt werden. Obwohl sich im Falle sphärischer Nanopartikel mit der Mie-Theorie [79] die Felder innerhalb und ausserhalb der Nanopartikel analytisch exakt berechnen lassen, wird in den folgenden Absätzen die quasistatische Näherung vorgestellt [27, 119]. In dieser Näherung können die plasmonischen Eigenschaften auf eine sehr anschauliche Art und Weise dargestellt werden, so dass die Konzepte leicht auf komplexe Nanopartikelformen übertragen werden können, für die keine analytischen Modelle angewendet werden können.



**Abbildung 2.3** | Sphärisches Goldnanopartikel im homogenen statischen elektrischen Feld.

Als Ausgangsvoraussetzungen dieser Näherung werden eine räumlich konstante Phase und Amplitude des elektrischen Feldes durch das ganze Nanopartikel hindurch angenommen, was eine direkte Folgerung aus der beträchtlich kleineren Abmessungen des Partikels im Vergleich zu den Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich ist [27, 119]. Als einfachstes mögliches Modell kann das in Abbildung 2.3 skizzierte System betrachtet werden. Ein homogenes, isotropes, sphärisches Nanopartikel, mit Radius  $r_{np}$ , eingebettet in ein Medium ( $\epsilon_m$ ), wird durch ein konstantes statisches elektrisches Feld  $\vec{E}_{in} = E_0 \cdot \hat{e}_z$  durchdrungen. Die skalaren Potentialen  $\Phi_1(r)$  und  $\Phi_2(r)$  innerhalb bzw. ausserhalb des Nanopartikels werden aus den Lösungen der Laplace-Gleichungen  $\nabla^2 \Phi_i = 0$  in sphärischen Koordinaten bestimmt. Unter Beachtung der entsprechenden

### 2.3. Optische Eigenschaften einzelner sphärischer Partikel

---

von-Neumann- und Dirichlet-Randbedingungen an der Nanopartikeloberfläche:

$$\Phi_1(r_{np}) = \Phi_2(r_{np}) \quad , \quad \epsilon_{np} \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} = \epsilon_m \frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \quad (2.5)$$

und der zusätzlichen Forderung, dass in sehr großer Entfernung des Nanopartikels das elektrische Feld nicht von dem Partikel beeinflusst wird, sind die Potentiale innerhalb und außerhalb des Nanopartikels:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= -E_0 \cdot \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_{np} + 2\epsilon_m} \cdot r \cdot \cos(\theta) \\ \Phi_2 &= -E_0 \cdot r \cdot \cos(\theta) + E_0 \cdot r_{np}^3 \cdot \frac{\epsilon_{np} - \epsilon_m}{\epsilon_{np} + 2\epsilon_m} \cdot \frac{\cos(\theta)}{r^2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Damit lassen sich die Felder innerhalb und außerhalb des Partikels über  $\vec{E}_i = -\nabla\Phi_i$  bestimmen:

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= E_0 \cdot \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_{np} + 2\epsilon_m} (\cos(\theta)\hat{e}_r - \sin(\theta)\hat{e}_\theta) \\ \vec{E}_2 &= E_0(\cos(\theta)\hat{e}_r - \sin(\theta)\hat{e}_\theta) + E_0 \cdot \frac{r_{np}^3}{r^2} \cdot \frac{\epsilon_{np} - \epsilon_m}{\epsilon_{np} + 2\epsilon_m} (2\cos(\theta)\hat{e}_r + \sin(\theta)\hat{e}_\theta) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Das Potential eines idealen Dipols lässt sich als

$$\Phi_{dip} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\epsilon_m r^3} = \frac{p \cos(\theta)}{4\epsilon_m r^2} \quad (2.8)$$

schreiben [119]. Damit ist das Feld außerhalb des Partikels nichts anderes als eine Superposition des angelegten Feldes und eines induzierten idealen Dipols, mit dem Dipolmoment  $\vec{p} = \epsilon_m \alpha \vec{E}_0$  proportional zu dem angelegten elektrischen Feld und der Polarisierbarkeit

$$\alpha = 4\pi r_{np}^3 \frac{\epsilon_{np} - \epsilon_m}{\epsilon_{np} + 2\epsilon_m} \quad (2.9)$$

Bisher wurde das Modell auf ein statisches anregendes Feld eingeschränkt. Eine Beziehung zwischen der Polarisierbarkeit des Nanopartikels und dem Extinktions- und Streuwirkungsquerschnitt erhält man in der sogenannten quasistatischen Approximation [27, 28]. Das Modell wird auf einfallende ebene Wellen und um die von dem Dipol abgestrahlten Felder erweitert. Dadurch können die Wirkungsquerschnitte aus der Polarisierbarkeit  $\alpha$  und der Betrag des Wellenvektors  $k$  im umgebenden Medium bestimmt

werden:

$$\begin{aligned}\sigma_{ext} &= kIm(\alpha) \\ \sigma_{str} &= \frac{8}{3} \cdot \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2\end{aligned}\tag{2.10}$$

Das gleiche Ergebnis für die Querschnitte liefert die exakte analytische Berechnung nach der Mie-Theorie [79], wenn nur die erste Ordnung der Reihenentwicklung der Felder, die Dipolordnung, betrachtet wird [28]. Trotz der einfachen Modellierung des Verhaltens eines Nanopartikels unter Anregung mit einer elektromagnetischen Welle, können sehr viele der grundlegenden optischen Eigenschaften des Partikels anhand des aufgestellten Modells qualitativ verdeutlicht werden. Die Gleichung (2.9) liefert direkt die Bedingung für die Plasmonresonanz eines Nanopartikels im quasistatischen Fall:

$$|\epsilon_{np} + 2\epsilon_m| = \min \Leftrightarrow [\epsilon'_{np}(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon''_{np}(\omega)]^2 = \min\tag{2.11}$$

Eine Resonanz kann nur für Materialien auftreten, die einen negativen Realteil  $\epsilon'_{np}(\omega)$  in der dielektrischen Funktion aufweisen, was für Gold der Fall ist. Zusätzlich ändert sich der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Gold nur wenig über große Spektralbereiche. Deshalb kann *a priori* als Resonanzbedingung  $\epsilon'_{np}(\omega) = -2\epsilon_m$  betrachtet werden. Eine gute Abschätzung der Resonanzfrequenz<sup>5</sup> ergibt sich mit der Darstellung der dielektrischen Funktion aus Gleichung (2.4)<sup>6</sup>

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty + 2\epsilon_m}}\tag{2.12}$$

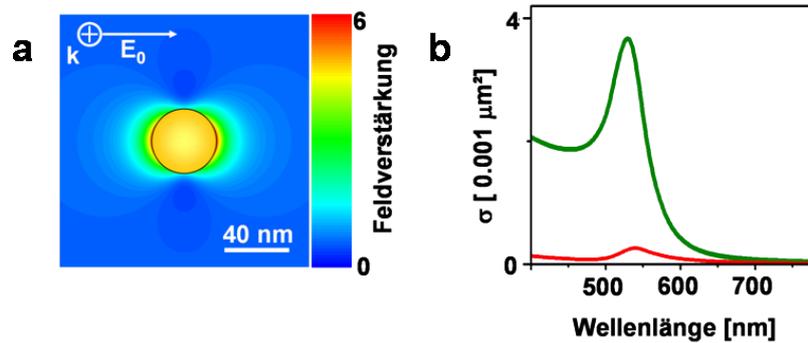
Eine erste Konsequenz der Existenz einer Resonanz zeigt sich im Nahfeld eines Nanopartikels. Entspricht die Frequenz der einfallenden Welle dieser Resonanzfrequenz, so wird die lokale elektrische Feldstärke in der Umgebung eines Goldnanopartikels wesentlich erhöht. Aus Gleichung (2.7) wird ersichtlich, dass innerhalb eines Abstandes von der Partikeloberfläche in der Größenordnung des Nanopartikelradius eine Überhöhung der Streufeldamplitude um ein Mehrfaches der Amplitude der einfallenden Welle erreicht wird. Aus der analytisch berechneten Feldverteilung um ein sphärisches Nanopartikel, in Abbildung 2.4 dargestellt, erkennt man, dass die lokale elektrische Feldstärke nicht nur erhöht, sondern auch vermindert wird. Die räumliche Ausdehnung der Feldüberhöhungen ist auf den lokalen Bereich von der Größenordnung  $r_{np}$  eingeschränkt. Diese lokalisier-

---

<sup>5</sup>für kleine Nanopartikelabmessungen liefert diese Abschätzung weniger als 10% Abweichungen von den tatsächlichen analytisch berechneten Werten

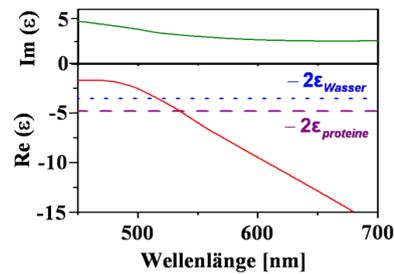
<sup>6</sup>unter der Voraussetzung dass  $\omega \gg \Gamma$ , was im Falle von Gold zutreffend ist

### 2.3. Optische Eigenschaften einzelner sphärischer Partikel



**Abbildung 2.4** | Einzelnes sphärisches Goldnanopartikel: (a) Nahfeld : Die analytisch berechnete Feldverstärkung  $\left| \frac{\vec{E}_{loc}}{\vec{E}_{in}} \right|$  eines Nanopartikels mit 40 nm Durchmesser in wässriger Umgebung, angeregt durch eine ebene Welle ( $\lambda = 532$  nm). (b) Fernfeld: mit der Mie-Theorie berechnete Extinktions- (grün) und Streuspektren (rot) des gleichen Nanopartikels mit 40 nm Durchmesser.

ten Feldüberhöhungen werden in der Literatur als Heißpunkte (engl. Hot Spots) bezeichnet. Diese Heißpunkte beeinflussen die Ramanstreuung [8, 46, 52, 54, 56, 59, 62, 120–125] und Fluoreszenz [40–43, 45, 47, 126–128] der dort befindlichen Moleküle. Bei der Resonanzfrequenz wird das Partikel maximal polarisiert. Dieses kann im Fernfeld detektiert werden. Da der Streu- und Extinktionswirkungsquerschnitt direkt mit der Polarisierbarkeit des Nanopartikels verknüpft sind (Gleichung (2.10)), treten sowohl in den Extinktions- als auch in den Streuspektren der Nanopartikel im sichtbaren Spektralbereich Intensitätsmaxima bei den jeweiligen Plasmonresonanzfrequenzen auf. Im Falle von sphärischen Partikeln existiert nur ein Maximum. In Abbildung 2.4b sind die wellenlängenabhängigen Extinktions- (grüne Kurve) und Streuquerschnitte (rote Kurve) eines 40 nm Nanopartikels dargestellt. Die spektrale Lage der Plasmonresonanzen verschiebt sich schon nach minimalen Änderungen der lokalen dielektrischen Umgebung, weshalb Nanopartikel ideal als extrem sensitive optische Biosensoren eingesetzt werden können [15, 31, 32, 80, 129]. Das Ausmaß der Verschiebung kann mit der Gleichung (2.12) abgeschätzt werden. Mit zunehmender dielektrischer Konstante der Umgebung wird die Plasmonresonanz spektral rotverschoben, wie aus Abbildung 2.5 aus den Schnittpunkten der dielektrischen Funktionen des Goldes nach [118] mit der konstanten dielektrischen Funktion des Mediums einfach abzulesen ist. Die Abhängigkeit der spektralen Lage der Plasmonresonanzen von Partikelform und -größe wird später im Abschnitt 2.5 diskutiert. Die spektrale Breite der Plasmonresonanz, im weiteren Verlauf Linienbreite genannt, wird durch die intrinsischen Dämpfungsprozesse beeinflusst



**Abbildung 2.5** | Die dielektrische Funktion von Gold nach [118]: Die Resonanzbedingung der Partikelplasmonen in Goldnanopartikel für eine wässrigen Umgebung oder eine Proteinumgebung ist aus den Schnittpunkten der beiden horizontalen gestrichelten Linien mit der durchgezogenen roten Kurve für den  $\text{Re}(\epsilon)$  von Gold ablesbar. Diese Linien entsprechen dem negativen Doppelten der dielektrischen Konstante für Wasser (blau) oder für Proteine (lila).

[27, 28, 95, 96, 130–132]. Zusätzlich ist sie durch die Partikelgröße aufgrund auftretender Oberflächendämpfungen [28, 104, 130, 131, 133, 134], von Multipolbeiträgen [27, 135] und der mit der Partikelgröße wachsenden Strahlungsdämpfung [93, 97, 136] bestimmt. Extinktionsspektren von Nanopartikeln in kolloidaler Lösung weisen zusätzlich eine inhomogene Verbreiterung aufgrund der enthaltenen Polydispersität in Partikelgröße und -form auf [28, 104].

## 2.4 Kopplung der Partikelplasmonen

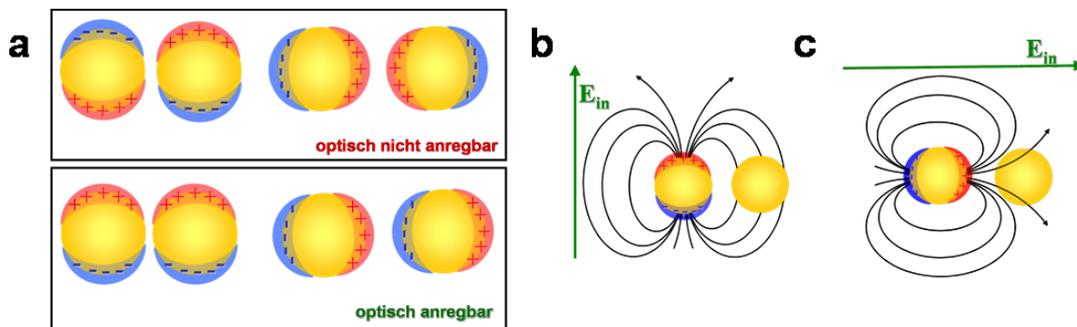
An dieser Stelle werden die zentralen Grundzüge der plasmonischen Kopplungen für Nanopartikel anhand von Dimeren aus zwei sphärischen Partikeln erläutert, eine weitaus ausführlichere Betrachtung in Bezug auf spektrale Eigenschaften und Nahfeldeffekte wird in [137] sowie in [92, 138, 139] behandelt.

### 2.4.1 Gekoppelte Plasmonmoden

Im vorherigen Abschnitt wurde die durch ein Nanopartikel verursachte Änderung der lokalen elektrischen Feldstärke (vgl. Abbildung 2.4a) diskutiert. So können die Nahfelder anderer, in der Nähe befindlicher, Nanopartikel die Plasmonoszillationen eines Nanopartikels beeinflussen, vorausgesetzt, dass die Abstände zwischen den Nanopartikeln von derselben Größenordnung wie die Partikelabmessungen sind [139]. Die auftretende Kopplung der Partikelplasmonen wird hier kurz für ein Dimer aus zwei identi-

## 2.4. Kopplung der Partikelplasmonen

schen sphärischen Nanopartikeln als Kopplung zweier Dipole veranschaulicht. In diesem Bild können zwei Arten von gekoppelten Plasmonmoden unterschieden werden (Abbildung 2.6a), je nachdem, ob ein Gesamtdipolmoment des Dimers existiert oder nicht. Aus der in-Phase-Oszillation der einzelnen Partikelplasmonen resultiert ein Gesamtdipolmoment des Dimers. Die entsprechenden gekoppelten Plasmonmoden sind leicht optisch anregbar und werden deshalb auch als Helle Moden (engl. Bright Modes) bezeichnet. Die anderen möglichen Moden, außer-Phase-Schwingungen der einzelnen Partikelplasmonen, sind sehr schwierig optisch zu erzeugen [140–142]. Demzufolge werden sie auch als Dunkle Moden (engl. Dark Modes) bezeichnet und werden üblicherweise mit Elektronenstrahlen angeregt [90, 91]. Nur für spezielle Partikelformen oder Anordnungen von Nanopartikeln ist eine optische Anregung möglich [142, 143].



**Abbildung 2.6** | Plasmonenkopplung: (a) Skizze der möglichen gekoppelten plasmonischen Moden, als Oberflächenladungs-Verteilungen dargestellt. Es gibt zwei grundlegende Anregungsarten für das betrachtete Dimer, zwei in-Phase- und zwei außer-Phase-Oszillationen. Nur die in-Phase-Moden tragen zur Oszillatorstärke bei. Für sie existiert ein nicht verschwindendes Dipolmoment, weswegen nur sie für die optische Anregung zugänglich sind. (b) Transversale Mode: für das senkrecht zur Dimerachse polarisierte einfallende elektromagnetische Feld wird die Polarisierbarkeit des einen Nanopartikels durch das entgegenwirkende Feld des anderen polarisierten Partikels reduziert. (c) Longitudinale Mode: Ist das einfallende elektromagnetische Feld parallel zur Dimerachse polarisiert, so wird am Ort des einen Partikels das einfallende Feld durch das Feld des anderen polarisierten Partikels verstärkt. Folglich wird die Polarisierbarkeit des Partikels erhöht.

Die für optische Anregungen relevanten in-Phase-Moden werden an dieser Stelle etwas genauer diskutiert. Der Grad der Kopplung der Resonanzen, als Dipol-Dipol-Wechselwirkung betrachtet [144], hängt vom Partikelabstand und der Orientierung der Dimerachse hinsichtlich der Polarisation des anregendes Feldes ab. Je nach Polarisation des einfallenden Feldes bezüglich der Dimerachse werden zwei Moden unterschieden.

Eine senkrecht zur Dimerachse polarisierte einfallende ebene Welle regt eine transversale Mode an. Die induzierten Dipolfelder der Nanopartikel hemmen das einfallende Feld jeweils am Ort des anderen Nanopartikels. Für eine longitudinale Mode ist die Anregungspolarisation längs der Dimerachse. In dieser Situation wird das einfallende Feld durch die induzierten Dipole verstärkt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.6c dargestellt. Nach Kreibig und Vollmer [28] wird im quasistatischen Limit eine mittlere Polarisierbarkeit für das Dimer [28, 137, 145] aus zwei identischen Partikeln im Abstand  $d$  definiert als:

$$\alpha_{dimer} = \frac{\alpha_{np}}{1 - \frac{x\alpha_{np}}{4\pi d^3}} \quad (2.13)$$

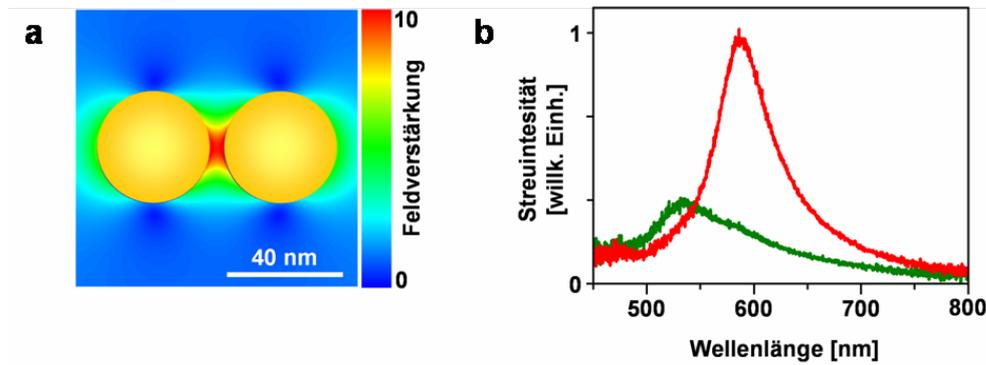
Die Resonanzfrequenzen für beide Moden können mit der Polarisierbarkeit jedes einzelnen Partikels aus Gleichung (2.9) abgeschätzt werden:

$$\omega_{dimer} = \sqrt{\omega_{np}^2 - x \left(\frac{r_{np}}{d}\right)^3 \cdot \frac{\omega_p^2}{3}} \quad (2.14)$$

$\omega_p$  ist hier die Plasmafrequenz und  $\omega_{np}$  die Plasmonresonanzfrequenz der einzelnen Partikel mit einem Radius  $r_{np}$  [137]. Der Faktor  $x$  unterscheidet zwischen den beiden Moden [28]. Für die transversale Mode mit  $x=-1$  unterscheidet sich die Polarisierbarkeit des Dimers kaum von den aufsummierten Polarisierbarkeiten zweier nicht plasmonisch gekoppelter Partikel nach Gleichung (2.9). Die Eigenfrequenz dieser Mode ist spektral leicht blauverschoben, was mit Hilfe der Gleichung (2.14) leicht auszurechnen ist. Mit  $x=2$  zeigt die longitudinale Mode eine spektrale Rotverschiebung der Resonanzfrequenz. Die maximale Polarisierbarkeit des Dimers in der longitudinalen Mode ist im Vergleich zu zwei nicht plasmonisch gekoppelten Partikeln größer. Die Abstandsabhängigkeit der Kopplung, die sich aus der Gleichung (2.13) und der Gleichung (2.14) ergibt, ist nur bedingt zutreffend. Genaue analytische Modellrechnungen [146], die experimentell bestätigt wurden [129, 147], zeigen ein exponentiell abklingendes Verhalten der Kopplung mit einer Zunahme des Abstands zwischen den Partikeln. Bei sehr kleinen Partikelabständen nehmen die Beiträge der höheren Multipolordnungen zu, sodass die quasistatische Näherung versagt [51, 148–150]. In einer alternativen Beschreibung wird die Kopplung der Plasmonen analog zu der Hybridisierung zweier atomarer elektronischer Niveaus zu einem gemeinsamen molekularen Niveau interpretiert [92].

## 2.4.2 Nahfeld

Im Nahfeld der Partikel zeigt die plasmonische Kopplung Auswirkungen auf die lokale Feldverteilung. Die Anregung der longitudinalen Mode bewirkt an den einander zugewandten Seiten der Partikel Polarisationsladungen entgegengesetzten Vorzeichens, wie in Abbildung 2.6a illustriert. Der entstehende hohe Potentialgradient im Partikelzwischenraum bewirkt, wie in Abbildung 2.7a zu sehen ist, ein starkes und lokalisiertes elektrisches Feld, den bereits erwähnten elektromagnetischen Heißpunkt. Die Polarisierung der Nanopartikel ist im Falle der gekoppelten Plasmonresonanz maximal, was auch eine maximale Feldverstärkung impliziert. Die transversale Mode verursacht hingegen



**Abbildung 2.7** | Plasmonisch gekoppelte sphärische Nanopartikel: (a) Nahfeld: die analytisch berechnete Feldverstärkung  $\left| \frac{\vec{E}_{loc}}{E_{in}} \right|$  eines Dimers aus zwei Nanopartikeln mit 40 nm Durchmesser im Abstand von 4 nm und in wässriger Umgebung. Angeregt in der longitudinalen Mode durch eine in z-Richtung einfallende ebene Welle ( $\lambda = 552\text{nm}$ ). Die höchste Feldverstärkung tritt im Partikelzwischenraum auf. (b) Fernfeld: gemessene Streuspektren eines ähnlichen Dimers, die Spektren wurden für Polarisierungen entlang der Dimerachse, longitudinale Mode (rot), und senkrecht zu dieser, transversale Mode (grün), detektiert.

eine Ladungstrennung senkrecht zur Dimerachse (Abbildung 2.6a). Dementsprechend bleibt der Raum zwischen den Partikeln größtenteils feldfrei [138, 151]. Im weiteren Verlauf wird daher nur der Einfluss des Partikelabstandes auf die longitudinale Mode diskutiert. Befinden sich die Nanopartikel in einem Abstand vergleichbar mit ihren Radien, so ist die Kopplung der getrennten Nanopartikeldipole nicht sehr stark ausgeprägt und die Feldlinien sind nach außen gebogen. Die maximale Feldverstärkung ist nahe an den Partikeloberflächen, ähnlich wie bei einzelnen Nanopartikeln [137]. Mit zunehmender Abstandsverringernng nimmt die plasmonische Kopplung zu und das überhöhte Feld

richtet sich zunehmend entlang der Dimerachse aus. Eine starke räumliche Konzentration des Feldes und eine zunehmende Phasenverschiebung gegenüber dem einfallenden Feld findet für wesentlich kleinere Abstände als der Partikelradius statt. Der Betrag des lokalisierten Feldes kann bis auf das 100-fache der einfallenden Feldamplitude überhört werden. Dies wird vor allem für Fluoreszenz- oder Ramanverstärkung ausgenutzt. Außerhalb des Partikelzwischenraumes treten in Analogie zu einzelnen Partikeln Feldüberhöhungen an den beiden Polen des Dimers auf (Abbildung 2.7a). Die Feldverstärkungen sind wesentlich kleiner als die in den Heißpunkten. Entlang der langen Seiten des Dimers treten sogar Feldabschwächungen auf, die für lange Wellenlängen ausgeprägter als für kurze Wellenlängen sind [137]. Die Felder der Nanopartikeldipole wirken hier dem einfallenden Feld entgegen.

### 2.4.3 Fernfeld

Das Auftreten der neuen Plasmonresonanzen, der transversalen und der longitudinalen, ist auch für das Fernfeld des Dimers ausschlaggebend. Das plasmonisch gekoppelte Dimer kann nach Gleichung (2.13) als Dipol mit dem Gesamtdipolmoment

$$\vec{\mu}_{dimer} = \vec{\alpha}_{dimer} \cdot \vec{E}_{in} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \vec{E}_{in} \quad (2.15)$$

betrachtet werden. Die Gesamtpolarisierbarkeit des Dimers ist jedoch ein Tensor, wodurch die verschiedenen Polarisierbarkeiten und Resonanzfrequenzen den Symmetrieachsen des Systems entsprechen. Die plasmonischen Moden können getrennt oder als Superposition angeregt werden, je nach Polarisation des einfallenden Lichts. Die Polarisierbarkeit in der longitudinalen Mode ist maßgeblich höher als die für die transversale Mode, sodass auch die Streuintensität für die longitudinale Plasmonresonanz um ein Vielfaches höher ist als die entsprechende Streuintensität für die transversale Resonanzfrequenz. Letztere hat vergleichbare Intensität zur aufsummierten Streuintensität zweier Nanopartikel. Gesetzt den Fall, dass die Polarisation des anregenden Lichts verschieden zur Symmetrieachse ausgerichtet ist, werden das Extinktions- und das Streuspektrum von der longitudinalen Plasmonresonanz dominiert. Die transversale Plasmonresonanz ist gegenüber der Einzelpartikel-Plasmonresonanz nur leicht blauverschoben, demgegenüber ist die longitudinale Plasmonresonanz nennenswert spektral rotverschoben. Wäh-

rend die transversale Plasmonresonanz spektral kaum vom Zwischenpartikelabstand beeinflusst wird [137], wirkt sich die abstandsabhängige Kopplung der Plasmonen stark auf die spektrale Lage der longitudinalen Plasmonresonanz aus. Eine Verringerung des Abstands zwischen den Partikeln hat eine Rotverschiebung der Streu- und Extinktionsintensitätsmaxima der longitudinalen Mode zufolge. Sofern das Dimer aus zwei identischen sphärischen Partikeln besteht, ist der Abstand der einzige Einfluss ausübende Parameter auf das Streuspektrum des Dimers. Besonders für kleine Abstände ist die spektrale Lage der Streuresonanz äußerst sensitiv für geringfügige Änderungen. Der Zusammenhang zwischen dem Abstand der Partikel und der Rotverschiebung der longitudinalen Plasmonresonanz ist nicht trivial. Approximierende Funktionen, wie der als "plasmonisches Messband" bezeichnete einfach exponentiell abfallende Zusammenhang [129, 146, 147], versagen allerdings bei kleineren Abständen, da höhere Multipole der Nanopartikel zunehmend an Einfluss gewinnen. Insbesondere für Abstände kleiner als 1 nm kann die plasmonische Kopplung nicht mehr klassisch beschrieben werden [152]. Für sehr kleine Abstände können Kopplungen zwischen dem Dipol-Plasmon des einen Partikels und höheren Multipolen des anderen Partikels [92] oder auch Tunneleffekte [152] stattfinden.

## 2.5 Nichtsphärische Partikel

Bisher wurden nur sphärische Nanopartikel mit vergleichbaren Dimensionen zur Eindringtiefe des sichtbaren Lichts betrachtet, um die Plasmonresonanz sowie die plasmonische Kopplung einzuführen. Im Folgenden werden der Einfluss der Partikelgröße und -form auf die optischen Eigenschaften der Nanopartikel beschrieben. Streng genommen ist die quasistatische Approximation limitiert für Partikel mit Radien kleiner als 20 nm<sup>7</sup>. Eventuelle Retardierungseffekte werden in diesem elektrostatischen Ansatz nicht berücksichtigt. Die elektromagnetischen Retardierungseffekte treten mit steigender Partikelgröße stärker in den Vordergrund, eine zunehmende Dephasierung findet statt. Während für kleine Partikel die Phase nahezu statisch durch das ganze Partikel bleibt, sind die Oszillationen der Leitungsbandelektronen in größeren Partikeln zwischen den beiden Seiten des Partikels phasenverschoben [28, 95, 103]. Diese Phasenverschiebung, der größer werdende Beitrag der Multipole höherer Ordnung und die Abschwächung des anregenden Feldes durch die limitierende Eindringtiefe beeinflussen

---

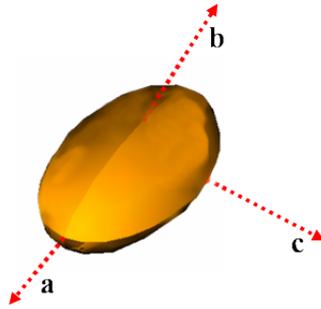
<sup>7</sup>Eindringtiefe für Gold ist  $d = \frac{\lambda}{2\pi k(\lambda)} \approx 40$  nm, mit dem Absorptionskoeffizienten  $k(\lambda)$

die spektrale Lage der Plasmonresonanz. Im Fernfeld kann eine mit den Partikelabmessungen zunehmende Rotverschiebung der Plasmonresonanz zusammen mit einer Vergrößerung der Linienbreite beobachtet werden [28, 95, 103].

Aufgrund der Größeneffekte tritt zusätzlich eine relative Verschiebung zwischen den beobachtbaren Maxima in Nah- und Fernfeldspektren auf. Neben der Retardierung des anregenden Feldes bestimmen die in Abschnitt 2.1.2 erklärten intrinsischen und strahlenden Dämpfungsmechanismen auf gleiche Weise den Grad der Verschiebung. Als Erklärungsansatz dieser Verschiebung kann die bereits eingeführte Beschreibung des Plasmons als angetriebener harmonischer Oszillator verwendet werden. Die elektrischen Feldverstärkungen und die oszillierenden Oberflächenladungen sind zueinander proportional. Während das Absorptionsmaximum mit der Resonanzfrequenz des Oszillators gleichgesetzt werden kann, treten im Falle einer Dämpfung die Amplituden der maximalen Elektronenschwingungen für niedrigere Energien im Vergleich zur Resonanzfrequenz auf. Folglich ist die Rotverschiebung der Fernfeldspektren von den gesamten Dämpfungsmechanismen bestimmt.

Neben den Partikelabmessungen spielt die Morphologie eine sehr wichtige Rolle bezüglich der optischen Eigenschaften der Nanopartikel. Der entscheidende Parameter im Hinblick auf Anzahl und spektrale Lage der Plasmonresonanz ist die Symmetrie der Partikelgeometrie. Sofern die Form des Nanopartikels von einer Kugel abweicht, ist es im Allgemeinen sehr schwierig, adäquate Parametrisierungen seiner Form zu finden. Aus diesem Grund existieren keine exakten oder approximativen theoretischen Darstellungen, die auf alle nichtsphärischen Nanopartikel anwendbar sind. Im einfachen Rahmen der quasistatischen Näherung lassen sich jedoch die wesentlichen Grundzüge der nichtsphärischen Partikel veranschaulichen, allerdings ohne quantitative Aussagekraft. Bevor hoch asymmetrische Nanopartikel diskutiert werden, wird zunächst anhand symmetrischer Partikel der Zusammenhang zwischen Form und plasmonischen Eigenschaften illustriert. Im späteren Verlauf dieses Unterkapitels werden die Hauptideen auf sternförmige Nanopartikel übertragen.

Eine ellipsoidale Form stellt die kleinste mögliche Abweichung von einer Kugel dar. Nanopartikel mit einer solchen Morphologie sind glatt und weisen weder Kanten noch Spitzen auf. Die Geometrie der Nanopartikel kann durch drei Symmetrieachsen parametrisiert werden, wie in Abbildung 2.8 skizziert. Für jede dieser Hauptachsen  $i=[a,b,c]$  werden geometrische Depolarisationsfaktoren  $L_i$  durch die Form des Partikels bestimmt [27, 28]. Die Abmessungen des Partikels hinsichtlich einer Achse bestimmen die Polarisierbarkeit entlang der entsprechenden Achse über den Faktor  $L_i$ . Ähnlich wie im Falle

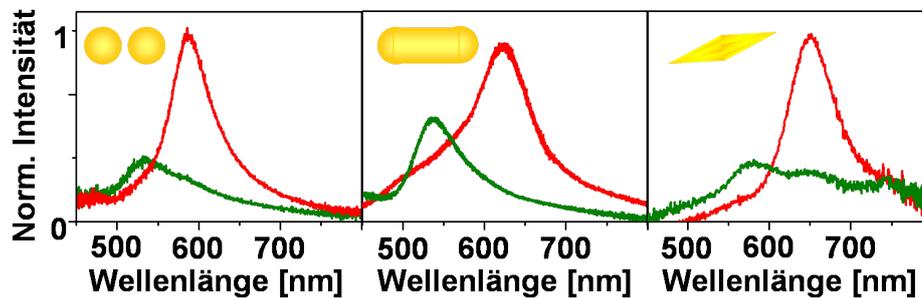


**Abbildung 2.8** | Symmetrieachsen eines ellipsoidalen Nanopartikels

des Dimers ist die Polarisierbarkeit des Partikels ein Tensor:

$$\alpha_{np} = \begin{vmatrix} \alpha_a & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_b & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_c \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

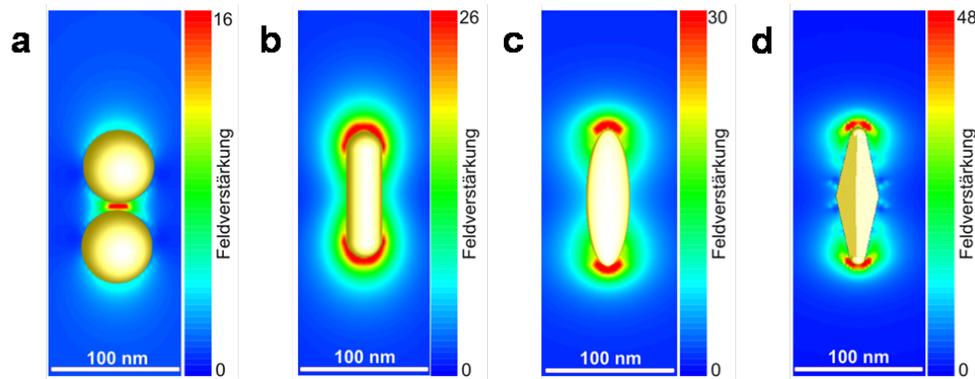
Die optischen Eigenschaften des Partikels sind somit stark von der Anregungspolarisation abhängig. Grundsätzlich existiert für jede Polarisierbarkeit  $\alpha_i$  eine Resonanzfrequenz. Der Unterschied zwischen den Abmessungen des Nanopartikels entlang der Achsen legt die Anzahl der Plasmonresonanzen sowie ihre spektrale Separation fest. Eine Kugel ist punktsymmetrisch, sodass nur ein geometrischer Faktor  $L$  existiert und sphärische Partikel somit nur eine Plasmonresonanz vorweisen. Elongierte Partikel haben meistens ähnliche Polarisierbarkeiten entlang der kurzen Achsen, sodass die entsprechenden Plasmonresonanzen spektral zusammenfallen. Man bezeichnet diese Plasmonmoden als transversale Moden. Wie beim Dimer ist die Polarisierbarkeit in Richtung der langen Achse größer. Auch im Fernfeld verhält sich ein elongiertes Partikel analog zu einem Dimer. In Abbildung 2.9 sind die Streuspektren eines Dimers, eines Nanostäbchens und einer Bipyramide gezeigt. Das Streumaximum der transversalen Mode hat die gleiche spektrale Lage wie das Streumaximum eines sphärischen Partikels mit gleichen Abmessungen. Die spektrale Lage des Streumaximums für die longitudinale Mode hängt von dem Aspektverhältnis des Nanopartikels ab, welches als Verhältnis der Länge zur größten Seitenbreite definiert ist. Mit zunehmendem Aspektverhältnis verschiebt sich die Plasmonresonanz ins Rote und der spektrale Unterschied zwischen transversaler und longitudinaler Resonanz nimmt zu. Der Krümmungsradius der Endkappen ist neben dem Aspektverhältnis des Partikels, ein zweiter Parameter der im Fernfeld das Streu-



**Abbildung 2.9** | Fernfeld: Gemessene Streuspektren eines Dimers, eines Nanostäbchen und einer Bipyramide für Polarisationen entsprechend der longitudinalen Mode (rot) und transversalen Mode (grün) detektiert.

spektrum bestimmt. Bei sonst gleichbleibenden Abmessungen des Partikels führen kleiner werdende Krümmungsradien der Endkappen zu einer Zunahme der Intensität und einer zusätzlichen Rotverschiebung der longitudinalen Mode [153]. Dieses Verhalten ist spezifisch für die meisten elongierten Partikel wie Nanostäbchen und Bipyramiden. Die spektrale Lage der longitudinalen Plasmonresonanz ist äußerst sensitiv für die lokale dielektrische Umgebung, wodurch sich elongierte Partikel als hervorragende Biosensoren auszeichnen. Elongierte Nanopartikel, z.B. Bipyramiden, können auch als Nanoantennen für nanoskopische Dipolstrahler, wie Farbstoffmoleküle oder Quantenpunkte, fungieren [141]. Die Polarisierbarkeit für die longitudinale Mode ist im Vergleich zur Polarisierbarkeit eines sphärischen Partikels sehr groß. Durch die Anregung dieser Mode entstehen an den langen Enden der elongierten Partikel hohe Feldverstärkungen, im Gegensatz zu einem Dimer (Abbildung 2.10a).

Numerisch berechnete Feldverstärkungen für drei verschiedene Morphologien elongierter Nanopartikel werden in Abbildung 2.10 gezeigt. Der Verstärkungsfaktor nimmt mit kleiner werdendem Krümmungsradius der Pole des Partikels zu [153]. Neben dem Anstieg der Feldverstärkung findet für immer spitzer werdende Enden des Nanopartikels eine stärkere räumliche Einschränkung auf kleine Bereiche um den Pol statt. Abbildung 2.10 illustriert die stärker werdende Lokalisierung der Heißpunkte mit abnehmendem Krümmungsradius der Partikelendkappen. Von Nanostäbchen (Abbildung 2.10b) über ellipsoidale Nanopartikel (Abbildung 2.10c) bis zu einer Bipyramide (Abbildung 2.10d) verringert sich die räumliche Ausdehnung der Heißpunkte bei gleichzeitiger Zunahme der Feldverstärkung. Die Abhängigkeit der Feldverstärkung von dem Krümmungsradius der Spitze ist als Blitzableitereffekt (engl. lightning rod effect) aus Ram-



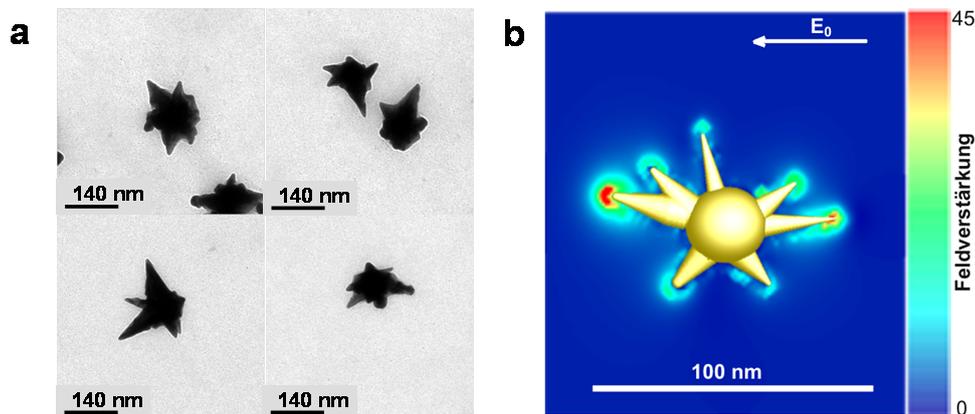
**Abbildung 2.10** | Nahfeldverteilungen: Mit numerischen Methoden berechnete lokale Feldverstärkungen in der longitudinalen Mode für verschiedene Morphologien. (a) Dimer: die Feldverstärkungen sind im Partikelzwischenraum lokalisiert. (b) Nanostäbchen: die Feldverstärkungen ist an der gesamten kugelförmigen Endkappe lokalisiert. (c) Ellipsoidales Nanopartikel: mit abnehmenden Krümmungsradien der Endkappen des Partikels findet eine stärkere räumliche Einschränkung auf kleine Bereiche um die Polkappen statt. (d) Bipyramide: die sehr kleinen Krümmungsradien der Spitzen bewirken eine starke Überhöhung der Heißpunkte, verbunden mit einer noch größeren räumlichen Lokalisierung der maximalen Feldverstärkung auf sehr kleine Bereiche um die Spitzen des Partikels.

anstreueexperimenten an rauen Oberflächen bekannt [67, 68, 154]. Der gleiche Effekt tritt auch an metallischen Rasterkraftmikroskopspitzen in optischen Nahfeldmethoden auf [155–157]. Durch die optische Anregung mit geeigneter Polarisierung entsteht an jedem scharfen geometrischen Bereich, wie einer Spitze oder Kante, eine hohe lokale Polarisationsladungsverteilung [45, 50, 68, 158]. Diese dicht zusammengedrängten Ladungen rufen viele elektrische Feldlinien auf engstem Raum hervor, was eine Erhöhung des lokalen Felds bedeutet. Sehr große Feldüberhöhungen treten z.B. an pyramiden-ähnlich geformten metallischen AFM-Spitzen auf [159]. Ähnliche Eigenschaften zeigen auch Nanopartikel mit der Form einer Bipyramide [153], wie in Abbildung 2.10d bereits gezeigt wurde. Als interessanter Vertreter von Nanopartikeln mit Spitzen werden die optischen Eigenschaften der Bipyramiden in Kapitel 7 genauer diskutiert.

## 2.6 Sternförmige Nanopartikel

Bisher wurde die Diskussion der plasmonischen Eigenschaften auf Partikelgeometrien mit drei, zwei oder einer Symmetrieachse beschränkt. Die bereits erklärten Haupteigen-

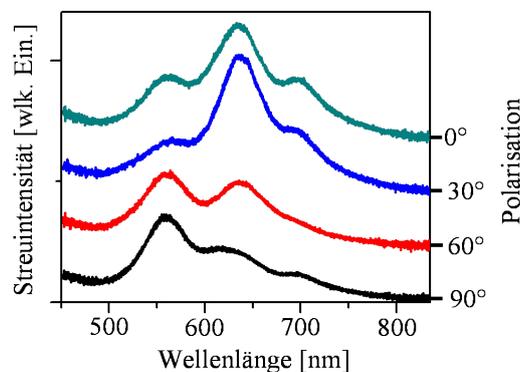
schaften, wie die Feldverstärkungen an den Spitzen oder das Vorhandensein von mehreren Plasmonresonanzen, werden nun auf sternförmige Nanopartikel übertragen. Die Morphologie dieser Nanopartikel zeichnet sich durch die Ausbildung mehrerer Spitzen aus einem fast sphärischen Nanopartikel, im Folgenden auch als Sternkörper bezeichnet, aus. Die Spitzen wachsen in beliebiger Raumrichtung aus dem Nanopartikelkörper hinaus, wie in Abbildung 2.11a gezeigt. Die Endkappen einer Sternspitze haben einen Krümmungsradius von 5-10 Nanometer. Folglich handelt es sich bei den Nanosternen um höchst asymmetrische Partikelgeometrien. Obwohl, wie aus Abbildung 2.11a ersichtlich, jeder Nanostern einzigartig ist, sind sie jedoch hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften sehr ähnlich. Die Polarisierbarkeit eines Nanosterns kann aufgrund der komplexen Partikelform nicht ohne weiteres durch einen einfachen Tensor ausgedrückt werden. Prinzipiell kann jede beliebige Polarisierung des anregenden Lichts eine Plasmonresonanz anregen, denn die Spitzen des sternförmigen Nanopartikels verhalten sich wie die bereits beschriebenen elongierten Partikel, mit zufälliger Orientierung in allen drei Raumrichtungen.



**Abbildung 2.11** | Sternförmige Partikel: (a) Morphologie der Nanosterne: elektronenmikroskopische Aufnahme der in dieser Arbeit untersuchten Nanosterne zeigen die Vielfalt der möglichen Partikelformen. Charakteristisch für jeden Nanostern ist jedoch die asymmetrische Morphologie. Aus den 70-80 nm großen fast sphärischen Sternkörpern wachsen mehrere unterschiedlich scharfe Spitzen in beliebige Richtungen heraus, typischerweise vier bis acht Spitzen mit Krümmungsradien der Endkappen kleiner als 5 nm. (b) Lokale Nahfeldverteilung: berechnete Feldverstärkung für eine Anregungswellenlänge von 748 nm. Verschiedene Spitzen werden unterschiedlich stark angeregt, je nach ihrer Orientierung zur Anregungspolarisation und dem spektralen Unterschied zwischen der Anregungswellenlänge und ihrer individuellen Plasmonresonanz. Die Hotspots sind um die Endkappen der Spitzen räumlich lokalisiert.

## 2.6. Sternförmige Nanopartikel

Die lokale Feldverteilung im Nahfeld eines Nanosterns kann unter der Verwendung der für elongierte Partikel gewonnenen Erkenntnisse veranschaulicht werden. Aus den vorausgegangen Überlegungen werden an den Spitzen des Sterns Heißpunkte erwartet. Diese Feldüberhöhungen werden ähnlich wie bei bipyramidalen Partikeln auf sehr kleine räumliche Bereiche um die Spitze eingeschränkt sein. Diese Annahme wird durch in den letzten Jahren erstellte theoretische Modelle bestärkt [70, 71]. Aus numerischen Rechnungen werden hohe und stark lokalisierte Felder an den Spitzen vorausgesagt, wie aus der in Abbildung 2.11b dargestellten berechneten Nahfeldverteilung eines Nanosterns ersichtlich wird. In Abbildung 2.11b wird eine zusätzliche wichtige Charakteristik des Nahfelds eines Sterns illustriert: es können mehrere Spitzen durch die gleiche monochromatische linear polarisierte elektromagnetische Welle angeregt werden. Dies wird durch die Asymmetrie des Sterns hervorgerufen. Die Stärke der Heißpunkte ist abhängig von der relativen räumlichen Orientierung der Spitzen zur Polarisationsrichtung des anregenden Feldes. Verschiedene Anregungswellenlängen rufen in verschiedenen Positionen nahe der Sternoberfläche unterschiedliche Feldintensitäten hervor. In Kapitel 5 wird dieser Zusammenhang auch quantitativ mit experimentellen Methoden untersucht und erstmalig die Lokalisierung der Heißpunkte an der Nanosternspitzen und ihre selektive Anregung nachgewiesen. Die Anzahl der Spitzen, ihr Krümmungsradius und ihre Län-



**Abbildung 2.12 | Gemessene Streuspektren eines einzelnen Nanosterns** für verschiedene Polarisierungen detektiert. Das Auftreten mehrerer Maxima, typischerweise drei, ist charakteristisch für das Streuverhalten eines Nanosterns. Die spektrale Lage der Maxima [560–800 nm] überlappt mit dem Spektralbereich, in dem biologische Systeme transparent sind, dem sogenannten biologischen Fenster.

ge, sowie ihre räumliche Orientierung bestimmen das Absorptions- und Streuspektrum eines Nanosterns [55, 69–71]. Als ein Charakteristikum des Streuspektrums eines ein-

zelenen Nanosterns sei das Auftreten von drei oder mehr Maxima [49, 55, 69–71, 74], wie in Abbildung 2.12 gezeigt, genannt.

Um einen besseren Einblick in das Streuverhalten der Sterne zu erhalten, wird das Streuspektrum eines Nanostern exemplarisch kurz diskutiert. Eine ausführliche Behandlung der Streuspektren wird in Kapitel 5 erfolgen. Obwohl das Streuspektrum eines Nanosterns komplexer als die Streuspektren der bereits eingeführten Nanopartikelformen ist, können die vorgestellten Eigenschaften von sphärischen und elongierten Goldpartikeln als Erklärungsansätze für diesen genutzt werden. Damit können die auftretenden Maxima im Streuspektrum eines Nanosterns als jeweilige Beiträge der Sternkörper und Spitzen verstanden werden.

Das erste Maximum im Bereich um 550-600 nm kann einerseits mit der Plasmonresonanz des nahezu sphärischen Sternkörpers assoziiert werden. Andererseits wird der Beitrag des Sternkörpers durch Beiträge von kurzen Spitzen spektral überlagert [69, 70, 74]. Somit unterschieden sich Linienbreite und spektrale Lage dieses Maximums leicht von dem eines sphärischen Nanopartikels. Das zweite, zentrale Maximum kann als Superposition aller Beiträge von verschiedenen langen Nanosternspitzen mit unterschiedlichen Orientierungen verstanden werden [69, 70, 74]. Aus der spektralen Lage und Polarisationsabhängigkeit dieses Maximums können Hinweise über die Anzahl, relative Länge der Spitzen untereinander und Öffnungswinkel zwischen den Sternspitzen erhalten werden. So würde ein Nanostern mit vielen gleich langen Spitzen, die punktsymmetrisch aus dem Sternkörper herausragen, ein intensives Maximum für alle Anregungspolarisationen aufweisen. Die Intensitätsänderungen und spektrale Verschiebung des zentralen Maximums in Abbildung 2.12 lassen auf wenige Spitzen mit großen Öffnungswinkel zwischen ihnen schließen. Je asymmetrischer der Stern, was in diesem Fall unterschiedliche Länge und zufällige Orientierung der Spitzen sowie große Öffnungswinkel zwischen ihnen bedeutet, desto mehr Streumaxima treten auf.

Eine genaue Zuordnung der auftretenden Maxima ist ohne die Kenntnis der Sternmorphologie nur in seltenen Fällen möglich. Anhand theoretischer Modelle werden die im Nahinfraroten auftretenden Streumaxima als Beiträge einzelner langer Spitzen oder Spitzenpaare beschrieben [70]. Haben zwei der Spitzen eine Orientierung, sodass sie hinsichtlich einer gemeinsamen Achse ausgerichtet sind, können sie als elongierte Partikel angenähert werden. Die dazugehörige Plasmonresonanz liegt je nach gemeinsamer Länge der Spitzen im Wellenlängenbereich zwischen 700 und 900 nm, und wird spektral überlagert durch eventuelle Beiträge anderer entlang einer Achse ausgerichteter Spitzenpaare mit vergleichbarer Länge [69, 70, 74].

Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften eignen sich Nanosterne besonders gut für spektroskopische Untersuchungen, insbesondere für Ramanspektroskopie an einzelnen Nanopartikeln [48, 49] und für Anwendungen als optischer Biosensor [30, 69].

## 2.7 Methoden zur Lösung des Streuproblems

Die exakte Kenntnis der Feldverteilung innerhalb und außerhalb eines Nanopartikels ist entscheidend für die Beschreibung und das Verständnis seiner optischen Eigenschaften. In den nächsten Absätzen wird ein kurzer Überblick über die gängigsten elektrodynamischen Ansätze zur Lösung des Streuproblems einer ebenen monochromatischen Welle durch einen Partikel in einem homogenen Medium gegeben. Die Maxwell-Gleichungen für den Fall eines kugelförmigen Partikels wurden als erstes von Mie exakt gelöst [79]. Die von ihm erstellten theoretischen Konzepte erlauben die analytischen Lösungen der Feldverteilung innerhalb und außerhalb des Nanopartikels. Die Mie-Theorie ist somit die schnellste und gleichzeitig die genaueste Methode, um das Streuproblem für eine sphärische Geometrie zu lösen [160–164]. Die sphärische Symmetrie erlaubt die Separation der Variablen, sodass die Potenziale außerhalb und innerhalb des Partikels in eine Reihe sphärischer Partialwellen entwickelt werden können, analog der Multipolentwicklung in sphärischen Koordinaten. Die auftretenden Entwicklungskoeffizienten werden aus den Randbedingungen bestimmt, wobei für weitere Berechnungen nur die Entwicklungskoeffizienten außerhalb des Partikels von Bedeutung sind. Mit ihrer Hilfe werden aus den Feldverteilungen Extinktions- und Streuquerschnitt bestimmt. Die Mie-Theorie kann auf ellipsoidale Partikel verallgemeinert werden [160]. Aber sobald andere Nanopartikelformen betrachtet werden, ist es meist nicht mehr möglich, für eine derartige Geometrie die Maxwell-Gleichungen analytisch zu lösen.

Verschiedene theoretische Modelle wurden entwickelt [165, 166], um numerisch das Streuproblem zu lösen. Obwohl die Literatur über diese numerischen Methoden sehr umfangreich ist, stellen die komplexen Formen der Partikel und ihre komplexe Umgebung einige wichtige Herausforderungen an die Anwendbarkeit dieser Methoden dar. Zu den numerischen exakten Methoden, die eine besondere Bedeutung in der Beschreibung von nichtsphärischen Nanopartikeln gewonnen haben, zählen die Diskrete-Dipol-Approximation (DDA) [167–170], die Methoden der mehreren Multipole (MMP) [171–173], das Finite Difference Time Domain (FDTD) Verfahren [174–178] und das T-Matrix-Verfahren [179–181]. An dieser Stelle wird für einen ausführlichen Vergleich

dieser Methoden auf die einschlägigen Übersichtsartikel [182] und [165, 166] hingewiesen.

In der DDA [167–170] werden die Nanopartikel in eine große Anzahl von polarisierbaren Würfeln aufgeteilt. Die Lösung des Problems wird somit auf die selbstkonsistente Berechnung der induzierten Dipol-Polarisationen einzelner Dipole in dem erweiterten lokalen Feld reduziert. Die relevanten Eigenschaften des Nanopartikels, wie z.B. Streuquerschnitte, werden dann anhand der induzierten Polarisation bestimmt.

In der semi-analytischen MMP-Methode [171–173] wird das Nanopartikel in Bereiche mit Formen unterteilt, welche durch analytische Kurven beschrieben werden können. Hierdurch wird das Lösen der Maxwell-Gleichungen durch Multipol-Reihenentwicklung ermöglicht. Durch entsprechende Randbedingungen an den Bereichschnittstellen werden die Entwicklungskoeffizienten bestimmt. Diese Randbedingungen sind so abgestimmt, dass die resultierende Lösung exakt innerhalb jedes Bereichs ist. Lediglich an den Grenzen sind die Lösungen approximativ.

Im Gegensatz zu MMP werden in den T-Matrix-Methoden die Felder innerhalb und außerhalb des Objekts in vektoriellen Kugelflächenfunktionen entwickelt [179–181]. Die Koeffizienten in diesen Entwicklungen werden durch die Integration der Randbedingungen an der Partikeloberfläche bestimmt.

Die in dieser Arbeit verwendete FDTD-Methode wurde von Yee entwickelt [174]. Die Maxwell-Gleichungen werden als Funktion der Zeit und nicht wie bei den anderen Methoden für feste Frequenzen dargestellt. Dazu wird das Nanopartikel mit Hilfe eines 3D-Raumgitters in Elementarzellen unterteilt. Die gleiche Theorie kann auch mit Finiten-Elemente-Verfahren angewendet werden [177], um die räumlichen Ableitungen auszudrücken. Auf diesen Elementarzellen stehen die elektrischen und magnetischen Feldkomponenten in einem versetzten Gitter zueinander. Die Maxwell-Gleichungen in der Integraldarstellung werden in Raum und Zeit diskretisiert. Im Zeitbereich wird somit das Finite-Differenzen-Schema erhalten. Hierfür werden die Linienintegrale als Multiplikation der Feldstärke mit der dazugehörigen Kantenlänge ausgedrückt. Analog werden die Flächenintegrale durch Multiplikation der Feldstärke mit der dazugehörigen Fläche ersetzt. Die Approximation der zeitlichen Ableitung wird durch den Differenzenquotienten erhalten. Da die Felder im Zeitbereich berechnet werden, wird häufig in dem FDTD-Verfahren eine Fast-Fourier-Transformation der Felder angewendet, um frequenzabhängige Größen zu erhalten.

## 2.8 Oberflächenverstärkte Ramanstreuung

Die direkte Beobachtung einzelner Moleküle oder komplizierter molekularer Systeme in komplexen Umgebungen stellt eine der wesentlichen Herausforderungen aktueller Forschungsaktivitäten dar. Da in den meisten Fällen die direkte optische Detektion nicht möglich ist, werden an das Molekül von Interesse angehängte Reporter für die Detektion ausgenutzt [183–188]. Die als Reporter verwendeten Materialien müssen entgegengesetzte Anforderungen erfüllen. Zunächst müssen sie möglichst geringe Abmessungen haben, um das zu beobachtende Molekül oder molekulare System nur geringfügig zu beeinflussen. Gleichzeitig müssen sie ein messbares optisches Signal liefern. So wurden in den letzten Jahren mehrere Arten dieser optischen Reporter entwickelt und ständig weiter optimiert [183–188]. Die meisten verwendeten Reporter sind Farbstoffmoleküle. Diese können leicht an dem molekularen System chemisch angebunden werden. Zusätzlich stören sie aufgrund ihrer Größe kaum das zu untersuchende System, da sie weder Funktionen oder Wechselwirkungen mit anderen molekularen Systemen behindern noch die Diffusion beeinflussen. Allerdings ist ihr Einsatz als Reporter hinsichtlich der Erzeugung eines messbaren optischen Signals durch eine Reihe von Licht-induzierten Phänomenen limitiert. Photochemische Reaktionen führen zu Blinken und Ausbleichen der organischen Farbstoffmoleküle [189–192]. Als Alternative können auch Halbleiternanokristalle als Fluoreszenzmarker verwendet werden, jedoch weist ihre Lumineszenz auch blinkendes und eventuell ausbleichendes Verhalten auf [193].

Vor fast 100 Jahren wurde eine neuartige sekundäre Strahlung gemessen [194, 195], die mittlerweile immer mehr an Bedeutung gewinnt. Es handelt sich um die instantane, inelastische Streuung von Licht an Materie<sup>8</sup>. Sie wird nach ihrem Entdecker Ramanstreuung [194–197] genannt. In diesem spektroskopischen Prozess wird ein Photon der Energie  $\hbar\omega_{ein}$  vernichtet, d.h. vom Molekül absorbiert und ein neues, mit geänderter Energie  $\hbar(\omega_{ein} \pm \omega_{vib})$  nahezu zeitgleich erzeugt. Das Molekül ändert dadurch seinen vibronischen Zustand. Bei dem oberflächenverstärkten Ramanstreuungsprozess, als allererstes von Fleischmann und Mitarbeitern 1974 gezeigt, handelt es sich um die Erhöhung der Ramansignale um etliche Größenordnungen durch Metalloberflächen [59]. Anstatt des Begriffs oberflächenverstärkte Ramanstreuung (engl. surface enhanced Raman scattering) wird im weiteren Verlauf die Abkürzung SERS gebraucht. Die Ramanstreuung ist vom energetischen Spektrum der molekularen Schwingungen abhängig, weswegen

---

<sup>8</sup>Hauptsächlich, wie auch in dieser Arbeit, werden Moleküle in wässriger Umgebung oder in Luft betrachtet.

sie als ein charakteristischer Fingerabdruck des Moleküls betrachtet wird. Wie später erklärt wird, beschreiben die vibronischen Zustände die Oszillationen zwischen den Atomen des Moleküls und sind somit stark von der molekularen Struktur abhängig. Die Ramanspektroskopie, die Detektion der inelastisch gestreuten Photonen, wird vor allem für den Nachweis, sowie die quantitative Identifizierung bestimmter Moleküle verwendet. Der Einsatz reicht von der Detektion an bestimmten chemischen Prozessen beteiligter Moleküle wie Glucose [198, 199], Proteine [200–202], DNA [52, 203, 204] oder Medikamente [205, 206], bis hin zu Untersuchungen der Zusammensetzungen alter Pigmente in Gemälden und altertümlichen Schriften [207, 208]. Im Vergleich zur etablierten Fluoreszenzspektroskopie bietet vor allem die SERS-Spektroskopie neue Optionen. SERS ist prinzipiell nicht von der Anregungswellenlänge abhängig, im Gegensatz zur Fluoreszenz. Die hohe Spezifität für chemische Zusammensetzungen erlaubt die Unterscheidung der Ramansignale von jeder Hintergrundstreuung. Dieses macht die SERS-Spektroskopie besonders hilfreich für Untersuchungen in komplexen biologischen Umgebungen. Die charakteristischen Ramansignale haben zusätzlich eine sehr enge Linienbreite, wodurch der Nachweis und die Identifizierung mehrerer Moleküle gleichzeitig ermöglicht wird [52, 209]. Einzelmolekül-SERS-Spektroskopie ist mit dem neuesten Stand der Technik auch möglich [8, 56], sodass die SERS-Spektroskopie ähnliche Vorzüge bietet wie die vormals favorisierte Fluoreszenzspektroskopie, jedoch ohne die bekannten Limitierungen der letzteren Methode [60, 209, 210]. Im folgenden Abschnitt wird zunächst ein kurzer Abriss über den Ramanprozeß gegeben. Eine weitaus detailliertere Behandlung findet man in Referenz [211]. Später werden die wesentlichen Merkmale der Ramanspektren, sowie die für SERS relevanten Verstärkungsmechanismen näher erläutert.

Die Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen wird durch die Energieniveaus des Moleküls bestimmt. Nach der Born-Oppenheimer Approximation wird zwischen rein elektronischen Energieniveaus und, hinsichtlich der Bewegung der Atome im Molekül, zwischen vibronischen und Rotationsenergieniveaus unterschieden. Die vibronischen Energieniveaus können als Unterstruktur der elektronischen Zustände angesehen werden. Sie können von Rotationsniveaus, unter der Ausbildung eines energetischen quasi-Kontinuums, überlagert werden. Der für eine bessere Übersichtlichkeit verwendete Begriff eines vibronischen Energieniveaus ist in der Realität eine Kombination aus einem elektronischen, einem vibronischen und einem Rotationszustand. Es existiert eine Kopplung zwischen den vibronischen und den elektronischen Zuständen des Moleküls. Übergänge zwischen den molekularen Zuständen können elektronischer Art, d.h. Übergänge zwischen zwei elektronischen Zuständen, oder vibronische Übergänge zwi-

schen zwei Zuständen in der Unterstruktur des gleichen elektronischen Niveaus sein. Die Übergänge, bei denen die Absorption oder Emission eines Photons stattfindet, werden strahlende Übergänge bezeichnet. Nicht-strahlende Übergänge folgen aufgrund intrinsischer Relaxationsprozesse oder durch den Einfluss der lokalen Umgebung wie anderer Moleküle oder des umgebenden Lösungsmittels [211]. Die strahlenden Prozesse können als Absorption, Lumineszenz und Streuung klassifiziert werden. Je nach Wellenlänge des Photons können zwei verschiedene Absorptionsprozesse auftreten. Im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich ist für die meisten Moleküle die Absorption eines Photons mit einem elektronischen Übergang verbunden. Absorption im infraroten Spektralbereich bedeutet die Anregung des Moleküls von einem vibronischen Zustand in einen höheren vibronischen Zustand innerhalb des gleichen elektronischen Zustandes, in den meisten Fällen des Grundzustands. Die Infrarotspektroskopie ist eine nützliche Methode zur Untersuchung der vibronischen Unterstruktur des Moleküls. Die Emission eines Photons kann instantan oder in zwei Schritten erfolgen. Im letzteren Fall unterscheidet man je nach Zeitdauer zwischen Anregung und Emission des Photons zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Hierbei wird ein Photon absorbiert und das Molekül relaxiert mit einer zeitlichen Verzögerung unter Aussendung eines anderen Photons. Desweiteren kann ein Photon auch durch das Molekül gestreut werden. Die Streuung eines Photons an einem Molekül kann als Wechselwirkung des Photons mit dem elektrischen Dipolfeld des Moleküls betrachtet werden. Der Grad der Störung des molekularen elektromagnetischen Feldes durch das eintreffende Photon, sowie Abhängigkeiten werden später im Verlauf dieses Kapitels diskutiert. Zunächst werden die möglichen Streumechanismen erläutert. Diese Streuprozesse können durch die energetischen Übergänge beschrieben werden. Die Absorption eines Photons erfolgt fast gleichzeitig mit der Emission eines neuen gestreuten Photons. Hier wird das Molekül in einem virtuellen Zustand angeregt. Dieser Zustand ist niederenergetischer als im Falle eines echten elektronischen Übergangs und instabil, denn quantenmechanisch ist er verboten. Demzufolge relaxiert das Molekül instantan. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle in ihrem Grundschwingungszustand, sie relaxieren wieder ohne Änderung ihrer Schwingungsenergie. Hierbei wird ein Photon mit der gleichen Energie des anregenden Photons erzeugt. Man bezeichnet diesen elastischen Prozess als Rayleighstreuung. Unter den Begriff Ramanstreuung fasst man diejenigen Streuprozesse zusammen, in denen sowohl Änderungen der Energie des gestreuten Photons als auch Änderungen der Schwingungsenergie des Moleküls stattfinden, wobei diese Prozesse weniger wahrscheinlich sind. Das anregende Photon der Energie  $\hbar\omega_{ein}$  wird vernichtet und gleichzeitig ein Photon mit

veränderter Energie  $\hbar(\omega_{ein} \pm \omega_{vib})$  erzeugt. Die energetische Differenz in diesem Prozess wird durch die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons kompensiert. Bei einem Molekül entspricht das Phonon einer bestimmten Schwingungsmode der Frequenz  $\omega_{vib}$ . Man unterscheidet anhand der Frequenz des erzeugten Photons zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Ramanstreuung. Durch die Erzeugung eines Phonons ist die Frequenz des emittierten Photons um die Phononenfrequenz vermindert. Dieser Prozess wird Stokes-Ramanstreuung genannt. Als Anti-Stokes-Ramanstreuung werden die Vernichtung eines Phonons und die damit verbundene Zunahme der Frequenz des emittierten Lichtes um die Phononenfrequenz bezeichnet. Aus den Frequenzdifferenzen zwischen den einfallenden und gestreuten Photonen erhält man das Spektrum der vibronischen Schwingungsfrequenzen des Moleküls. Diese Differenz wird als Ramanverschiebung einer Ramanlinie bezeichnet und wird in inversen Zentimetern  $\bar{\nu}_{Raman}[cm^{-1}] = 10^7(\frac{1}{\lambda_{ein}[nm]} - \frac{1}{\lambda_{raman}[nm]})$  mit  $\lambda_{ein}$  und  $\lambda_{raman}$  Wellenlängen des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes ausgedrückt. Diese Darstellung erlaubt Vergleiche zwischen verschiedenen Molekülen oder Systemen, da die Ramanverschiebungen unabhängig von der Anregungswellenlänge sind. Die relativen Intensitäten von Stokes- und Anti-Stokes-Ramanlinien können als Maß für die lokale Umgebungstemperatur dienen, da sie ein direktes Maß für die Populationen der Molekülschwingungsmoden sind [122].

### 2.8.1 Verstärkungsmechanismen der Ramanstreuung

Die Intensität der Ramansignale hängt in erster Linie von der Größe des Ramanstreuquerschnitts des entsprechenden Moleküls für die anregende Wellenlänge ab. Im Allgemeinen ist der Raman-Streuquerschnitt von der Größenordnung von  $\sigma_{raman} = 10^{-29} cm^2$  [212]. Ist die Energie des anregenden Photons nah eines elektronischen Übergangs des Moleküls, so wird das Ramansignal intensiver. Man spricht von resonanter Ramanstreuung. Die Intensität einer nicht resonanter Anregung, im Sinne der Ramanstreuung, ist um sechs Größenordnungen kleiner. Durch metallische Oberflächen, so genannte SERS-Substrate, kann die Intensität des Ramansignals trotz der sehr kleinen Streuquerschnitte für die beide genannten Fälle extrem verstärkt werden. Insbesondere die Detektion der nicht resonanten Ramanstreuung wird für viele Moleküle erst durch den Einsatz von SERS-Substraten ermöglicht. Als SERS-Substrate werden üblicherweise metallische Elektroden, raue metallische Oberflächen oder zweidimensionale Anordnungen von Nanopartikeln und einzelne bzw. aggregierte Nanopartikel in Lösung bezeichnet [211]. Grundsätzlich kann mit SERS jedes Molekül detektiert werden, solange es in der Nä-

## 2.8. Oberflächenverstärkte Ramanstreuung

---

he oder auf einer Nanopartikeloberfläche angebracht werden kann. Die Signalintensität hängt von den bereits erwähnten intrinsischen Ramaneigenschaften und von den Wechselwirkungen zwischen Molekül und Nanopartikel ab. Zusätzlich ist das SERS-Signal stark von der lokalen Umgebung, wie z.B. vom pH-Wert, abhängig.

Die Verstärkung der Ramansignale durch Nanopartikel basiert auf verschiedenen Mechanismen. Zwei Verstärkungsfaktoren können differenziert werden. Zum einen chemische und zum anderen die elektromagnetischen Verstärkungsfaktoren, die sich in Anregungs- und Abstrahlungsverstärkung unterteilen lassen.

Im Folgenden greifen wir auf die klassische Theorie der Ramanstreuung zurück, um die im Falle von SERS auftretenden Verstärkungsmechanismen zu verdeutlichen. Die Wechselwirkung zwischen dem Molekül mit dem Ramanpolarisierbarkeitstensor  $\vec{\alpha}_{raman}$  für die bestimmte Frequenz  $\omega_{raman} = \omega_{ein} \pm \omega_{vib}$  und dem lokalen Feld  $\vec{E}_{lok}$  kann durch das induzierten Dipolmoment

$$\vec{\mu}_{raman} = \vec{\alpha}_{raman} \vec{E}_{lok}(\omega_{ein}) \quad (2.17)$$

beschrieben werden. Durch die Polarisation der Elektronenhülle werden auch die Kernkoordinaten  $Q_i$  verändert. Da bei diesem Vorgang die Änderungen der Kernkoordinaten klein sind, werden sie als eine harmonische Schwingung der Normalkoordinaten der Atomrümpfe dargestellt. Die Schwingungen werden als Verbiegungen, Verdrehungen oder Verlängerungen der als starr angenommenen molekularen Bindungen verstanden. Der molekülspezifische, dreidimensionale Ramanpolarisierbarkeitstensor beschreibt die Änderungen der Polarisierbarkeit des Moleküls  $\alpha_0$  aufgrund der molekularen Schwingungen. So kann der Beitrag der  $i$ -ten Eigenschwingung des Moleküls als  $\alpha_i = \sum_i Q_i \frac{\partial \alpha_0}{\partial Q_i}$  dargestellt werden. Die Eigenschwingungen des Moleküls, für die  $\frac{\partial \alpha_0}{\partial Q_i} \neq 0$  gilt, modulieren das abgestrahlte Dipolfeld, welches mit der Ramanstreuung assoziiert wird. Die intrinsische Polarisierbarkeit des Moleküls verändert sich durch Adsorption an einer metallischen Oberfläche. Die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche eines Partikels entscheidet über die Intensität der Ramanlinien nach der so genannten Oberflächenauswahlregel. Auch die Ramanmodensymmetrie kann sich dadurch ändern. Bildet sich durch die Chemisorption des Moleküls ein Molekül-Metall Komplex, treten kleine spektrale Verschiebungen und Verbreiterungen der Ramanlinien auf. Zusätzlich können neue vibronische Zustände entstehen oder vorhandene unterdrückt werden. Die Erhöhung der intrinsischen Polarisierbarkeit wird in SERS-Experimenten mit dem chemischen Verstärkungsfaktor assoziiert. Die wesentliche Verstärkung der Ramansignale

beruht allerdings auf den elektromagnetischen Mechanismen. Das lokale Feld nahe des Nanopartikels ist durch die bereits diskutierten Heißpunkte um  $\frac{|\vec{E}_{lok}(\omega_{ein})|}{|\vec{E}_{ein}(\omega_{ein})|}$  im Vergleich zu dem einfallenden Feld  $\vec{E}_{ein}(\omega_{ein})$  erhöht. Unter Vernachlässigung der Änderungen des abstrahlenden Dipolfelds durch die Metalloberfläche wäre die abgestrahlte Energie proportional zu  $|\vec{\mu}_{raman}|^2$  und somit verstärkt um den Faktor

$$f_{EM}(\omega_{ein}) = \frac{|\vec{E}_{lok}(\omega_{ein})|^2}{|\vec{E}_{ein}(\omega_{ein})|^2} \quad (2.18)$$

Das Nanopartikel fungiert zusätzlich auch als Nanoresonator, es zwingt das Molekül Photonen abzustrahlen. Diese Abstrahlungsverstärkung  $f_{str}$  erfolgt auf gleiche Weise wie die Fluoreszenzverstärkung durch Nanopartikel [137, 151]. In beiden Fällen handelt es sich um eine dipolare Emission nahe einer metallischen Oberfläche. Die Dipol-Orientierung hinsichtlich der Partikeloberfläche, sowie der Molekül-Oberfläche-Abstand, bestimmen den Grad der Verstärkung. Da beide Faktoren, die lokale Feldverstärkung  $f_{em}$  und die Abstrahlungsverstärkung  $f_{str}$  den gleichen physikalischen Ursprung haben, kann der totale elektromagnetische Verstärkungsfaktor durch

$$f_{raman} = f_{em}(\omega_{ein}) \cdot f_{str}(\omega_{raman}) \quad (2.19)$$

approximiert werden. Das elektromagnetische Feld des emittierenden Dipols koppelt auf die gleiche Art und Weise mit den Plasmonresonanzen wie das einfallende Feld. Somit werden einfachheitshalber Anregungs- und Abstrahlungsverstärkungsfaktoren als gleich angenommen:

$$f_{em}(\omega_{ein}) \approx f_{str}(\omega_{raman}) \quad (2.20)$$

wodurch die Ramanverstärkung in der geläufigen Näherung

$$f_{raman} = \left| \frac{\vec{E}_{lok}}{\vec{E}_{ein}} \right|^4 \quad (2.21)$$

angegeben werden kann.

In vielen Fällen wird das SERS-Spektrum von einer breiten Hintergrundstreuung geprägt. Der physikalische Hintergrund dieses als SERS-Kontinuum bezeichneten Effekts ist umstritten [213].

## 2.8. Oberflächenverstärkte Ramanstreuung

---

SERS-Signale von wenigen Molekülen in vereinzeltten Heißpunkten zeigen starke Intensitätsschwankungen und Fluktuationen in der spektralen Lage der Ramanlinie [46]. Photochemische Vorgänge und das Ausbleichen der Moleküle erschweren die SERS-Detektion einzelner oder weniger Moleküle.

Die theoretische Behandlung der oberflächenverstärkten Ramanstreuung umfasst zwei Aspekte. Das eine ist die quantenmechanische Berechnung der elektronischen und vibronischen Energieniveaus der Moleküle in Anwesenheit der Metalloberfläche [214, 215]. Das andere ist die Berechnung der elektromagnetischen Verstärkungsfaktoren. Die Abstrahlungsverstärkung kann mit den gleichen theoretischen Modellen wie das Fluoreszenzverhalten eines Chromophors in der Nähe von Nanopartikeln berechnet werden. [46, 151]. Zur Berechnung der Anregungsverstärkung werden die in Abschnitt 2.7 vorgestellten numerischen oder analytischen Verfahren zur Berechnung der Nahfeldverteilungen von einzelnen oder mehrere Nanopartikeln verwendet.

# 3 Experimentelle Methoden

## 3.1 Dunkelfeldspektroskopie

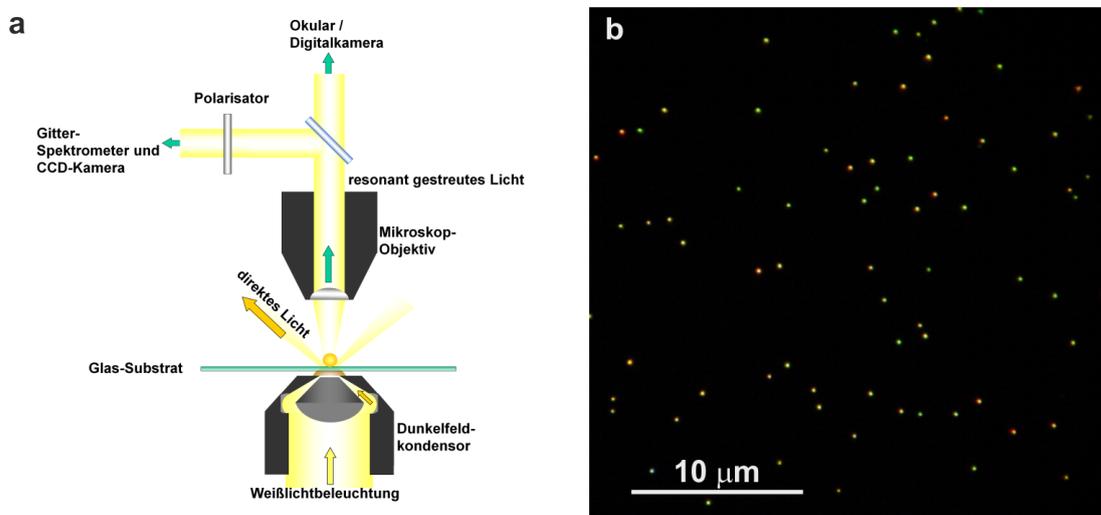
Nichtsphärische Nanopartikel weisen je nach Anregungspolarisation, Partikelgeometrie und dielektrischer Umgebung multiple Plasmonresonanzen auf. Die Polarisationsabhängige Vermessung dieser Plasmonresonanzen an einzelnen Nanopartikeln liefert somit Informationen über die Morphologie der Nanopartikel und zusätzlich über ihre Orientierung auf dem Substrat. Die hauptsächlich elastische Streuung des anregenden Lichtes durch die Edelmetallnanopartikel erlaubt keine spektrale Diskriminierung des Anrege- und Streulichts voneinander, z.B. mit Filtern. Voraussetzung für Einzelpartikel-Spektroskopie mit hohem Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis ist daher eine räumliche Separation des Anrege- und Streulichts eines Nanopartikels. Ursprünglich wurden die einzelnen Goldnanopartikel unter großem experimentellem Aufwand mit einem Nahfeldmikroskop spektroskopiert und ihre homogene Linienbreite bestimmt [104]. Fernfeldmethoden zur Spektroskopie an einzelnen Edelmetallnanopartikeln haben sich jedoch inzwischen gegenüber den Nahfeldtechniken durchgesetzt. Gegenwärtig gebräuchliche Techniken erzielen eine fast hintergrundfreie Aufnahme der Streuspektren auf ähnliche Weise wie in der Fluoreszenzmikroskopie. Ausreichend verdünnte Proben von Nanopartikeln auf einem Substrat erlauben, das von einem einzelnen Partikel elastisch gestreute Licht im Mikroskop individuell aufzunehmen und folglich zu spektroskopieren. Die zwei gängigsten Methoden mit denen sich dies realisieren lässt sind die Totalreflexions-<sup>1</sup> [216, 217] und die Dunkelfeldspektroskopie [96, 104, 218–220]. In dieser Arbeit wird die Methode der Dunkelfeldmikroskopie [32, 77, 96] eingesetzt, welche im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

---

<sup>1</sup>Hier wird an der Substrat-Luft-Grenze eine Lichtwelle totalreflektiert und die Probe mit dem entstehenden evaneszenten Feld angeregt und das rückgestreute Licht aufgesammelt.

#### 3.1.1 Rayleigh-Streuspektroskopie an isolierten Nanopartikeln

Eine schematische Darstellung des Aufbaus wird in Abbildung 3.1a gezeigt. In der verwendeten Transmissionsgeometrie wird ein spezieller Kondensator mit relativ großer numerischer Apertur verwendet, welcher das Anregungslicht von unten unter sehr flachem Winkel auf die Probe fokussiert. Hierbei wird durch eine Kugel- und Hohlspiegel-optik ein hohler Lichtkegel mit der numerischen Apertur des verwendeten Kondensors erzeugt.



**Abbildung 3.1** | Dunkelfeldmikroskop: (a) Schematische Darstellung des Aufbaus: Ein Kondensator fokussiert das anregende Weißlicht unter sehr flachem Winkel auf die Probe, sodass nur Streulicht mit anderen Abstrahlrichtungen als das Anregungslicht vom Objektiv aufgesammelt wird. Dieses kann auf verschiedenen Wegen detektiert werden. Ein Spektrometer mit CCD-Kamera und ein Polarisationsfilter erlauben eine Zuordnung der verschiedenen Plasmonresonanzen durch die gemessenen Spektren. (b) Digitalphotographie einer Probe mit Nanopartikeln: Die Nanopartikel streuen Licht resonant zu ihrer Plasmonresonanz. Jedes Nanopartikel erscheint als beugungsbegrenzter Lichtpunkt in verschiedenen Farben je nach Partikelgröße und Morphologie.

Das Beleuchtungslicht wird aufgrund des großen Einfallswinkels und der kleineren numerische Apertur des einsammelnden Objektivs von diesem nicht erfasst. In Abwesenheit eines streuenden Objekts ist das Gesichtsfeld dunkel, daher auch der Name. Licht kann nur in das Objektiv gelangen, wenn es an einem Objekt gestreut wird und dadurch eine andere Ausbreitungsrichtung erhält.

Für den Fall von Edelmetallnanopartikeln wird ausschließlich der Anteil des Weißlichtspektrums effizient gestreut, der resonant mit dem Partikelplasmon ist (Gleichung (2.10) und Abbildung 3.1b). Dies führt dazu, dass ein Nanopartikel als heller farbiger Punkt abgebildet wird. Die Farbe entspricht der Plasmonresonanz. In Abbildung 3.1b sind Goldnanopartikel mit einem Dunkelfeldkondensator beleuchtet und mit einer Digitalkamera aufgenommen gezeigt. Der Abstand der einzelnen Nanopartikel muss deutlich größer als die Auflösung des Mikroskops sein, um Einzelpartikel-Spektroskopie zu ermöglichen. Einige Mikrometer erweisen sich als ideal, hierdurch werden auch mögliche plasmonische Kopplungseffekte zwischen den Nanopartikeln vermieden.

Mit Ausnahme des Kondensators und den im nächsten Abschnitt beschriebenen Modifikationen für Ramanspektroskopie, handelt es sich bei dem verwendeten Aufbau um ein konventionelles aufrechtes Mikroskop (Zeiss Axio). Als Weißlichtquelle wird eine 100W-Halogen-Lampe oder eine Wolfram-Halogen Lampe mit mehr Intensität im Nah-Infraroten genutzt.

Als Dunkelfeldkondensator wurden wahlweise, je nach Experiment, zwei verschiedene Kondensatorarten verwendet. Ein Öl-Immersion-Zeiss-Ultrakondensator mit einer numerischen Apertur (NA) im Bereich von 1,2 bis 1,4 für Messungen mit sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis und in Flüssigkeiten. Mit Hilfe eines Immersionsöls mit gleichem Brechungsindex wie Glas ( $n = 1.518$ ) wurde der optische Kontakt zu dem Glassubstrat hergestellt, um Reflexionen des Anregungslichts an der Grenzschicht zwischen Substrat und Umgebung zu minimieren. Im Falle, dass die Probe konsekutiv an verschiedenen Aufbauten untersucht werden musste, wurde ein Luft-Zeiss-Ultrakondensator mit einer NA im Bereich von 1,0 bis 0,9 gewählt, um Öl an der Probe zu vermeiden. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden 100-fach-Sammelobjektive mit entsprechender NA verwendet<sup>2</sup>. Das gesammelte Streulicht kann an verschiedenen Ausgängen des Mikroskops detektiert werden, je nach experimenteller Zielsetzung: am Okular zur Betrachtung des Mikroskopbildes oder an einer Digitalkamera (Panasonic Lumix DMC-FZ40) zur Aufnahme des Gesichtsfeldes. Zusätzlich kann das Streulicht auch mit einem CCD-Mehrkanalspektrometer für die Streuspektroskopie detektiert werden. In diesem Fall wird das gesamte aufgesammelte Licht auf den variablen Eintrittsspalt eines Czerny-Turner-Gitterspektrometers (Acton Research; Typ SpectraPro 2500i) fokussiert,

---

<sup>2</sup>Objektiv EC Epiplan-Apochromat 100x/0,95 HD DIC M27 und Objektiv LD EC Epiplan-Neofluar 100x/0,75 HD DIC M27

### 3.1. Dunkelfeldspektroskopie

---

an dessen Ausgang sich eine Stickstoff gekühlte CCD-Kamera<sup>3</sup> befindet. Drei verschiedene Beugungsgitter ermöglichen Messungen über große Spektralbereiche (150 und 300 Linien/mm Gitter) oder mit sehr hoher spektraler Auflösung (1200 Linien/mm Gitter). Typischerweise werden für die Aufnahme eines Spektrums wenige Sekunden benötigt. Im Dunkelfeld werden Elektronenoszillationen in alle drei Raumrichtungen bezüglich des Nanopartikels angeregt, sodass nicht nur ein Schwingungsdipol erzeugt wird. Ein relativ hoher Anteil des durch das Objektiv aufgesammelten Streulichts stammt aus der Ebene parallel zur Substratoberfläche, da Goldnanopartikel bevorzugt senkrecht zur jeweiligen Dipolachse abstrahlen. Mit am Spektrometereingang platzierten Polarisationsfiltern lässt sich dieses orientierungsabhängig detektieren, womit eine Zuordnung der verschiedenen Dipolachsen durch die gemessenen Spektren ermöglicht wird. Je nach Stellung des Polarisationsfilters weisen unregelmäßig geformte Nanopartikel deutlich unterscheidbare Resonanzen auf, während perfekt sphärische Nanopartikel keine Polarisationsabhängigkeit zeigen. Die CCD-Kamera des Spektrometers ist eine abbildende Kamera, sodass zu jedem Nanopartikelspektrum zeitgleich ein Hintergrundspektrum eines Bereiches in unmittelbarer Nähe des Partikels aufgenommen werden kann [221]. Sowohl die Intensität des Anregungslichtes, als auch die Aufsammeleffizienz in der Detektion variieren je nach Wellenlänge und Polarisation. Daher wurden zusätzlich Weißlichtspektren für jede Polarisation aufgenommen. Hierfür wurde eine Milchglasscheibe genutzt, die über den sichtbaren Spektralbereich isotrop und unabhängig von der Wellenlänge streut. Für die Auswertung der Daten wird zunächst vom gemessenen Streuspektrum das Hintergrundspektrum subtrahiert und anschließend durch das Spektrum des Anregungslichts dividiert.

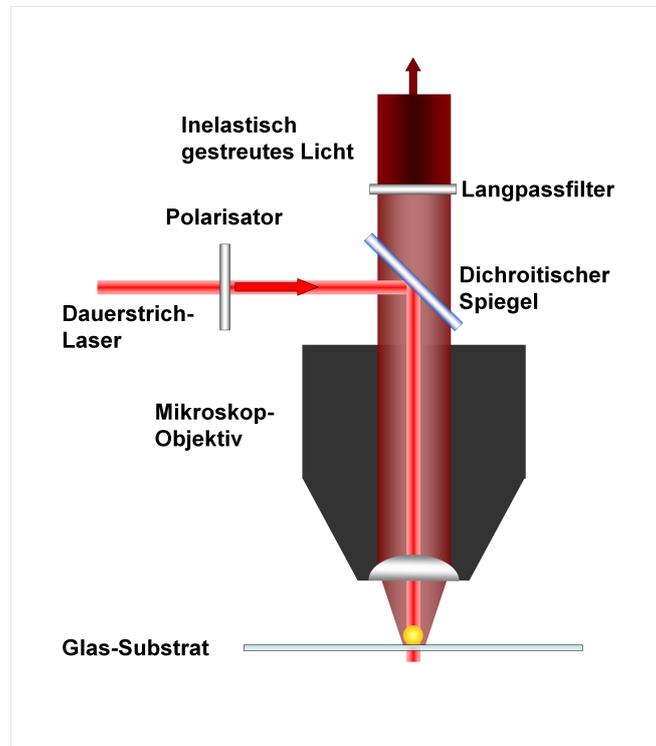
#### 3.1.2 Stokes-Ramanspektroskopie an einzelnen Nanopartikeln

Die Stokes-Ramanspektroskopie an einzelnen Nanopartikeln wird ebenfalls an dem im vergangenen Abschnitt beschriebenen Aufbau durchgeführt. Im Vergleich zur elastischen Streuspektroskopie ist allerdings die Intensität der Halogen-Lampe nicht ausreichend für die Ramanstreuung. Um Ramanspektren an den zuvor mittels elastischer Streuspektren charakterisierten Nanopartikeln aufzunehmen, wurde der Aufbau so modifiziert, dass linear polarisierte Dauerstrichlaser mit genügend Intensität als Anregungs-

---

<sup>3</sup>Es handelt sich um ein rückseitig beleuchteten Full-Frame CCD-Chip (Princeton Instruments LN CCD-1340/400-EB/1).

quelle genutzt werden können<sup>4</sup>. Der Laserstrahl wird zunächst mit einem Bandpass-



**Abbildung 3.2** | Ramanspektroskopie mit dem Dunkelfeldmikroskop: Im Vergleich zu einem konventionellen Mikroskop, wird in diesem Aufbau ein Dauerstrichlaser im Mikroskop über ein dichroitischen Filter eingekoppelt und mit den Objektiv fokussiert. Das elastisch gestreute Licht wird durch das dichroitische Filter und einen zusätzlichen steilen Langpassfilter blockiert und nur das inelastisch gestreute rotverschobene Licht wird mit dem gleichen optischen Pfad wie in der Abbildung 3.1 spektral aufgelöst detektiert.

Filter für die entsprechende Wellenlänge mit einer Breite von 2,4 nm gefiltert<sup>5</sup>. Die Laserintensität kann über ein Graugradienten-Filter eingestellt werden. Mit einer  $\frac{\lambda}{2}$ - oder  $\frac{\lambda}{4}$ -Wellenplatte kann die Polarisationsrichtung gedreht beziehungsweise eine zirkuläre Polarisation erzeugt werden. Stokes-Ramanstreuung ist ein inelastischer Prozess, das gestreute Licht hat bei der Streuung Energie verloren. Die Detektion erfolgt daher rotverschoben zur Anregung. In Abbildung 3.2 werden die wesentlichen Änderungen an dem Aufbau skizziert.

<sup>4</sup>Der Aufbau verfügt über 3 verschiedene Laser Anregungswellenlängen, nämlich 532 nm, 632,8 nm und 785 nm.

<sup>5</sup>S632.8 nm MaxLine® laser clean-up filter

Um den optischen Detektionspfad möglichst verlustfrei zu halten, wird der Laserstrahl über einen dichroitischen Filter in das Mikroskop eingekoppelt. Dieser reflektiert unter  $45^\circ$  den Laserstrahl, sodass dieser mit dem Objektiv fokussiert werden kann. Zusätzlich blockiert er das elastisch gestreute Licht und lässt gleichzeitig das inelastisch gestreute Licht, sogar für kleine Ramanverschiebungen, passieren<sup>6</sup>. Der restliche Detektionspfad entspricht dem im vorhergegangenen Abschnitt beschriebenen für die elastische Streuung. Der wesentliche Unterschied ist, dass an Stelle des Polarisationsfilters ein steiler Kantenfilter<sup>7</sup> eingesetzt wird, um zusätzlich das elastisch gestreute Licht zu blockieren. Ein sehr schnelles Umschalten zwischen den verschiedenen Anregungslasern sowie zwischen elastischer und inelastischer Streuspektroskopie wird mit diesem Aufbau ermöglicht. Im Gegensatz zu elastischer Streuspektroskopie, ohne Energieverlust, ist die Anzahl der inelastisch gestreuten Photonen wesentlich kleiner, weswegen die Integrationszeit für die Ramanspektren auf ca. 30 s bis 120 s erhöht werden muss. Zur Auflösung der Ramanlinien wird das hochauflösende Gitter mit 1200 Linien pro mm und einer Blaze-Wellenlänge von 750 nm benutzt.

## 3.2 Photoemissionselektronenmikroskopie

Edelmetallnanopartikel weisen eine besondere Nahfeldverteilung auf: das Auftreten der stark lokalisierten und höchst verstärkten elektromagnetischen Felder, die mit den Plasmonresonanzen korreliert sind. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, verstärkt die Präsenz dieser lokalisierten Feldüberhöhungen jede Art von Licht-Materie-Wechselwirkung, weswegen Nanopartikel eine Vielzahl von Anwendungen ermöglichen wie Nanolichtquellen oder extrem sensitive Sensorik auf der Nanoskala, z.B. insbesondere oberflächenverstärkte Ramanstreuung. Die tatsächliche räumliche Abbildung der Plasmonresonanzen, genauer der durch sie hervorgerufenen Feldverteilung sowie die Stärke der Felder gewinnt immer mehr an Bedeutung. Verschiedene Abbildungsmethoden wurden entwickelt um diese räumliche Verteilung der Plasmonresonanzen zu untersuchen. Einerseits erlauben optische Methoden, bei denen sowohl Anregung als auch Detektion der Plasmonresonanzen im Fernfeld stattfinden, nicht-perturbative Untersuchungen zur räumlichen Lokalisierung, zur Abhängigkeit von der Anregungspolarisation und Abschätzungen der lokalen Feldstärken. Andererseits unterliegen sie dem Beugungslimit. Sogar

---

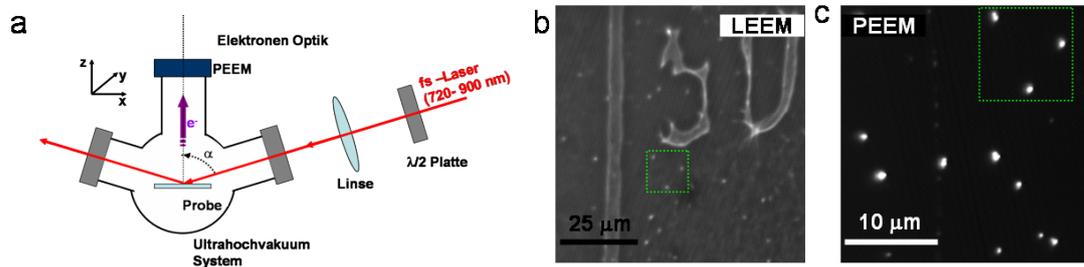
<sup>6</sup>635 nm laser BrightLine single-edge laser-flat dichroic beamsplitter

<sup>7</sup>633 nm RazorEdge ultrasteep long-pass edge filter, Übergangsbreite  $< 79\text{cm}^{-1}$

Methoden, die auf nichtlinearen Prozessen beruhen, so wie beispielsweise in der zwei-Photonen-Photolumineszenz Methoden, erlauben nur genaue Aussagen über Strukturen die größer als 200 nm sind und liefern nur im Vergleich mit theoretischen Berechnungen genaue Aussagen über Merkmale der Nahfeldverteilung: das Quadrat der lokalen Feldintensität, sowie die zentrale Wellenlänge und Halbwertsbreite der Plasmonresonanzen [222]. Alternative Möglichkeiten zur räumlichen Abbildung der Feldverteilung mit besserer Auflösung liefern Nahfeldverfahren wie optische Rasternahfeldmikroskopie (eng. scanning near field microscopy, kurz SNOM) [223], aperturlose SNOM [224] oder Photon-Rastertunnelmikroskopie [225]. Allerdings ändern sich die zu untersuchenden Resonanzbedingungen aufgrund der auftretenden Wechselwirkungen zwischen der Sonde und der Probe [226]. Die Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) stellt ein alternatives abbildendes Verfahren dar [227–230], in der die oben erwähnte Sonde-Probe-Wechselwirkung die Messung nicht beeinträchtigt. Mit PEEM kann die Nahfeldverteilung abgebildet werden, indem photoemittierte Elektronen mit Elektronenoptiken aufgesammelt werden. Die so erhaltenen zweidimensionalen Intensitätsverteilungen der emittierten Elektronen liefern eine räumliche Auflösung von 20 nm. Sie stehen in direkter Korrelation mit der lokalen Nahfeldverteilung und liefern zusätzlich ein direktes Maß für lokale Feldstärken. Lokalisierte Plasmonen und die damit verbundenen Heißpunkte verstärken den Photoemissionsprozess, sodass PEEM eine effektive experimentelle Methode für Untersuchungen der Feldverstärkung von plasmonischen Nanopartikeln geworden ist.

In dieser Arbeit wurden Photoemissionselektronen-(PEEM), Niedrig-Energie-(LEEM, eng. low energy electron), und Rasterelektronenmikroskopie (SEM, eng. scanning electron microscopy) miteinander kombiniert, um die Lokalisierung der optisch angeregten Heißpunkte an den Spitzen einzelner Nanosterne abzubilden und zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Experimente werden in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert. Die PEEM-Experimente wurden in Rahmen einer Kollaboration mit CEA Saclay in Frankreich von Dr. Ludovic Douillard und Mitarbeitern durchgeführt. Im Folgenden wird die PEEM-Methode näher erläutert; eine detaillierte Beschreibung findet sich in [228]. Zunächst wird die Funktionsweise des experimentellen Aufbaus erklärt, welcher in Abbildung 3.3a skizziert ist. Anschließend wird auf die grundsätzlichen Besonderheiten dieser Verfahren eingegangen. Ausreichend verdünnte Nanopartikel-Lösungen werden auf ein mit Indiumzinnoxid (englisch indium tin oxide, ITO) beschichtetes Glassubstrat aufgebracht. Nach dem Trocknen erhält man somit separierte Partikel auf dem Substrat. Zusätzlich wurde ein nummeriertes Gitter auf das Glassubstrat photolitho-

### 3.2. Photoemissionselektronenmikroskopie



**Abbildung 3.3** | Photoemissionselektronenmikroskop (a) Schematische Darstellung des PEEM-Aufbaus; Unter streifendem Einfall werden mit einem fs-Laser Nanopartikel optisch angeregt. Mittels mehrfacher Photonenabsorption werden Elektronen aus räumlichen Bereichen erhöhter lokaler Felder extrahiert. Der Polarisationszustand des Anregungslichts wird mit einer  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte kontrolliert. Die emittierten Photoelektronen werden anschließend mit einer Elektronenoptik räumlich abgebildet, nach [228]. (b) LEEM-Aufnahme des mit einem nummerierten Raster strukturierten Probensubstrats: Nanopartikel sind als helle Punkte erkennbar (grün umrandeter Bereich), sowie Teile des Rasters: Rasterzahl und einer der Ränder. (c) PEEM-Aufnahme des gleichen in (b) untersuchten Bereichs des Probensubstrates: PEEM Signal basiert auf Elektronenemission, die Helligkeitswerte sind somit proportional zur Anzahl der Photoelektronen. Nanopartikel sind als helle Punkte erkennbar (grün umrandeter Bereich).

graphisch aufgebracht, um die Identifikation der einzelnen zu untersuchenden Partikel in verschiedenen experimentellen Aufbauten zu ermöglichen. Eine typische Nanopartikeldichte ist in Abbildung 3.3b gezeigt. In dieser LEEM-Aufnahme sind die hellen weißen Punkte Nanopartikel. Zusätzlich sind eine Kante des Gitters sowie die Koordinaten des Gitterkästchens sichtbar. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden die Proben auf eine Temperatur von 200K in einem Ultrahochvakuum-System gekühlt, um eventuelle optothermische Aufheizeffekte zu minimieren. Als Anregungsquelle wurde ein durchstimmbares Femtosekunden Ti : Saphir Lasersystem (Tsunami, Spectra Physics Inc.) benutzt. Die Wellenlänge kann von 720 nm bis 900 nm variiert werden. Die Pulsrepetitionrate wurde auf 80 MHz für eine Laserpulsdauer von 80 fs eingestellt. Die optische Anregung der Nanopartikel erfolgt unter streifendem Einfall in einem  $75^\circ$  Einfallswinkel zwischen dem Wellenvektor des Lasers und der Flächennormale des Substrats, Winkel  $\alpha$  in Abbildung 3.3. Die Polarisationsrichtung des Lasers wird mit Hilfe eines  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchens eingestellt. In diesem Aufbau entspricht s-Polarisation der elektrischen Feldkomponente, die senkrecht zur Einfallsebene ist. Für p-Polarisation ist die elektrische Feldkomponente parallel zur Einfallsebene. Die Einfallsebene wird durch den k-Vektor des Lasers und der Oberflächennormale des Probensubstrats definiert. Die

hohen Spitzenintensitäten der Femtosekunden-Laserpulse ermöglichen Multiphotonabsorptionen, welche zu nichtlinearer Photoemission führen [231]. Ausführliche Darstellungen und Ansätze für die nichtlineare Photoemission liefern [231, 232]. Die emittierten Elektronen werden mit dem kommerziellen Photoemissionselektronenmikroskop (Elmtec GmbH, PEEM/LEEM III) detektiert. Im PEEM-Abbildungsmodus werden Auflösungen von 20 nm erreicht. Dieser Modus erlaubt echte räumliche Abbildungen der emittierten Elektronen. Die Abbildung 3.3c ist eine solche PEEM-Aufnahme. Die Intensität bzw. die gemessene Helligkeit in einer bestimmten Fläche der PEEM-Aufnahme (grüner Kasten in der Abbildung 3.3) ist proportional zur aus diesem Teil der Probe (Abbildung 3.3b, grüner Kasten) stammenden Elektronenemission, welche ein direktes Maß für die lokale Feldintensität ist. Die Intensitäten wurden durch Integration über den räumlichen Bereich von Interesse nach einer Hintergrundkorrektur der PEEM-Aufnahmen berechnet. Das Instrument kann darüber hinaus auch im LEEM-Modus betrieben werden, sodass die Morphologie der Proben mit Hilfe von rückgestreuten Elektronen mit einer Auflösung kleiner als 10 nm abgebildet werden kann. Die bereits diskutierte Abbildung 3.3b, ist eine solche LEEM-Aufnahme. Im Falle von Gold beträgt die Austrittsarbeit 5eV, sodass nach dem Einstein-Gesetz nur Photonen der Wellenlänge 270 nm und kleiner zu einer linearen Photoemission führen können; die Austrittsarbeit ist die Schwelle für die lineare Photoemission. Unterhalb dieser Schwelle, d.h. für größere Wellenlängen, ersetzen nichtlineare Prozesse die immer energetisch unwahrscheinlicher werdende lineare Photoemission. An dieser Stelle wird auf die detaillierte Diskussion des Übergangs von linearer zu nichtlinearer Photoemission in der Arbeit von Monchicourt et al. [233] hingewiesen. Photonen mit den hier verwendeten Wellenlängen (720-920 nm) können nur durch eine drei-Photonen-Absorption eine Photoemission energetisch bewirken [228], was in Kapitel 5 nochmals bestätigt wird. Zusätzlich wird das Austreten der Photoelektronen einerseits durch die nach Anregung der Partikelplasmonen entstehende lokale Feldüberhöhung [228, 232] andererseits durch die auftretenden elektromagnetischen Singularitäten an kleinen Krümmungsradien, wie z.B. Spitzen, favorisiert [227]. In unseren Experimenten an den Nanosternen profitieren wir aufgrund der Spitzen von beiden Effekten, wie im Kapitel 5 detailliert erläutert wird.

## 3.3 Mechanische Manipulation nichtsphärischer Nanopartikel

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene nichtsphärische Goldnanopartikel, wie Sterne und Bipyramiden, hinsichtlich ihrer plasmonischen Eigenschaften untersucht, um alternative Geometrien zu sphärischen Partikeln mit verbesserter Verstärkung der elektromagnetischen Felder zu nutzen. Bei geeigneter optischer Anregung bildet sich an den Spitzen dieser Nanopartikel ein elektromagnetischer Heißpunkt. Wie in Abschnitt 2.4 erklärt wurde, entstehen diese elektromagnetischen Feldüberhöhungen auch im Partikelzwischenraum zwischen eng aneinander liegenden Partikeln. Kombiniert man die beiden Effekte, so ist in der Lücke zwischen zwei Partikeln mit Spitzen eine räumlich lokalisierte starke Überhöhung des elektrischen Feldes zu erwarten. Aus dieser Motivation heraus wurden im Rahmen dieser Arbeit Paare (Dimere) aus nichtsphärischen Goldnanopartikeln durch Manipulation mit einem Rasterkraftmikroskop [40, 234–237] gebildet. Ähnlich wie bei einem Hohlraumresonator kann durch den Abstand [40, 47, 137, 238] und die relative Orientierung der Partikel [239–243] die Größenordnung der Feldüberhöhung und die Frequenz, bei der diese auftritt, eingestellt werden. Dies kann durch gezielte Nanomanipulation bipyramidaler Nanopartikel mit Rasterkraftmikroskopie erreicht werden. Im Folgenden wird kurz die Funktionsweise des verwendeten Rasterkraftmikroskops (AFM, eng. Atomic Force Microscope)[244] erklärt. Die zeilenweise mechanische Abtastung der Oberfläche erfolgt mit einer an einer Blattfeder (eng. Cantilever) befindlichen Spitze. Die Bewegung der Spitze wird mit Piezostellelementen bewerkstelligt. Repulsive, Coulomb- und Pauli-Abstossung, und attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche führen zu Änderungen der Blattfederkrümmung. Mittels eines an der Oberseite der Blattfeder reflektierten Laserstrahls werden diese Krümmungsänderungen auf einem 4-Segment-Photodetektor registriert und daraus die Topographie der Oberfläche errechnet. Das AFM kann in zwei verschiedenen Betriebsmodi verwendet werden: dem Kontaktmodus (eng. contact mode) und dem Betrieb mit einer zu Schwingungen angeregten Spitze (eng. intermittent contact oder tapping mode).

Im Kontaktmodus definiert eine feste Amplitude der repulsiven Kraft den Kontakt zwischen Probenoberfläche und AFM-Spitze. Eine Regelelektronik hält diese Kraft konstant über Höhenänderungen der Piezoelemente, sodass die ruhende AFM-Spitze immer den gleichen Abstand von der Oberfläche hat.

Im intermittierenden Modus oszilliert die AFM-Spitze zwischen Probenkontakt und Luft. Die Anregung der Schwingung erfolgt extern bei einer festen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz der Blattfeder. Die Resonanzfrequenz des Systems wird durch Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probenoberfläche verändert. Die Phase zwischen Anregung und Schwingung und die Schwingungsamplitude verändern sich dadurch auch. Beim Abbilden der Probe wird die Schwingungsamplitude als Regelsignal genutzt, sodass die Amplitude durch einen Regelkreis konstant gehalten wird. In diesem Modus ist die Dauer des Spitzen-Probenoberflächen-Kontakts kurz. Der aufgrund der relativen Bewegung der Spitze in Bezug auf die Probe auftretende Einfluss von Querkräften ist in diesem Modus nahezu ausgeschlossen. Die laterale Auflösung in unserem Fall ist jedoch so hoch wie im Kontaktmodus und von der Schärfe der Spitze bestimmt. Die mechanische Herstellung von Dimeren mittels Manipulation erfolgt in zwei unterschiedlichen Hauptschritten mit der gleichen Rasterkraftmikroskopspitze: Abbildung der Topographie und als zweites die gezielte Verschiebung und anschließende Anordnung der Partikel, um definierte Strukturen zu bilden [40]. Da nicht nur die Herstellung sondern auch die optischen Eigenschaften dieser Nanoresonatoren von Interesse sind, werden die Probensubstrate, wie im vergangenen Abschnitt beschrieben, geeignet für die Einzelpartikelspektroskopie hergestellt. Zunächst müssen die Bipyramiden in ausreichender Anzahl und als Einzelpartikel auf der Oberfläche der Probe gleichmäßig verteilt sein. Synthese bedingt ist die Ausbeute an Bipyramiden 30%, sodass vor der Abbildung der Topographie der Probe mit Hilfe des Dunkelfeldmikroskops nach geeigneten Bereichen mit sehr geringer Konzentration der anderen Partikelarten auf der Probenoberfläche gesucht wurde. Darüber hinaus sollen die Abstände der Bipyramiden voneinander nicht allzu groß sein, da exakte Manipulation nur über Strecken von wenigen Mikrometern möglich ist. Das bereits beschriebene Zahlenraster auf den Substraten erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Partikelposition. Die Abbildung der Topographie erfolgt abschnittsweise für diese als optimal bestimmten Probenbereiche. Hierfür wurde das AFM im intermittierenden Modus betrieben. Nachdem entsprechende Bereiche mit Bipyramiden gefunden wurden, werden über zahlreiche Manipulationsphasen mit abwechselnden Schritten zwischen Manipulation in Kontakt-Modus und Abbildung der Topographie Dimere hergestellt. Für eine Manipulation wird in den Kontakt-Betriebsmodus des AFM gewechselt. Die AFM-Spitze kann über die Piezostellelemente Nanometer-genau positioniert werden und Manipulationspfade können mittels des Geräteprogramms exakt definiert werden. Da die AFM-Spitze nicht für den tatsächlichen Kontakt mit Objekten konstruiert wurde, sind nur bestimmte Spitzentypen hierfür geeignet. Die entscheidenden Kriterien sind

### 3.3. Mechanische Manipulation nichtsphärischer Nanopartikel

---

einerseits die Form und möglichst kleine Krümmungsradien, um gute Auflösungen in der Topographie zu erzielen. Andererseits die Bruchfestigkeit und Form der Blattfeder für genaue Positionierung und Manipulation. Siliziumspitzen mit besonderem Design<sup>8</sup> wurden verwendet. Dieses Design erlaubt die tatsächliche Spitze zu erkennen, was die grobe Positionierung der Spitze im gewünschten Bereich erleichtert. Im Kontaktmodus wird der Abstand der Spitze von der Oberfläche durch die Regelelektronik konstant gehalten. Dieser Abstand kann durch die Geräteprogramme eingestellt werden. Für die Manipulation ist dieser Abstand möglichst klein zu wählen. Beim Antreffen eines Nanopartikels können die z-Piezos nicht schnell genug durch die Regelelektronik angesteuert werden. Eine Verschiebung des Partikels in die Bewegungsrichtung der AFM-Spitze erfolgt. Zugleich wird aber die Wahrscheinlichkeit einer Verschmutzung oder eines Bruches der Spitze erhöht. Die Härte des Kontaktes mit der Oberfläche und der Auftreffwinkel auf den Nanopartikel, sowie die Geschwindigkeit der Spitze werden so gewählt, dass der Kontakt möglichst kurz wird und die Spitze möglichst wenig belastet wird. Die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination der Spitze wird dadurch vermindert. In Kapitel 7 werden die zur Herstellung der Dimere notwendigen Manipulationsschritte detailliert erklärt.

---

<sup>8</sup>Modell AdvancedTec NC der Firma NanoSensors

# 4 Synthese und Charakterisierung kolloidaler Nanopartikel

Eines der wesentlichen Ziele dieser Arbeit ist, wie bereits erwähnt, alternative Nanopartikelgeometrien zu finden, die einerseits ähnliche oder sogar verbesserte plasmonische Eigenschaften aufweisen als die bekannten sphärischen Nanopartikel, andererseits mehr Flexibilität bezüglich der räumlichen Position der stark lokalisierten Feldverstärkungen erlauben, um Hybridsysteme aus Molekülen und diesen Partikeln zu bilden. In Kapitel 2 wurden bereits Nanopartikel mit scharfen Spitzen oder Zacken vorgestellt. Diese erscheinen als perfekte Kandidaten mit den gewünschten Eigenschaften, wie theoretische Betrachtungen und vorläufige Experimente zeigen. In Kapitel 5 wird der erstmalige experimentelle Nachweis für die Lokalisierung der Heißpunkte an den Spitzen der Nanosterne und ihre selektive Anregung vorgestellt. Dieses, mit der im Kapitel 6 gezeigten Detektion der Ramansignale aus einzelnen Nanosternen und die hohen Ramanverstärkungsfaktoren zeichnen die Nanosterne als hervorragende Alternative zu bekannten Raman-Sonden aus. Ausschlaggebend für die durchgeführte optische Einzelpartikelspektroskopie ist die kontrollierte und sortenreine Herstellung dieser nichtsphärischen Nanopartikel. Hierfür wurden bekannte Synthesemethoden erweitert und derart verändert, dass jeweils für die optischen Experimente oder die mechanische Manipulation geeignete Nanopartikel in ausreichender Menge erhalten wurden.

## 4.1 Synthese nichtspärischer Nanopartikel

In der letzten Dekade wurde für die Nanopartikelherstellung mit kontrollierter Morphologie eine Vielzahl von kolloidchemischen Strategien vorgestellt. Diese Strategien befinden sich jedoch immer noch im Entwicklungsstadium und das sehr breite Spek-

## 4.1. Synthese nichtsphärischer Nanopartikel

---

trum der eingesetzten Reaktionsbedingungen und Reagenzien wird ständig erweitert. Die vorgestellten Methoden unterscheiden sich in der Form der Partikel, der Ausbeute, des Bildungsmechanismus sowie ihrer Reproduzierbarkeit. Bis auf wenige Fälle konnte aber keine einfache Beziehung zwischen der Synthesestrategie und der Partikelmorphologie festgestellt werden. Vielmehr können einerseits Nanopartikel mit der gleichen Morphologie von sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Strategien gewonnen werden. Auf der anderen Seite entstehen Partikel mit einer Vielzahl von Morphologien auch unter einer bestimmten Synthesebedingung. Allerdings haben sich bestimmte Methoden wie photochemische Techniken [245, 246], die auf Matrizen basierende elektrochemische Synthese [247, 248], Hochtemperatur-Polyol-Synthese [249, 250] und der keimvermittelte Wachstumsansatz mit vorgeformten Keimen [251] als beliebte Strategien zur Herstellung von nichtsphärischen Nanopartikeln etabliert. Im Folgenden wird kurz die allgemeine Synthesestrategie, die eingesetzt wurde, um die Nanopartikel zu produzieren, diskutiert: Die Methode des keimvermittelten Wachstums (eng *Seed-Mediated Growth Method*). Dieses Wachstumsprotokoll ist seit Jahrzehnten bekannt und wurde genutzt, um sphärische Partikel der gewünschten Größen durch stufenweise Vergrößerung herzustellen [252–254]. Ihre Verwendung in der gezielten Herstellung von Nanopartikelformen ist relativ neu [251]. Jedoch stellt sie eine der populärsten Strategien für die wässrige Synthese kolloidaler Nanopartikel dar. Wie in den zahlreichen Übersichtsartikeln [18, 250, 255–258] zusammenfassend berichtet wird, wurde dieser Ansatz in den letzten Jahren benutzt, um eine spektakuläre Vielfalt an Formen zu synthetisieren, z.B. lineare, gebogene, oder planare Nanopartikel, sowie komplexe verzweigte 3D-Geometrien oder heterogene Nanopartikel aus verschiedenen Metallen.

### 4.1.1 Methode des keimvermittelten Wachstums

Zunächst wird im folgenden Abschnitt auf die Herstellung von Goldkeimen eingegangen. Im Anschluss werden die entscheidenden Faktoren für ein kontrolliertes Wachstum nichtsphärischer Partikel erläutert.

#### Herstellung der Keimpartikel

Die Methode des keimvermittelten Wachstums basiert auf sehr kleinen Metallpartikeln ( $\approx 2-5$  nm) die als Wachstumskeime für weitere Metallionen dienen. In einer wässrigen Lösung wird zunächst der Goldprecursor Hydrogentetrachloridoaurat(III) ( $HAuCl_4$ , 99.9+, Sigma-Aldrich, Goldsalz) mit dem starken Reduktionsmittel Natriumborhydrid

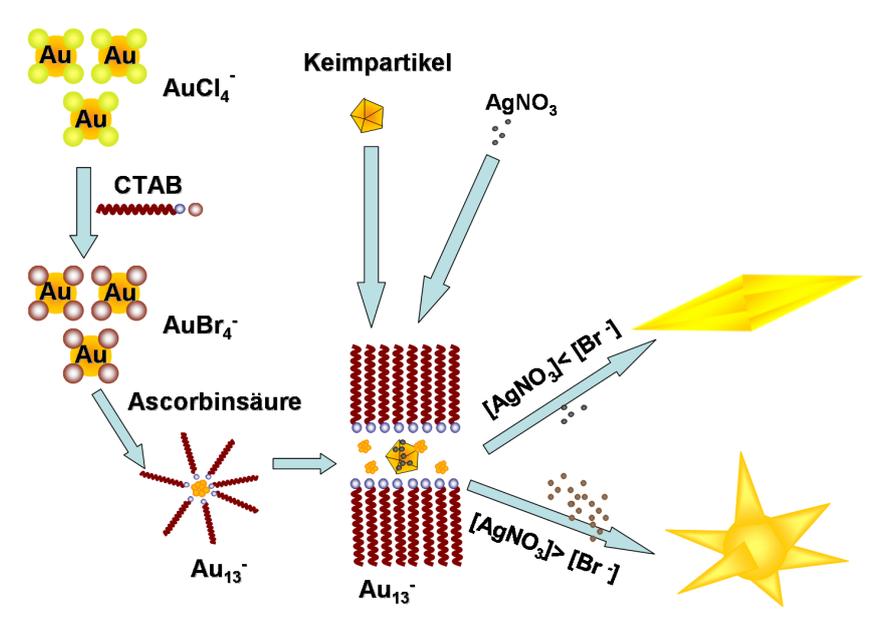
bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Natriumcitrat reduziert. Metallionen bilden sehr kleine Kluster in der Lösung. Diese Kluster können mit weiteren Metallionen kollidieren oder sich wieder auflösen und Metallionen liefern. Ist eine kritische Größe für diese Kluster erreicht, bilden sich schließlich stabile bis 5 nm große Keimpartikel. Das Natriumcitrat dient als Stabilisator. Obwohl das Keimpartikelwachstum schneller abläuft, wird die Lösung für mehrere Stunden inkubiert, damit das überschüssige Borhydrid mit Wasser reagiert. Die Morphologie der Keimpartikel ist einer der bestimmenden Faktoren für das Aussehen der endgültigen Nanopartikel [71, 251, 259–262]. Für die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel, wurden Keimpartikel nach der von Jana und Mitarbeitern publizierten Methode hergestellt [263]. Man erhält eine Dispersion von Keimpartikeln von 3 nm Durchmesser und sehr geringer Polydispersität in Form und Größe der Partikel. Im deutlichen Gegensatz zu anderen Keimpartikeln sind sie Dekaeder-Zwillingskristalle [259]. Die fünfeckige Symmetrie der Keime ist entscheidend für die Herstellung asymmetrischer Nanopartikel, da die fünf Netzebenen alle (111)-Ebenen sind [259]. Im späteren Verlauf wird dieser Zusammenhang zwischen den Kristallebenen der Keimpartikel und der endgültigen Form der Nanopartikel kurz erklärt. Weitaus detailliertere Erklärungen finden sich in [256, 259]. Diese kleinen Keimpartikel werden in einem späteren Schritt zur Wachstumslösung, welche die gleichen Metallionen zusammen mit einem schwachen Reduktionsmittel, in der Regel Ascorbinsäure (Vitamin C), sowie anderen Zusatzstoffen wie stabilisierenden Liganden enthält, hinzugegeben. Bei Raumtemperatur werden während der Partikelwachstumsreaktion die Metallionen der Wachstumslösung an der Oberfläche der Keimpartikel reduziert. Durch Variation der Konzentration sowie der internen Struktur, der Facetten, der Zusammensetzung und der Größe der Keimpartikel in der Wachstumslösung können Nanopartikel unterschiedlicher Größe und Form hergestellt werden [256, 262, 264]. Im Gegensatz zu größeren sphärischen Nanopartikeln ist die Anwesenheit eines strukturvermittelnden Reagenz entscheidend für die Herstellung von Nanosternen oder Biyparmiden [264]. Cetyltrimethylammoniumbromid (*CTAB*), wie in unserem Fall, ist einzigartig dazu geeignet diese Nanopartikel zu formen [264]. Der detaillierte Mechanismus wird in den folgenden Absätzen erläutert.

### **Wachstumsmechanismen von Nanobipyramiden und Nanosternen**

Bipyramidale Goldnanopartikel mit ausreichenden Ausbeute von 30% wurden im wesentlichen nach dem Syntheseverfahren von Liu und Mitarbeitern hergestellt [259]. Die

## 4.1. Synthese nichtspärlicher Nanopartikel

Nanosterne wurden nach einer von Dr. Tapan Sau entwickelten Methode ohne Keimpartikel hergestellt. Da allerdings die Unterschiede der letzteren genannten Methode und der publizierten keimvermittelten Herstellungsmethoden [265] für das Verständnis der fundamentalen Prinzipien der Wachstumsmechanismen nicht relevant sind, werden im Folgenden die beeinflussenden Faktoren dieser Mechanismen anhand der keimvermittelten Synthese illustriert. Die Reagenzien, ihre Konzentrationen und Synthesebedingungen

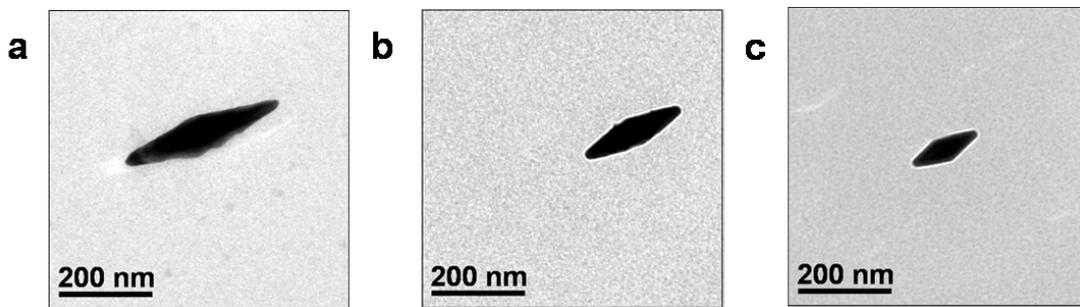


**Abbildung 4.1** | Illustration der stattfindenden Reaktionen im keimvermittelten Wachstumsprozess von Nanosternen und Bipyramiden; nach [73, 264, 266–268]

gen sind für beide Nanopartikelsorten gleich, lediglich das Verhältnis der Reagenzien zueinander in der Syntheselösung unterscheidet sich. Die in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen sind Erfahrungswerte und basieren auf den publizierten Konzentrationen nach [259] im Falle der Bipyramiden und [265] für die sternförmigen Partikel. Sie variieren leicht von Synthese zu Synthese. Aus diesem Grund wird auf die genaue Angabe der verwendeten Volumina und Endkonzentrationen verzichtet, und nur auf die phänomenologischen Aspekte eingegangen. Das in Abbildung 4.1 dargestellte Reaktionsschema wird nun Schritt für Schritt erläutert.

Eine 0.1 M wässrige Lösung von *CTAB* wird mit einer 0.01 M wässrigen Goldsalzlösung ( $\text{HAuCl}_4$ ) bei 31°C gemischt. Bei dieser Temperatur bleibt die *CTAB*-Lösung flüssig. Die Chlorionen des Goldsalzes werden durch die Bromidionen des *CTAB* ausge-

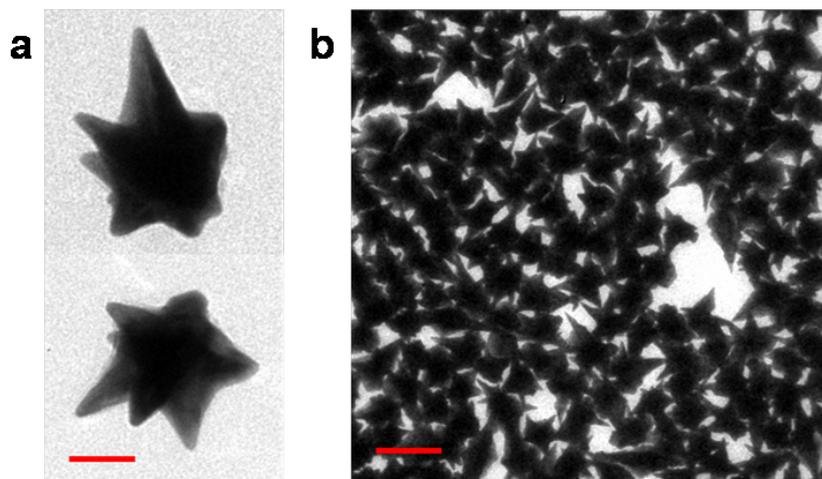
tauscht. Nach der Zugabe einer 0.1M Ascorbinsäurelösung werden die Goldionen Au(III) zu Au(I) reduziert. Die reaktiven Au(I)-Ionen bilden nach gegenseitigen Zusammenstößen kleine  $Au_{13}$ -Kluster, welche von den *CTAB*-Molekülen schwach stabilisiert werden [266]. Die zu dieser Lösung hinzugegebenen Keimpartikel werden ebenfalls von *CTAB* stabilisiert [264–266]. An der Oberfläche der Keim-Partikel werden die  $Au_{13}$ -Kluster reduziert. Die beschriebenen Reaktionen erfolgen sehr schnell. Die tatsächliche Nanopartikelsynthese wird erst mit der Zugabe von einer 0.01M Silbernitrat-Lösung induziert. In Anwesenheit von Silberionen werden die gewünschten Nanopartikelformen erzeugt [264–266]. Die Silberionen lagern sich bevorzugt an den (110)-Kristallebenen an, sodass



**Abbildung 4.2** | Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bipyramiden: Mit steigender Konzentration der Keimpartikel werden die Bipyramiden kleiner, falls alle anderen Reaktionsparameter nicht variiert werden. (a) Im Falle weniger Keimpartikel wachsen die Partikel bis zu einer Länge von 350 nm. (b) Bei einer 4-fachen Menge an Keimpartikeln in Vergleich zu (a) wird die Länge der Bipyramiden halbiert. (c) Die 12-fache Menge der Keimpartikel im Vergleich zu (a) erzeugt Nanopartikel mit einer Länge von 80 nm. Man erkennt, dass der exakte Zusammenhang zwischen Länge der Bipyramiden und Keimpartikelkonzentration nicht trivial ist.

das Wachstum in dieser Richtung gehemmt wird [256]. Diese sogenannte *Silberblockade* ist weniger stark für die (100)- und noch schwächer für die (111)-Ebenen [256, 266]. Die Bromidionen zeigen eine große Affinität für die (100)-Ebenen [73]. Das Verhältnis der Silberionen zu den Bromidionen [256, 264], sowie das Verhältnis Gold- zu Silberionen [268] entscheiden somit über das Endprodukt.

Moderate Silberkonzentrationen liefern bei einem Überschuss an *CTAB* bipyramidale Nanopartikel. Die Ascorbinsäure- und die Keimpartikelkonzentration sind für Aspektverhältnis, Länge der Bipyramiden und Krümmungsradien der Spitzen verantwortlich. Mit kleiner werdenden Keimpartikelkonzentrationen bei sonst gleichbleibenden Synthesebedingungen nehmen die Längen der Bipyramiden zu. Das Aspektverhältnis steigt



**Abbildung 4.3** | Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nanosternen: (a) Zwei charakteristische Vertreter der verwendeten Proben. Die rote Skala entspricht 40 nm. (b) Grossflächige Aufnahme, einer Lösung von Nanosternen, rote Skala entspricht 200 nm. Ersichtlich wird die riesige Vielfalt an Sternformen, die in einer typischen Ausbeute von 70% vorliegen.

dementsprechend auch. In der Abbildung 4.2 sind für steigende Keimpartikelkonzentration von a nach c die typischen Bipyramiden dargestellt. Die Ausbeute dieser Partikel variiert zwischen 20% und 30%. Die Spitzen der Bipyramiden haben typischerweise Krümmungsradien kleiner als 10 nm, meistens um 5 nm. Die Aspektverhältnisse von 4:1 oder 5:1 bei Bipyramidenlängen über 100 nm eignen sich besonders gut für die mechanische Manipulation mittels des Rasterkraftmikroskops, sodass die Synthese auf diese Partikelspezifikationen optimiert wurde.

Bei größeren Silberkonzentrationen entstehen Nanosterne. Allerdings nimmt mit steigender Silberionenkonzentration die Anzahl der Spitzen, die Spitzenschärfe und die Abmessungen der Sternkörper ab [267, 268]. Die Anzahl der Spitzen, die Spitzenschärfe und die Abmessungen der Sternkörper nehmen jedoch mit steigender Ascorbinsäurekonzentration zu [267, 268]. Im Vergleich zu den Ausbeuten bei der Synthese von Bipyramiden können bei der Herstellung von Sternen Ausbeute größer als 70% erreicht werden. In der verwendeten Methode erhält man Nanosterne mit einem 70-90 nm großen Sternkörper. Kleine Änderungen der Reagenzienkonzentrationen zeigten keinen nennenswerten Einfluss auf diese Abmessungen. Das Syntheseverfahren wurde nur hinsichtlich Anzahl, Länge und möglichst kleiner Krümmungsradien der Spitzen optimiert. In der Abbildung 4.3a sind charakteristische Partikelformen für die Nanosternsynthese

se gezeigt. Die Länge der Spitzen variiert zwischen 45-80 nm, mit Krümmungsradien unter 5 nm. Aus der Abbildung 4.3b wird die Polydispersität hinsichtlich der Partikelmorphologie und die hohe Ausbeute an sternförmigen Partikeln deutlich. Sowohl die Bipyramiden als auch die Nanosterne wachsen innerhalb einer 3 stündigen Inkubationszeit vollständig aus, wobei bereits nach 15 Minuten eine sehr große Anzahl der jeweiligen Partikel vorliegt. Die Partikellösungen wurden anschließend durch Zentrifugation (6000 U./min für 6 min) von überschüssigen Reagenzienresten zweifach aufgereinigt.

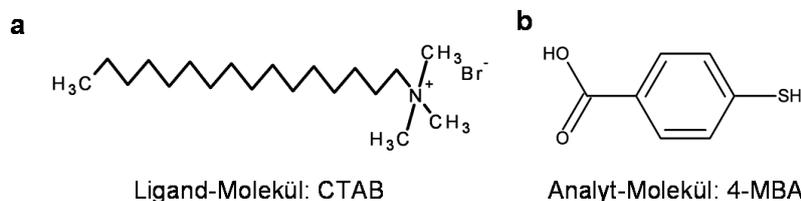
## 4.2 Herstellung von Hybridsystemen für oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Für quantitative Messungen ist in der SERS-Spektroskopie die Bestimmung der genauen Anzahl der am Streuprozess beteiligten Analytmoleküle essentiell. Dies stellt eine große Herausforderung im Falle von Nanopartikeln als SERS-Substraten dar. Denn die Berechnung der Konzentration der Nanopartikel in Lösung und der Konzentration der Analytmoleküle ist nicht ausreichend, sondern das Entscheidende ist die Oberflächenbedeckung der Partikel mit adsorbierten Molekülen. Für Nanopartikel mit einem besonders stark an der Goldoberfläche adsorbierten Liganden gestaltet sich dessen Ersetzung durch den Analyten von Interesse besonders schwierig, darunter fallen auch Nanopartikel die mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) synthetisiert werden [269, 270]. Die Annahme einer vollständigen Oberflächenbedeckung der Nanopartikel durch eine Monoschicht der Analytmoleküle, wie meistens berichtet, könnte in vielen Fällen nicht zutreffend sein [271], vor allem auf konventionellen SERS-Substraten bestehend aus Einzellagen von Nanopartikeln. Jedoch ist für SERS-Experimente die Realisierung einer selbstaggregierten Monoschicht (engl. self assembled monolayers, im weiteren Verlauf SAMs) ausschlaggebend, insbesondere für die Bestimmung der Verstärkungsfaktoren. Diese kann durch die Wahl der Analytmoleküle und der geeigneten Austausch-Reaktion weitgehend realisiert werden.

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, wird für die in dieser Arbeit untersuchten Partikel CTAB als stabilisierender Ligand verwendet. Die chemische Struktur von CTAB ist in Abbildung 4.4 illustriert. Die Adsorption von CTAB an die Goldoberfläche erfolgt elektrostatisch über die Br-Ionen als Bindeglied zwischen dem 4-wertigen Stickstoff und der Goldoberfläche [270]. Die CTAB-Moleküle bilden eine Doppelmembranstruktur um die Goldnanopartikel. Die äußere Schicht ist mit der inneren über hydro-

## 4.2. Herstellung von Hybridsystemen für oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

---

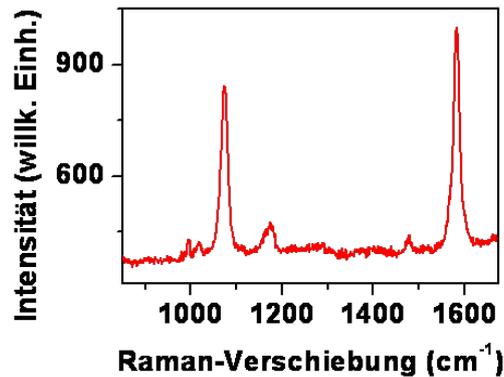


**Abbildung 4.4** | Ligand- und Analytmolekül: (a) Strukturformel von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB): Ligand, welcher während der Synthese die Nanopartikel stabilisiert. (b) Strukturformel von 4-Mercaptobenzoessäure(MBA): Analytmolekül, verwendet für die Ramanspektroskopie. Die Schwefelgruppe bindet bevorzugt an die Goldoberfläche, somit wird das CTAB über einer Ligandenaustauschreaktion ersetzt.

phobe Wechselwirkungen verbunden. Die hydrophilen Kopfgruppen sind für die innere Schicht, wie bereits beschrieben, an die Goldoberfläche gebunden oder für die äußere Schicht im wässrigen Medium [269]. Diese Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt, um die Nanopartikel mit den gewünschten Analytmolekülen, nämlich 4-Mercaptobenzoessäure, zu funktionalisieren. MBA ist nur schwer wasserlöslich, aber sehr leicht löslich in Ethanol. Das Vorhandensein von Ethanol in der Nanopartikel-Dispersion schwächt die Bindung der CTAB-Moleküle untereinander. Die äußerste Schicht der CTAB-Doppelmembran destabilisiert sich, gefolgt von der inneren. Zusätzlich wird die Bindung der CTAB-Moleküle an das Gold geschwächt, und die Nanopartikeloberfläche wird somit für die MBA-Moleküle zugänglicher. 4-Mercaptobenzoessäure (MBA, engl. 4-Mercaptobenzoic acid) verfügt über eine Thiol-Gruppe (SH), eine Carboxyl-Gruppe (COOH) und einen Benzol-Ring, wie in Abbildung 4.4b illustriert wird. Im Unterschied zur elektrostatischen Bindung der CTAB-Moleküle bindet das MBA-Molekül kovalent über das Thiol an die Goldoberfläche, sodass der Ligandenaustausch bevorzugt wird. Ein weiterer Vorteil der MBA-Moleküle ist die Ausbildung von SAMs auf Goldoberflächen [271]. Die MBA-Moleküle stabilisieren die Nanopartikel und minimieren eine eventuelle Aggregation der Partikel in Lösung.

In dieser Arbeit wurden SERS-Experimente sowohl an Einzelpartikeln als auch an dünnen Schichten von dicht gepackten Partikeln durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 3 erläutert wurden die Nanopartikel auf Glasdeckgläser in unterschiedlichen Konzentrationen aufgetropft, um entweder isolierte oder dicht gepackte Partikel zu erhalten. Die MBA-Funktionalisierung der Nanopartikel wurde entweder durch direkte Zugabe von MBA in der Wachstumslösung oder über Ligandenaustauschreaktionen für die dicht gepackten Partikelproben erreicht. Im letzteren Fall wurden die Proben mit den zuvor auf-

gebrachten dicht gepackten Partikeln in einer 2 oder 10 mM Lösung von MBA-Ethanol für 24 Stunden inkubiert. Anschließend wurden sie mehrmals mit Ethanol gespült und in einem Stickstoffstrom getrocknet.



**Abbildung 4.5** | Oberflächenverstärktes Ramanspektrum von MBA auf Gold: Ramanspektren von einem dünnen mehrschichtigen Film aus dicht gepackten Nanosternen mit SAMs von MBA funktionalisiert. Die zwei dominanten Ramanlinien bei  $1068\text{ cm}^{-1}$  und  $1572\text{ cm}^{-1}$  werden den Moden für Deformationen des Benzol-Rings zugeordnet [271–273].

Die direkte Zugabe von MBA-Molekülen in die Wachstumslösung erwies sich als vorteilhaft für die Einzelpartikelspektroskopie. Denn um den Abbau der SAMs in der Luft zu vermeiden, müssen die bereits aufgetropften Proben innerhalb von 3 h nach der Herstellung untersucht werden. Obwohl diese Hybridsysteme bis zu mehreren Tagen in Lösung stabil waren, wurden die Proben unmittelbar nach der Herstellung vermessen.

Das SERS-Spektrum von MBA-Molekülen auf Goldoberflächen wird dominiert von zwei markanten Ramanlinien bei  $1068\text{ cm}^{-1}$  und  $1572\text{ cm}^{-1}$ . Ein SERS-Spektrum von MBA auf dicht gepackten Partikeln ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Diese Ramanlinien werden den Deformationsmoden des Benzol-Rings von MBA zugeschrieben [271–273]. Die zusätzlich zu den markanten Maxima in Abbildung 4.5 erkennbaren Ramanlinien werden in Kapitel 6 diskutiert.

## 4.2. Herstellung von Hybridsystemen für oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

---

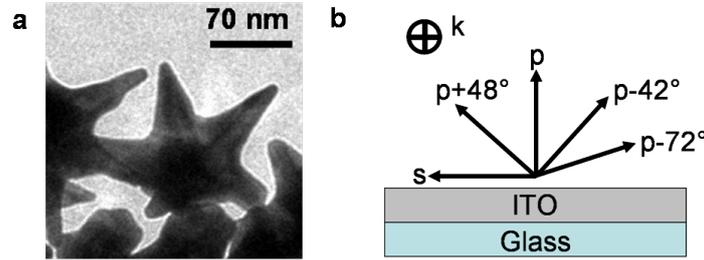
# 5 Selektive Anregung der individuellen plasmonischen Heißpunkte an den Spitzen einzelner Nanosterne

Die plasmonischen Heißpunkte gewinnen zunehmend an Interesse, da sie durch wesentliche Änderungen der lokalen optischen Zustandsdichte jegliche Licht-Materie-Wechselwirkung auf einer Nanometerskala verstärken. In Kapitel 2 wurde ihre Entstehung durch Edelmetallnanopartikel und Aggregate daraus, als Folge der Plasmonresonanzen erklärt. Bislang waren die meisten Untersuchungen auf die Feldüberhöhungen zwischen plasmonisch gekoppelten Nanopartikeln, vor allem Dimeren, beschränkt. Trotz der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Vorzüge solcher Nanoresonatorsysteme ist ihr Einsatz aufgrund der Lokalisierung der Heißpunkte im Partikelzwischenraum, auf spezielle Anwendungen limitiert. Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit wurde eine besonders interessante Klasse von plasmonischen Nanopartikeln untersucht, nämlich sternförmige Goldpartikel [55, 69–71]. Diese Nanosterne weisen mehrere Plasmonresonanzen mit ausgeprägter Polarisationsabhängigkeit im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich auf, in welchem die meisten biologischen Strukturen, wie Membranen, durchsichtig sind [274]. Nach theoretischen Vorhersagen treten starke Feldüberhöhungen an den Spitzen eines solchen Sterns auf [70, 71]. Angesichts der Morphologie eines solchen Nanosterns sind die nach außen gerichteten Spitzen für Moleküle frei zugänglich. Vor diesem Hintergrund bieten sich diese Nanopartikel als ein vielversprechendes alternatives System zu Dimeren an, vor allem für den Einsatz in komplexen biologischen Umgebungen. Unter Berücksichtigung relevanter theoretischer Vorarbeiten, insbesondere der Veröffentlichungen von Hao [70] und Khoury [55], sollte eine spektrale und räumliche Lokalisierung der Plasmonresonanzen der einzelnen Spitzen existieren. Infolgedessen

könnte es möglich sein, selektiv unterschiedliche individuelle plasmonische Heißpunkte in einem nanoskaligen Volumen anzuregen. Ein experimenteller Realraumnachweis für die Lokalisierung der optisch angeregten Heißpunkte an den Spitzen und ihre selektive Adressierung wurde bisher nicht erbracht. Mit dieser Problemstellung werden wir uns im folgenden Kapitel befassen. Als erstes werden wir zeigen, dass die plasmonischen Heißpunkte eines einzelnen Nanosterns tatsächlich an den Spitzen lokalisiert und damit leicht für Moleküle zugänglich sind. Neben dieser Lokalisierung der Heißpunkte werden wir desweiteren die mit Laserlicht selektive Anregung individueller Spitzen durch Photoemissionselektronenmikroskopie nachweisen. Diese Selektivität wird durch die Wellenlänge und Polarisationsrichtung des Anregungslichtes erreicht. Anschließend werden die Photoelektronenemissionsintensitäten und Dunkelfeldstreuenspektren des gleichen individuellen Nanosterns verglichen. Die auftretenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Techniken hinsichtlich der beobachtbaren Plasmonresonanzen, Abschätzungen der Feldverstärkung sowie die Sensibilität für Nah- und Fernfeld werden im Detail diskutiert.

## 5.1 Lokalisierung der Heißpunkte eines Nanosterns

Um die eindeutige räumliche Lokalisierung der optisch angeregten Heißpunkte nachzuweisen, verwendeten wir die in Abschnitt 3.2 beschriebene Kombination aus Photoemissionselektronen-, niederenergetischer Elektronen- und Rasterelektronenmikroskopie (PEEM, LEEM und SEM). Die untersuchten Nanosterne wurden mit der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Synthese in wässriger Lösung mit Hilfe von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Ligand hergestellt. Wie in Abbildung 5.1a gezeigt, bestehen die Partikel aus einem nahezu kugelförmigen Kern, aus dem fünf bis acht scharfe Spitzen nach außen zeigen. Die sehr kleinen Krümmungsradien dieser Spitzen betragen typischerweise etwa 5 nm. Die Partikel wurden auf mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete Glassubstrate aufgetropft. Die hinreichend niedrige Konzentration ermöglicht die optische Anregung einzelner Nanosterne unter Vermeidung der Kopplung der Plasmonen zwischen verschiedenen Partikeln. Die Substrate wurden zuvor wie in Abschnitt 3.2 erklärt mit einem Raster strukturiert, um eine spätere Charakterisierung der gleichen Nanosterne mit den verschiedenen experimentellen Methoden (vgl. Kapitel 3) zu ermöglichen. PEEM-Messungen wurden mit dem zuvor beschriebenen Aufbau,



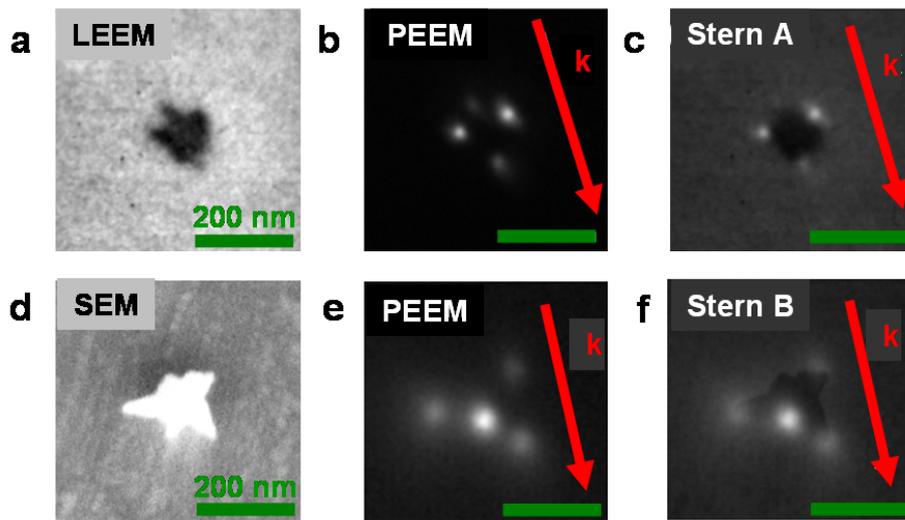
**Abbildung 5.1** | (a) Transmissionselektronenmikroskopie-Bild eines typischen Goldnanosterns (Maßstab ist 70 nm). (b) Skizze der Anregungspolarisationen

dessen Prinzip in Abbildung 3.3a erklärt wird, durchgeführt<sup>1</sup>. Die einzelnen Nanosterne werden bei niedriger Temperatur gehalten ( $\approx 200$  K), wodurch störende optothermische Aufheizeffekte minimiert werden. Die Anregung erfolgt unter streifendem Einfall (Winkel von  $75^\circ$  zwischen der Oberflächennormalen und dem  $k$ -Vektor) mit dem gepulsten Ausgang eines modengekoppelten Titan-Saphir-Lasers ( $\lambda = 720 - 940$  nm, Repetitionsrate von 80 MHz, Pulsbreite 80 fs). Wie in Abschnitt 2.6 beschrieben wurde, liegen die mit den Spitzen des Sterns assoziierten Plasmonresonanzen in diesem Spektralbereich [69, 70], sodass durch die Variation der Wellenlänge eine resonante Anregung der Spitzen ermöglicht werden soll. Im Gegensatz zu anderen Methoden, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert wurde, ist eine exakte Einstellung der Polarisierung mit einer  $\frac{\lambda}{2}$ -Wellenplatte möglich. Die verwendeten Anregungspolarisationen sind für eine bessere Veranschaulichung in der Abbildung 5.1b skizziert. Für unsere Messungen wurden die p-Polarisation und Polarisierungen um  $-72^\circ$ ,  $-42^\circ$  und  $+48^\circ$  in Bezug auf die p-Polarisationsrichtung gedreht verwendet, im Folgenden als p-, p- $72^\circ$ -, p- $42^\circ$ -, p+ $48^\circ$ -Polarisation bezeichnet. Im Allgemeinen müssen für die Aufnahme der PEEM-Spektren mit großer Sorgfalt zusätzliche experimentelle Vorkehrungen getroffen werden. Das PEEM-Signal wird durch die Ausnutzung eines hoch nichtlinearen Photoemissionsprozesses, nämlich einer Drei-Photonenabsorption, erhalten. Die experimentellen Bedingungen wurden optimiert, um die grundlegenden Parameter des Beleuchtungsstrahlenganges während der Datenerfassung konstant zu halten, insbesondere hinsichtlich der Intensität, Pulsdauer und Fokusslage. Ohne diese Optimierung kann sich die Ausbeute in diesem hochgradig nichtlinearen Photoemissionsprozess drastisch für jede Variation der Wellenlänge ändern. Ein wichtiger Punkt der Photoemissionselektronenmikroskopie ist die Einzelpartikelanalyse. Wäh-

<sup>1</sup>Die PEEM-Daten wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der CEA Saclay in Frankreich überwiegend von unseren Kollaborationspartnern Dr. L. Douillard und G. Laurent gemessen.

## 5.1. Lokalisierung der Heißpunkte eines Nanosterns

rend Nanosterne schon zuvor mit Rayleigh-Streu- und Ramanspektroskopie untersucht wurden, wurden bis dato weder eine hochauflösende Abbildung der Nahfeldverteilungen noch eine spektrale Untersuchung auf der Ebene eines einzelnen Nanosterns berichtet. Eben dieses, nämlich der experimentelle Nachweis der Lokalisierung von optisch angelegten Heißpunkten an den Spitzen der einzelnen Nanosterne, wird von unseren gerade beschriebenen Messungen, als erstes wichtiges Ergebnis geliefert. Diesbezüglich wurden mehrere Nanopartikel mit PEEM vermessen. Anschließend wurde ihre Morphologie abgebildet, da ein wichtiger Punkt bei der Interpretation der PEEM-Daten die Frage ist, aus welchem Bereich der Probe Elektronen tatsächlich photoemittiert werden.



**Abbildung 5.2** | (a) LEEM-Bild des Nanosterns A: aufgenommen mit einer kinetischen Energie der Elektronen von 1,8 eV, (b) PEEM-Bild des Nanosterns A unter 730 nm Laser-Anregung: Zusammengesetztes Bild repräsentiert die Summe von zwei PEEM-Bildern unter p-Polarisation und p+40°-Polarisation (c) Überlagerung von (a) und (b), (d) SEM-Aufnahme des Nanosterns B (e) PEEM-Bildgebung: Zusammengesetztes Bild repräsentiert die Summe von drei PEEM-Bildern mit 860 nm Anregungswellenlänge und p-42°-Polarisation, 780 nm Anregungswellenlänge und p-Polarisation und 860 nm Anregungswellenlänge und p-Polarisation bzw. +48°-Polarisation (f) Überlagerung von (d) und (e). Der rote Pfeil repräsentiert den k-Vektor des Laserlichts. Die grünen Balken entsprechen einem Maßstab von 200 nm.

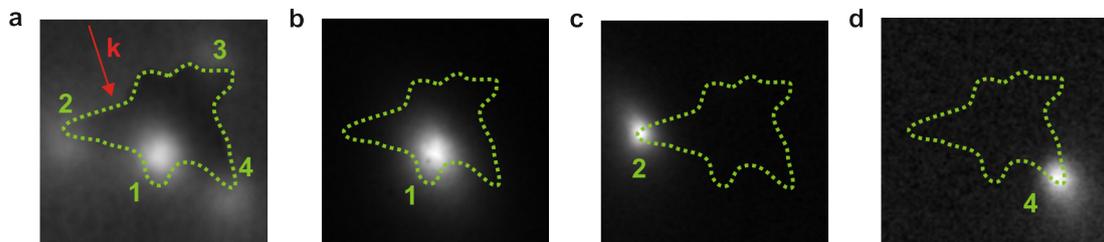
Die genaue räumliche Position der Felder wurde durch direkten Vergleich der Morphologie und der PEEM-Daten ermittelt. Abbildung 5.2 illustriert diese Lokalisierung für zwei verschiedene Nanosterne, die als Nanostern A und B bezeichnet werden.

Die Morphologie des Nanosterns A (Abbildung 5.2a) wurde während und nach der PEEM-Messung über den LEEM-Betriebsmodus des Aufbaus abgebildet. Unter der gepulsten Laserbestrahlung gab es keine spürbare Änderung der Nanopartikelform, was die Stabilität der Sterne hinsichtlich des PEEM-Verfahrens untermauert. In Abbildung 5.2a sind einige Spitzen des Sterns A deutlich sichtbar, obwohl die Auflösung im LEEM-Modus auf 10 nm limitiert ist. In Abbildung 5.2b wird ein zusammengesetztes Bild aus den PEEM-Daten für 730 nm Anregungswellenlänge und p- beziehungsweise p+40°-Polarisation des Anregungslasers gezeigt. Auffallend ist, dass die Photoelektronenemissionsintensität in nur wenigen sehr hellen Stellen konzentriert ist. Diese Gebiete mit hoher Intensität sind deutlich als vier räumlich getrennte und verschieden helle Punkte sichtbar. Wie im Abschnitt 3.2 bereits erklärt ist die Helligkeit in einer PEEM-Abbildung proportional zur gesamten Elektronenausbeute aus diesem Bereich. Daher entsprechen Bereiche hoher Intensität denjenigen Bereichen der Probe mit hohen elektromagnetischen Feldern. Die Superposition der PEEM-Daten dient der besseren Illustrierung der räumlichen Verteilung der Photoelektronenemissionsintensitäten. Denn wie wir später zeigen werden, zeigen diese Gebiete hoher Intensität in den einzelnen PEEM-Bildern eine charakteristische Abhängigkeit von der Laserpolarisation. Aus der in Abbildung 5.2c gezeigten Überlagerung der Morphologie (Abbildung 5.2a) und der PEEM-Daten (Abbildung 5.2b) für den Nanostern A erhalten wir erste klare Beweise dafür, dass die hellen Bereiche hoher Photoelektronenemissionsintensität räumlich mit den Standorten der Spitzen des Nanosterns A zusammenfallen. Identisches Verhalten wird auch im Falle des Nanosterns B beobachtet (Abbildung 5.2d-f). Die im zusammengesetzten Bild in Abbildung 5.2e gezeigten PEEM-Daten wurden bei 860 nm und p-42°, p- und p+48°-Polarisation und bei 780 nm für p-Polarisation der Laseranregung erhalten. Lediglich die Morphologie des Sterns B (Abbildung 5.2d) wurde nachträglich zu den PEEM-Messungen bei höherer räumlicher Auflösung mit einem SEM abgebildet. Die räumliche Lokalisierung der Heißpunkte an den Spitzen eines Nanosterns wird nun in Abbildung 5.2f besonders deutlich illustriert. In dieser Superposition der PEEM-Daten und der Morphologie sind mehrere Spitzen des Sterns zu erkennen. Ihre räumliche Lage stimmt mit den Bereichen hoher Feldintensitäten überein. Zusätzlich erkennt man die räumliche Einschränkung der Heißpunkte auf sehr kleine Volumina um die Spitzenkappen. Die räumliche Ausdehnung dieser Heißpunkte ist vergleichbar zu den Abmessungen der Spitzenkappen. Die theoretischen Vorhersagen hinsichtlich der Lokalisierung und Abmessung der Heißpunkte einzelner Nanosterne [70, 71] wurden nicht nur durch unsere Experimente bestätigt, sondern auch erstmalig mit einer hohen

räumlichen Auflösung nachgewiesen. Im Folgenden wollen wir ein zweites entscheidendes Resultat vorstellen, welches unsere Experimente simultan zur gezeigten räumlichen Lokalisierung liefern: die selektive Anregung einzelner Heißpunkte an individuellen Spitzen des Nanosterns. Dieses zweite wichtige Ergebnis erlaubt genaue Aussagen über die spektrale und Polarisationsabhängigkeit der Anregung einzelner Sternspitzen, sowie die Stärke der an den Spitzen auftretenden Heißpunkte.

## 5.2 Selektive Anregung einzelner Heißpunkte eines Nanosterns

Neben der gezeigten Lokalisierung der Heißpunkte, zeigen die aufgenommenen PEEM-Daten eine spektrale und Polarisationsabhängigkeit der Intensitäten. Bevor wir uns mit den genauen spektralen und Polarisationsabhängigkeiten der einzelnen Spitzen und den daraus gewonnenen Erkenntnissen ausführlich befassen, betrachten wir zunächst nur die jeweiligen Anregungswellenlängen und -polarisationen, für welche einzelne Spitzen hohe Photoemission zeigen. In Abbildung 5.3 sind die entsprechenden PEEM-Bilder des Nanosterns B dargestellt. Die vier verschiedenen Spitzen des Nanosterns B werden für eine Verwendung in der weiteren Diskussion nummeriert, wie in Abbildung 5.3a gezeigt. Der  $k$ -Vektor des Anregungslasers<sup>2</sup> wird durch den roten Pfeil repräsentiert.



**Abbildung 5.3** | Selektive Anregung einzelner Heißpunkte: (a) Nummerierung der Spitzen des Nanosterns B für eine Verwendung in der weiteren Diskussion. Maximale Photoelektronenintensität aus einzelnen Spitzen: (b) für 860 nm Anregungswellenlänge und p-Polarisation. (c) 860 nm und p-72°-Polarisation (d) 760 nm und p+48°-Polarisation

In Fall des Nanosterns B konnte eine maximale Photoelektronenintensität aus einzelnen Spitzen für 860 nm und p-Polarisation (Abbildung 5.3b), 860 nm und p-72°-

---

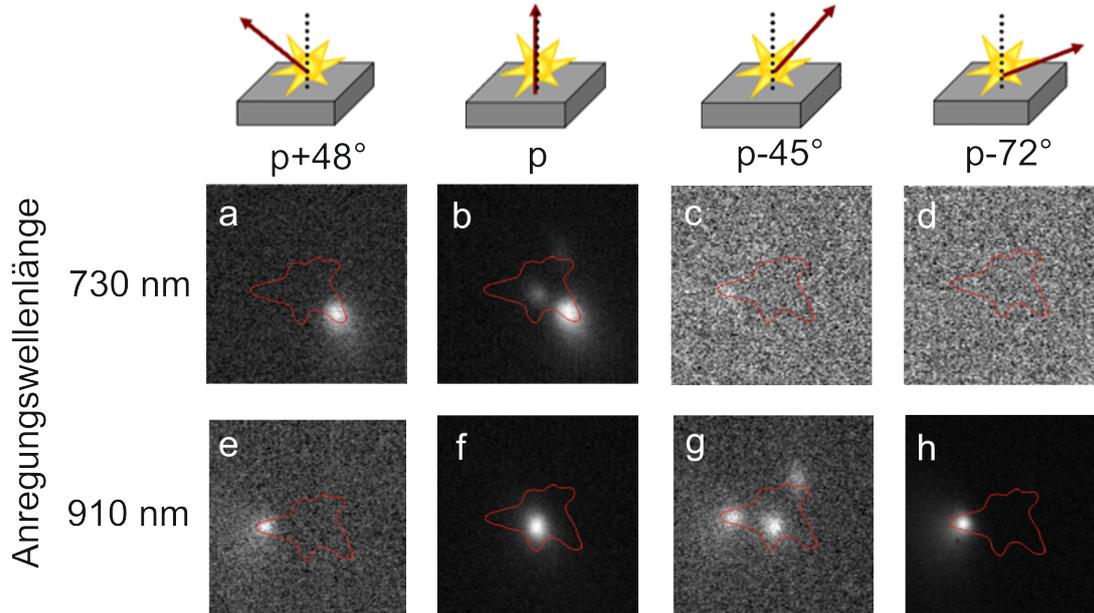
<sup>2</sup>Alle PEEM-Bilder wurden unter gleichen Anregungsbedingungen aufgenommen, streifendem Einfall des Lasers bei  $\alpha = 75^\circ$  und einer einfallenden Leistungsdichte von  $125 \text{ MW/cm}^2$

Polarisation (Abbildung 5.3c) bzw. 760 nm und p+48°-Polarisation (Abbildung 5.3d) und 860 nm und p-42°-Polarisation detektiert werden. Unser zweites wichtiges Ergebnis, die selektive Anregung einzelner Heißpunkte an den Spitzen eines Nanosterns, ist in Abbildung 5.3a-d zusammenfassend illustriert. Man erkennt in Abbildung 5.3b und c, dass drei der vier Spitzen jeweils einzeln durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge und -polarisation angeregt werden. Die hier experimentell gezeigte selektive Anregung einzelner plasmonischer Heißpunkte an den Spitzenkappen individueller Nanosterne durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge und Polarisation ist die erste direkte Verifizierung der bereits früher berichteten theoretischen Voraussagen [70, 71]. Wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden, enthalten mit der FDTD-Methode berechnete Feldverstärkungsverteilungen einzelner Nanosterne (Kapitel 6 und [70, 71]) die gleichen qualitativen Merkmale wie die hier gezeigten wellenlängen- und polarisationsabhängigen PEEM-Bilder: Die Lokalisierung der Heißpunkte an den Spitzenkappen und die Selektivität für einzelne Spitzen.

Bevor wir quantitativ die bereits mehrfach genannten spektralen sowie Polarisationsabhängigkeiten der Anregung der einzelnen Spitzen analysieren, betrachten wir zunächst qualitativ die Photoelektronenemissionsintensitäten einzelner Spitzen bezüglich ihrer Polarisationsabhängigkeit. Die Anregung einzelner Spitzen durch die vier eingestellten Laserpolarisationen wird in Abbildung 5.4 für zwei ausgewählte Wellenlängen (730 nm und 910 nm) veranschaulicht.

Wird der Nanostern B mit einer Anregungswellenlänge von 730 nm und p+48°-Polarisation bestrahlt, so wird wie in Abbildung 5.4a gezeigt eine einzelne Spitze angeregt. Der Umriss des Nanosterns B ist in rot nachgezeichnet, um die Lage und Ausrichtung des Partikels in den PEEM-Bildern besser zu visualisieren. In Abbildung 5.4b erkennt man, dass für die p-Polarisation mehrere Spitzen unterschiedlich stark angeregt werden. Weitere Änderungen der Anregungspolarisation, zu p-45° und p-72°, bewirken keine (Abbildung 5.4d) oder kaum im Vergleich zur inhomogenen grauen Schattierung des Hintergrunds erkennbare Anregung der Spitzen (Abbildung 5.4c). Zusätzlich ist für die verwendeten Laserenergien kein Materialkontrast zwischen ITO und Gold für Probenbereiche ohne lokale Feldverstärkung beobachtbar. Im Gegensatz zur Anregung bei 730 nm werden im Falle von 910 nm Anregungswellenlänge für alle untersuchten Polarisierungen einzelne Spitzen angeregt (Abbildung 5.4e-h). Je nach Anregungspolarisation wird intensive Photoemission nur von einer individuellen oder von drei Spitzen detektiert. Welche neuen Erkenntnisse können wir aus dieser Polarisationsabhängigkeit gewinnen? Im Kapitel 2 wurde bereits erklärt, dass die Polarisierbarkeit eines nicht

## 5.2. Selektive Anregung einzelner Heißpunkte eines Nanosterns



**Abbildung 5.4** | Polarisationsabhängigkeiten der Anregung der einzelnen Spitzen.

sphärischen Nanopartikels ein Tensor ist. Die Wechselwirkung zwischen einem sternförmigem Partikel und der anregenden elektromagnetischen Welle wird aus diesem Grund von der Orientierung der einzelnen Spitzen hinsichtlich der Anregungspolarisation bestimmt. Die Polarisationsempfindlichkeit in PEEM-Experimenten ist abhängig von der Anregungspolarisationssensitivität der Photoelektronenausbeuten. Beispielsweise ist für eine ebene Fläche die Elektronenemission für p-Anregungspolarisation maximal, in vollkommener Übereinstimmung mit der optischen Reflektivität und Winkelverteilung der Photoelektronen [275, 276]. Für Nanopartikel wird der Photoemissionsprozess durch die Nahfeldkomponenten der lokalen Plasmonenanregung angetrieben [227, 228]. So legt die Richtung der Plasmonenanregung die Richtung der maximalen Photoemission fest. Mit dem PEEM-Aufbau werden unter einem sehr großen Detektionswinkel Photoelektronen entlang der Oberflächennormalen beobachtet. Demzufolge können wir aus der Polarisationsabhängigkeit der jeweiligen PEEM-Signale direkte Informationen über die Ausrichtung der einzelnen Spitzen in Bezug auf die Probenoberfläche erhalten. Die Tatsache, dass die Spitzen 1 und 4 die stärkste PEEM-Emission bei p-Polarisation zeigen, weist deutlich darauf hin, dass diese Spitzen aus der Ebene parallel zur Substratebene hinausragen. Darüber hinaus detektieren wir ihre nächst stärksten Beiträge bei p-42°- bzw. p+48°-Polarisation. Dies kann nur bedeuten, dass sie leicht in entgegengesetzte

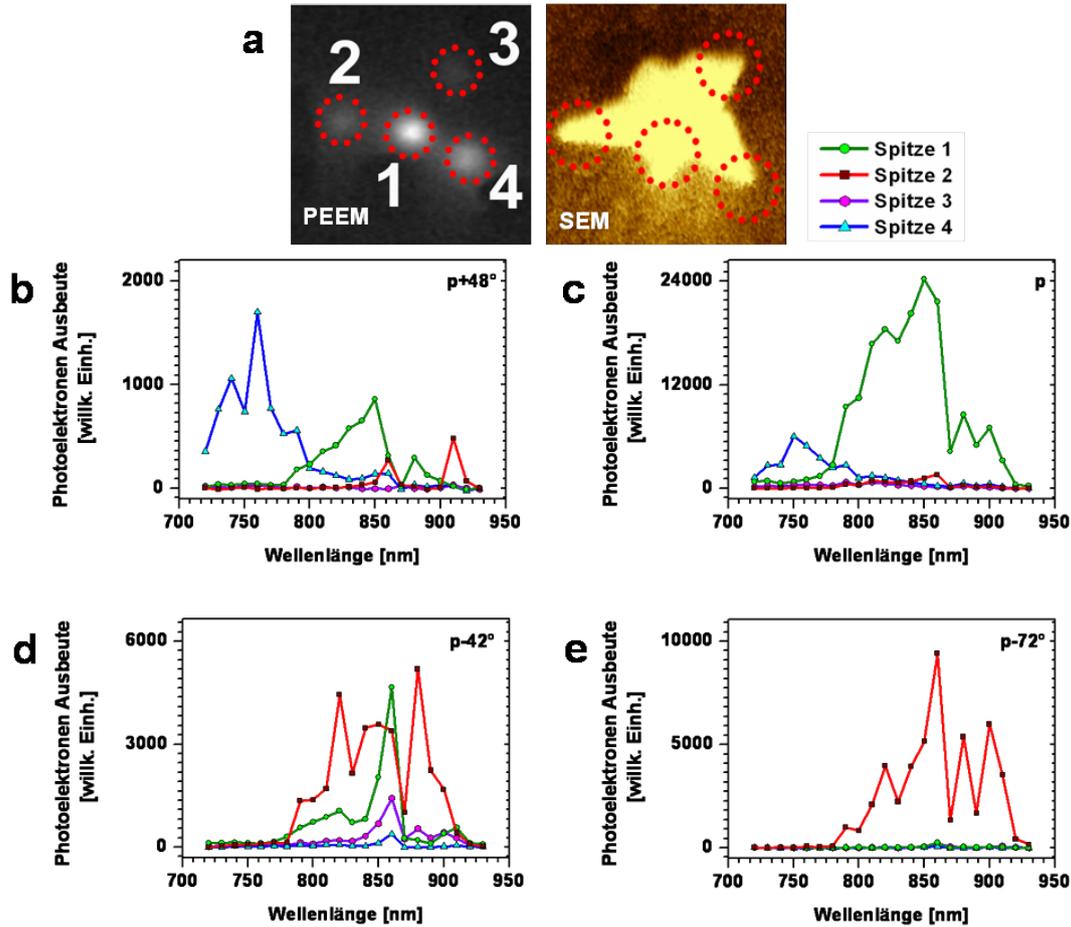
Richtungen bezüglich der Flächennormalen verkippt sind. Mit diesen Orientierungen der Spitzen 1 und 4 können nun auch ihre viel kleineren fast vernachlässigbaren Photoemissionsausbeuten bei den anderen Polarisierungen erklärt werden. In der Tat sind diese Beobachtungen auch in Einklang mit der SEM-Aufnahme von Nanostern B aus Abbildung 5.2. In dieser zeigt die Spitze 1 die kleinste Projektion in der Probenebene. Dies weist auf eine Hauptorientierung der Spitze 1 aus der Probenebene hinaus hin. In der gleichen Projektionsebene bilden die Spitzen 1 und 4 einen Winkel von etwa  $60^\circ$  zwischen einander, das heißt, dass diese Spitzen entgegengesetzte Neigung in Bezug auf die Oberflächennormale haben. Die starke PEEM-Intensität aus der Spitze 2 für p-72°-Polarisation deutet auf eine nahezu parallele Ausrichtung in Bezug auf die Substratebene, was wiederum mit dem SEM-Bild übereinstimmt. In diesem zeigt die Spitze 2 die größte Projektion in der Detektionsebene (Abbildung 5.2). Für die Spitze 3 sind diese Trends aufgrund ihrer schwachen PEEM-Signale weniger eindeutig. Die bis jetzt qualitativen Aussagen werden im Folgenden um quantitative Aussagen über die spektralen und Polarisationsabhängigkeiten der Anregung der Heißpunkte erweitert. Zu diesem Zweck wurden Photoelektronenemissionsspektren für die einzelnen Spitzen des Sterns B erstellt. In Abbildung 5.5 sind diese Emissionsspektren zusammengefasst.

In den PEEM-Bildern wurde für jede Anregungswellenlänge die gemessene PEEM-Signalintensität in einem Gebiet von  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  Fläche um jede der Spitzen integriert. Somit wird von jeder Spitze ein der Photoelektronenausbeute dieser Spitze entsprechender Datenpunkt erstellt. An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass alle PEEM-Aufnahmen unter denselben experimentellen Bedingungen gemessen wurden<sup>3</sup>. Die Austrittsarbeit von Gold im spektralen Bereich der Laseranregung ist oberhalb von 5eV, sodass der Drei-Photonen-Photoemissionsprozess stark begünstigt wird. Dies wird in einer  $E^6$  Abhängigkeit der PEEM-Signale wiedergespiegelt. In den vier Unterabbildungen aus Abbildung 5.5 sind die mit der eben beschriebenen Methode erzeugten Spektren für die vier verschiedenen Polarisierungen des Anregungslasers gezeigt. Die diskreten Datenpunkte sind mit durchgezogenen Linien für eine bessere Übersichtlichkeit des spektralen Verlaufs miteinander verbunden. In den Photoemissionsspektren erkennt man zunächst, dass jede Spitze wahlweise durch entsprechend gewählte Wellenlänge und Polarisationsrichtung des Lasers angeregt werden kann, wie bereits in Abbildung 5.3 gezeigt wurde. Aber als zusätzliche Aussage liefern diese Spektren noch die entscheidende Information, über welchen spektralen Bereich eine Selektivität in der Anregung für eine

---

<sup>3</sup>streifendem Einfall des Lasers unter  $\alpha = 75^\circ$  und Anregungsleistungsdichte von  $125 \text{ MW/cm}^2$ .

## 5.2. Selektive Anregung einzelner Heißpunkte eines Nanosterns



**Abbildung 5.5** | Photoelektronenemissionsspektren des Nanosterns B: (a) Übersicht der Spitzen und SEM-Aufnahme des Nanosterns B. (b) p+48°-Polarisation, (c) p-Polarisation, (d) p-42°-Polarisation, und (e) p-72°-Polarisation. Datenpunkte entsprechen dem integrierten PEEM-Signal über einen  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  Bereich um jede Spitze

bestimmte Spitze erreicht werden kann. In den Spektren ist noch eine weitere wichtige Information enthalten, nämlich über das Ein-Aus-Verhältnis der Heißpunkte an einer Spitze im Vergleich zu anderen Spitzen. Betrachten wir nun die Photoemissionsspektren der einzelnen Spitzen, die gemäß Abbildung 5.5a bezeichnet werden. Die Spitze 1 zeigt die intensivste und dominierende Photoelektronenemission für p-Polarisation im Spektralbereich zwischen 780 nm und 870 nm. Während keine aus dieser Spitze stammende Photoelektronenemission für die p-72°-Polarisation beobachtbar ist (Abbildung 5.5c bzw. e), weist die Spitze 1 auch für p-42°- und p+48°-Anregungspolarisationen Photo-

elektronenemission im gleichen Spektralbereich zwischen 780 nm und 870 nm mit einem lokalen Maximum in beiden Fällen von etwa 850 nm auf. Die Photoelektronenausbeute ist allerdings wesentlich kleiner (um einen Faktor 5 bzw. 25 für  $p+48^\circ$ ) im Vergleich zur Photoelektronenausbeute bei einer Anregung durch p-polarisiertes Laserlicht. Im Spektralbereich zwischen 800 nm und 920 nm kann für die  $p-72^\circ$ -Polarisation eine dominante Emission von der Spitze 2 detektiert werden. Ähnliches Verhalten kann auch für die  $p-42^\circ$ -Polarisation detektiert werden. Eine aus der Spitze 3 stammende intensive Emission konnte im untersuchten Parameterraum nicht gemessen werden. Lediglich eine wenig intensive Photoelektronenemission im Vergleich zu den anderen Spitzen ist für  $p-42^\circ$ -Anregungspolarisation sichtbar. Die maximale Photoelektronenemission aus Spitze 4 kann im Wellenlängenbereich zwischen 720 nm und 780 nm sowohl für p-Polarisation als auch für  $p+48^\circ$ -Polarisation beobachtet werden. Die Photoelektronenausbeute für die letztere Polarisation ist jedoch um einen Faktor 2 kleiner. Anzumerken ist, dass in zwei unabhängigen experimentellen Sitzungen und für alle Nanosterne aus verschiedenen Nanopartikelchargen hinsichtlich der Lokalisierung und Selektivität qualitativ analoges Verhalten beobachtet wurde. Die Schlussfolgerungen hinsichtlich der relativen Orientierungen der Spitzen, bezüglich der Substratebene, werden durch die Emissionsspektren bestätigt.

### 5.3 Feldverstärkungsfaktor einer Nanosternspitze

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten Ergebnissen, erlauben uns die PEEM-Daten eine direkte Abschätzung der Stärke der Heißpunkte an den Nanosternspitzen. Die Photoelektronenemission wird durch die Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes als Folge der Plasmonenanregung erhöht. Aufgrund der unelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen werden in PEEM nur Elektronen innerhalb der ersten Nanometer der Oberflächen angeregt und emittiert, wodurch sich ein Fingerabdruck des elektrischen Feldes in dieser Region ergibt. Somit spiegeln PEEM-Daten die interne Feldverstärkung wieder, im Gegensatz zu auf Streuung basierenden Methoden. Im vorliegenden Fall stammt die Elektronenemission aus Mehrphotonenabsorptionen am Ort der verstärkten Felder innerhalb der Nanosterne, welche als Elektronenreservoir fungieren. Die Photoelektronenausbeuten aus einer Spitze weisen eine kubische Proportionalität zur Anregungsintensität auf, analog zu früheren Berichten von durch Drei-Photonenabsorption verursachte Photoemission aus Goldnanostrukturen[227, 228]. Aus den PEEM-Bildern

der einzelnen Nanosterne können wir die internen Feldverstärkungsfaktoren für individuelle Spitzen aus den Verhältnissen der Photoelektronenemissionsintensitäten im Falle resonanter bzw. nicht resonanter Anregung unter Berücksichtigung der  $E^6$ -Abhängigkeit der Elektronenausbeuten abschätzen. Auf diese Weise wurden für insgesamt 17 Spitzen von 7 untersuchten Objekten PEEM-Feldverstärkungsfaktoren im Bereich von 2 bis 3 bestimmt. Die erhaltenen Feldverstärkungsfaktoren sind als Abschätzung der unteren Grenzen der Verstärkung zu verstehen, da im Falle der nicht resonanten Anregung die detektierten PEEM-Signale von dem intrinsischen Rauschpegel des Detektors beeinträchtigt wurden. Aus theoretischen Vorhersagen sind elektrische Feldverstärkungsfaktoren innerhalb und außerhalb des Nanosterns im 10- beziehungsweise  $10^2$ -Bereich im Falle einer zu den Plasmonen resonanten Anregung zu erwarten [70]. Aus den erhaltenen Feldverstärkungsfaktoren innerhalb der Nanosternspitze kann durch einfache Rechnung die Stärke der Heißpunkte bestimmt werden. Das Photoemissionssignal wird von der Normalkomponente des elektrischen Feldes  $E_{\perp,i}$  innerhalb des Nanosterns gesteuert. Die Feldverstärkung ausserhalb des Nanosterns wird hauptsächlich von der Normalkomponente des Feldes  $E_{\perp,a}$  auf der dielektrischen Seite bestimmt. Ausgehend von der Stetigkeit der Normalkomponenten der elektrischen Flussdichte an der Partikeloberfläche, hier an der Gold-Vakuum-Grenze, kann die Stärke des Heißpunktes über

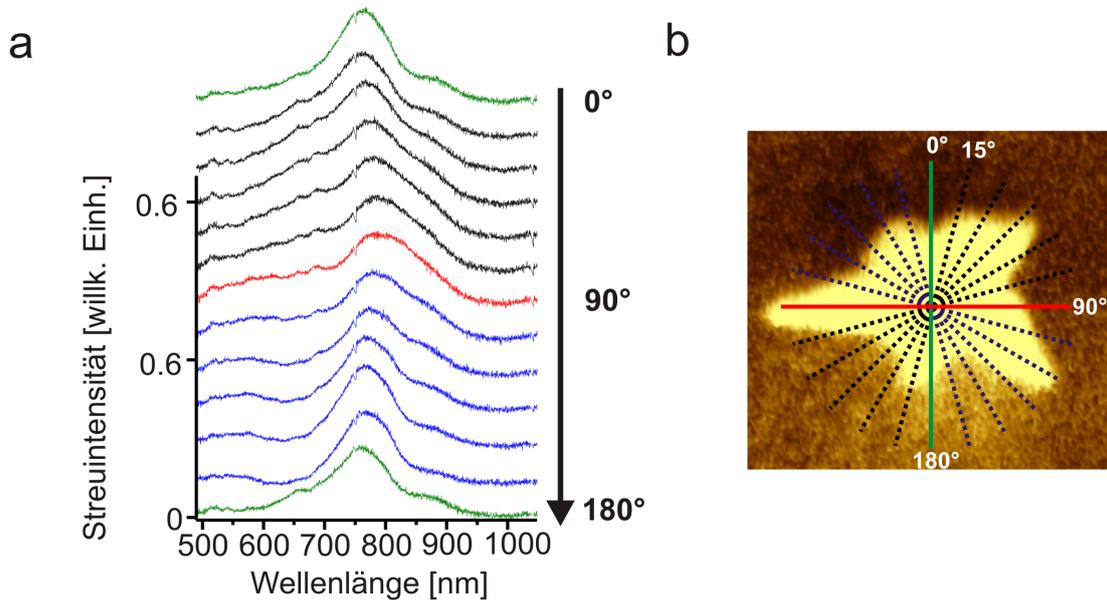
$$\left| \frac{E}{E_0} \right| \approx E_{\perp,a} = \frac{\epsilon_{au}}{\epsilon_{vak}} E_{\perp,i} \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden. Das Verhältnis zwischen den beiden dielektrischen Funktionen ist beispielweise bei 800 nm:  $\frac{\epsilon_{au}}{\epsilon_{vac}} = \frac{26,2}{1,0}$ . Damit entsprechen in unserem Fall die Feldverstärkungsfaktoren im Inneren des Nanosterns im Bereich von 2-3 Heißpunkten mit einer Stärke von 52-79 außerhalb des Nanosterns. In Kapitel 6 werden wir die Übereinstimmung dieser Abschätzung mit abgeschätzten Verstärkungsfaktoren aus Ramanexperimenten diskutieren.

## 5.4 Elastische Weißlicht-Streuung einer Nanosternspitze

Im Anschluss an die PEEM-Messungen wurde eine Anzahl von Sternen wie in Abschnitt 3.1 beschrieben mit dem Dunkelfeldaufbau vermessen. Zunächst wurde ein Satz von 13 Weißlicht-Rayleigh-Streuspektren für Winkelstellungen von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  des Pola-

risationsanalysators aufgenommen. Der Polarisationsanalysator wurde nach jedem gemessenen Spektrum um  $15^\circ$  weitergedreht. Dies stellt eine Standardmethode für die Charakterisierung plasmonischer Teilchen dar. Die so erhaltenen Spektren können genutzt werden, um die Plasmonresonanzen der Nanosterne und somit ihr Fernfeld zu analysieren. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sollen mit den Beobachtungen der PEEM-Messungen korreliert werden. Zusammen mit der aus SEM-Experimenten erhaltenen Morphologie der Nanopartikel werden diese Experimente genaue Aussagen über das Nahfeld- und Fernfeldverhalten der Nanosterne liefern. Der Vergleich der Photoelektronenemissionsintensität mit den Dunkelfeldstreuenspektren des gleichen individuellen Nanosterns soll Gemeinsamkeiten und Unterschiede in Bezug auf beobachtbare Plasmonresonanzen und Feldverstärkungen offenbaren. Bevor wir unsere Ergebnisse miteinander korrelieren und die zugrundeliegenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede diskutieren, wollen wir die Dunkelfeldstreuenspektren allein betrachten. Aufgrund der starken Asymmetrie der Nanosterne zeigen ihre Streuspektren eine starke Polarisationsabhängigkeit. In der vereinfachten Betrachtung aus Kapitel 2 können die einzelnen Maxima in den Streuspektren jeweils mit einer resonant angeregten Dipolmode einer Plasmonresonanz assoziiert werden. Unter Anwendung dieses Konzepts wollen wir nun das elastische Streuspektrum des Nanosterns B, als typisches Streuspektrum eines repräsentativen Nanosterns, genauer untersuchen. Die polarisationsabhängig analysierten Rayleigh-Streuspektren des Nanosterns B werden in Abbildung 5.6a gezeigt. Die Streuspektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal versetzt. In Abbildung 5.6 ist ebenfalls die im Anschluss an die spektroskopischen Datenerfassung aufgenommene SEM-Abbildung des Nanosterns B dargestellt. Die in Abbildung 5.6b gezeichneten Linien geben die Winkeleinstellung des Polarisators in Bezug auf die Morphologie des Nanosterns an. Als erstes können vier Resonanzen zwischen 500-560 nm, um 650 nm, sowie zwischen 750-800 nm und zwischen 850-900 nm erkannt werden. Ihre spektrale Lage und relativen Intensitäten variieren unterschiedlich stark in Abhängigkeit der Ausrichtung des Polarisationsanalysators. Diese Beobachtung ist repräsentativ für alle untersuchten Nanosterne. In den meisten Fällen weisen die Nanosterne die schwache und fast polarisationsunabhängige Resonanz bei etwa 540-560 nm auf, wie in Abbildung 5.6a im Falle der Winkeleinstellung des Analysators von  $0^\circ$  (grüne Kurve) gezeigt wird. Diese Plasmonresonanz assoziieren wir mit dem Nanosternkörper, denn sowohl die spektrale Lage als auch die sehr schwache Intensität sind eindeutige Hinweise für einen Hauptbeitrag einer nahezu sphärischen Form. (vgl. Abschnitt 2.3). Die zentrale Plasmonresonanz zwischen 750 und 800 nm zeigt eine schwache Polarisationsabhän-



**Abbildung 5.6** | Streuspektren eines Nanosterns: (a) Polarisationsabhängige Weißlicht-Rayleighstreuungsspektren des Nanosterns B: Der Polarisator vor dem Spektrometer wurde in Schritten von  $15^\circ$  verändert. (b) SEM-Aufnahme des Nanosterns B, die Linien entsprechen der Polarisationsrichtung in Bezug auf die Nanosternmorphologie .

gigkeit hinsichtlich ihrer Intensität. Allerdings sind deutliche Rotverschiebungen dieser Plasmonresonanz beim Wechsel der Polarisatororientierung für Winkелеinstellung von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  beobachtbar. Die Plasmonresonanz zwischen 850 und 900 nm ist als Schulter im Streuspektrum beobachtbar. Sie zeigt die stärkste Streuintensität nur für bestimmte Polarisatorwinkелеinstellungen. So erscheint diese Resonanz als ausgeprägte Schulter für Polarisatororientierungen zwischen  $0$  und  $30\text{-}45^\circ$  und erst wieder für  $120^\circ$ . Die restlichen Plasmonresonanzen des Nanosterns B erscheinen sehr schwach, was die Beobachtung klarer Trends mit unserem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erschwert. Für andere untersuchte Nanosterne stellen wir jedoch fest, dass das Resonanzmaximum bei ca. 600-650 nm eine schwächere Polarisationsabhängigkeit bezüglich seiner spektralen Lage und Intensität aufweist als für einen reinen Beitrag einer Spitze oder einer Kern-Spitze-Plasmonresonanz zu erwarten wäre [70]. Eine mögliche Erklärung ist die spektrale Überlagerung der Plasmonresonanzen von kurzen und formähnlichen Spitzen, die punktsymmetrisch aus dem Sternkörper herausragen. Wir werden uns nun wieder der Diskussion der Streuspektren des Nanosterns B zuwenden. Aus der schwachen Pola-

risationsabhängigkeit der Streuintensität für die Plasmonresonanz zwischen 750 und 800 nm sowie ihre Rotverschiebung für Polarisationen in der Nähe von  $90^\circ$  können wir auf Beiträge mehrerer Spitzen an den Streuspektren in diesem Spektralbereich schließen. Die Streuintensitäten zwischen 850 und 900 nm sind am höchsten für Polarisatororientierungen zwischen  $0^\circ$  und  $30\text{-}45^\circ$  und wieder um  $120^\circ$ . Betrachten wir dies im Zusammenhang mit dem SEM-Bild, bedeutet dies, dass die wichtigsten Beiträge zu diesem Signal von den Spitzen 2, 3 und 4 stammen, da ihre Streuung entlang ihrer langen Achse polarisiert sein sollte. Auch die beschriebene Rotverschiebung der Plasmonresonanz bei 750-800 nm für die  $90^\circ$  Detektionspolarisation kann nun mit Hilfe der SEM-Aufnahme interpretiert werden. Die Beiträge der unterschiedlich im Raum orientierten Spitzen werden für diese Polarisation durch den Beitrag der Spitze 2 dominiert, da diese nahezu parallel zur Detektionsebene ausgerichtet ist. Die restlichen Resonanzen im Falle des Nanosterns B sind aufgrund ihrer schwachen Intensitäten schwer zuzuordnen. Tatsächlich erlaubt aber die Kombination von Streuspektren und SEM-Aufnahmen eine Zuweisung der streuenden Signale zu individuellen Spitzen ähnlich zu früheren Berichten [70]. Die Lokalisierung und spektral selektive Anregung der einzelnen Heißpunkte können jedoch experimentell nicht ohne PEEM-Daten belegt werden. Zusätzlich wird die Korrelation der Dunkelfeldstreuspektren und PEEM-Daten eine eindeutige Zuordnung der Plasmonresonanzen erlauben.

## 5.5 Korrelation der Nah- und Fernfeldeigenschaften eines Nanosterns

Die Ergebnisse der beiden Experimente liefern detaillierte Aussagen über die Nah- und Fernfeldeigenschaften der einzelnen Nanosterne. Im Folgenden wollen wir die gewonnenen Aussagen miteinander verknüpfen und auftretende Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede im Detail diskutieren. Aus der Gegenüberstellung der PEEM- und Streuspektren des Nanosterns B aus Abbildung 5.5 bzw. Abbildung 5.6 stellen wir eine systematische Rotverschiebung der Resonanzen in den PEEM-Spektren im Vergleich zu den Streuspektren fest. Mögliche Ursprünge dieser Rotverschiebung können entweder während der Photoemissionsmessungen auftretende elektrostatische Felder oder die grundlegenden Unterschiede zwischen den physikalischen Phänomenen in PEEM- und Dunkelfeldexperimenten sein. Das Vorhandensein eines elektrostatischen Feldes kann zu einer Verschiebung der Plasmonresonanzen führen [277–279]. Obwohl die durch eine zusätz-

liche Lokalisierung der Oberflächenladungen induzierte Plasmonresonanzverschiebung verwendet wurde, um elektrostatische Felder zu detektieren [279], sind die Verschiebungen in der Regel sehr klein. Auch im vorliegenden Fall würde das starke Extraktionsfeld (4 MV/m) die spektrale Lage der Plasmonresonanz voraussichtlich weniger als 1 nm ändern, sodass wir den Einfluss der statischen elektrischen Felder als Ursache ausschließen können. Die zweite mögliche Ursache ist die Detektion verschiedener Aspekte der Licht-Materie-Wechselwirkung mit den beiden verwendeten Aufbauten. Das PEEM-Signal entspricht der Nahfeldsignatur des Nanosterns, als in den Heißpunkten an den Sternspitzen auftretende Elektronenemission, während das Dunkelfeldmikroskop die Streuung im Fernfeld detektiert.

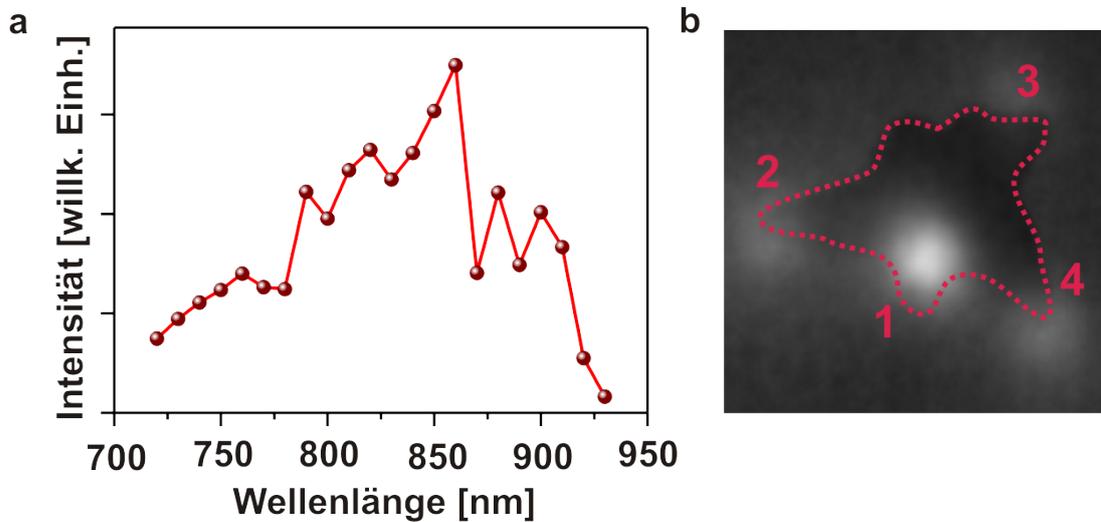
Wie in Abschnitt 2.5 erläutert wurde, liegen für metallische Nanopartikel, mit Abmessungen im 100 nm-Bereich die spektralen Positionen der Absorption- und Streuintensitätsmaxima bei unterschiedlichen Wellenlängen. Auf diese, auch von uns beobachtete, Rotverschiebung der Nahfeldspektren von plasmonischen Nanopartikeln im Vergleich zu ihren Fernfeldspektren wurde bereits in der Literatur hingewiesen [170, 280, 281]. Ein physikalischer Erklärungsansatz der relativen Verschiebung zwischen Nahfeld- und Fernfeldspektren wurde erst kürzlich geliefert [282]. Im analytischen Modell aus [282] wurde gezeigt, dass die intrinsische und die strahlende Dämpfung auf gleiche Weise den Grad dieser Verschiebung beeinflussen. Folglich ist diese Rotverschiebung von den gesamten Plasmon-Dämpfungsmechanismen bestimmt. Obwohl dieses Modell die Bestimmung der Rotverschiebung direkt aus der Linienbreite der Plasmonresonanzen im Fernfeldspektrum erlaubt, ist diese Methode für unsere Nanosterne sowie für andere relativ große Nanopartikel mit komplexen Morphologien mit bedeutendem theoretischen Aufwand verbunden. Denn für komplexe Nanostrukturen ist das Fernfeldspektrum eine Superposition aus mehreren eng beieinander liegenden Plasmonresonanzen mit jeweils unterschiedlichen Dämpfungseigenschaften [282]. Beispielsweise ist strahlende Dämpfung für die verschieden langen Spitzen eines Nanosterns aufgrund der Retardierungseffekte unterschiedlich stark. So müssten in diesem Modell die Streuspektren der Sterne mit mehreren Lorenzkurven mit unterschiedlichen Amplituden und Halbwertsbreiten gefittet werden, um adäquate Aussagen zu erhalten. Der spektrale Überlapp der Beiträge einzelner Spitzen macht aber diesen Ansatz im Falle der Nanosterne eher approximativ. Daher gehen wir davon aus, dass die Größen- und Formeffekte, wie Strahlungsdämpfung [283] und Retardierung des anregenden Feldes [280], eine starre Rotverschiebung der PEEM-Spektren von etwa 50 bis 100 nm im Vergleich zu den Streuspektren hervorrufen. Für Nanopartikel von ähnlichen Abmessungen wurden bereits Rotverschiebungen

in der gleichen Größenordnungen berichtet [280, 283]. Für eine Korrelation der Nahfeld- und Fernfeldsignaturen aus den Daten des Nanosterns B müssen wir uns zunächst etwas genauer mit den unterschiedlichen Anregungs- und Detektionsgeometrien in der PEEM- und Dunkelfeldmethode befassen. In PEEM werden sowohl gut definierte  $k$ -Vektoren als auch Anregungspolarisationen verwendet, während bei der Dunkelfeldmethode durch die kreisförmige Symmetrie der Anregungsgeometrie eine Vielzahl von  $k$ -Vektoren auftreten. Darüber hinaus sind in der Dunkelfeldmethode durch die Verwendung von unpolarisiertem Weißlicht auch alle möglichen zwischen  $p$ - und  $s$ -Polarisation liegenden Anregungspolarisationen an der Probe verfügbar. Obwohl die Detektion in der PEEM keine Polarisationsempfindlichkeit aufweist, ist die Elektronenemission entlang der optischen Achse des Instruments favorisiert. Da die optische Achse in beiden Aufbauten parallel zur Oberflächennormalen des Probensubstrates ist, verursacht die  $p$ -Polarisation in der PEEM die größte Ausbeute der Photoemission. Die Detektion im Dunkelfeldmikroskop verhält sich genau entgegengesetzt. Ist die Orientierung des oszillierenden Dipols, welcher die Streuung des Lichts verursacht, senkrecht zur Substratoberfläche, so wird ein solcher Dipol weniger effizient entlang der optischen Achse des Objektivs abstrahlen, während ein parallel zum Substrat orientierter Dipol sehr effizient in das Objektiv emittieren wird. Daraus können wir schlussfolgern, dass in den Dunkelfeldstreuenspektren die Plasmonresonanzen, die hauptsächlich unter  $p$ -polarisierter Anregung in der PEEM beobachtet wurden, nur schwache Intensitäten aufweisen. Die für die übrigen Polarisationen in den PEEM-Messungen beobachteten Plasmonresonanzen sollten auch in den Streuspektren stärkere Intensitäten zeigen. Da die elektrischen Felder senkrecht auf den Spitzenkappen stehen, sind desweiteren keine signifikanten Photoemissionsausbeuten aus den parallel zum  $k$ -Vektor in den PEEM-Messungen ausgerichteten Nanosternspitzen zu erwarten. Mit diesen Überlegungen wollen wir die Nahfeld- und Fernfeldsignatur des Nanosterns B korrelieren. In den PEEM-Experimenten erzeugen die Spitzen 1 und 2 starke Signale für Anregungswellenlängen zwischen 800 und 900 nm für  $p$ -72°- und  $p$ -42°-Polarisation mit jedoch unterschiedlichen spektralen Lagen der jeweiligen PEEM-Emissionsmaxima. Beachten wir nun die auftretende Rotverschiebung zwischen den Nah- und Fernfeldspektren, ist die vorausgegangene Zuordnung der intensitätsstarken und schwach polarisationsabhängigen Streuung zwischen 750 und 800 nm als Summe der Beiträge aller Spitzen konsistent mit den Beobachtungen aus den PEEM-Spektren. Das schwache Streuintensitätsmaximum um 650-700 nm kann Spitze 4 zugeschrieben werden, die ein starkes PEEM-Signal um 750 nm für  $p$ -polarisierte Anregung und immer noch ein signifikantes PEEM-Signal unter  $p$ +48°-Polarisation zeigt. Die begrenzt-

## 5.5. Korrelation der Nah- und Fernfeldeigenschaften eines Nanosterns

te spektrale Überlappung in den beiden Experimenten erlaubt allerdings keine weitere Korrelation der übrigen Charakteristika in den Streuspektren mit den PEEM-Spektren.

Diese qualitativen Zusammenhänge zwischen PEEM-Daten und Streuspektren können auch in einer mehr quantitativen Weise extrahiert werden. Abbildung 5.7 zeigt eine einfache Konstruktion eines gemittelten Nahfeldspektrums aus den PEEM-Intensitätsspektren (Abbildung 5.5). Das erhaltene Spektrum kann als ein quasi-Streuspektrum über vier verschiedene azimutale Richtungen gemittelt angesehen werden<sup>4</sup>.



**Abbildung 5.7** | Konstruiertes Nahfeldspektrum aus den PEEM-Intensitätsspektren. PEEM-Intensitätsspektren für die vier verschiedenen Polarisierungen werden in die Substratebene mit Hilfe der trigonometrischen Funktion aus Gleichung (5.2) in die Substratebene projiziert und über vier verschiedene azimutale Richtungen gemittelt.

Wir konstruierten das Spektrum, indem wir die genaue Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lasers im PEEM-Experiment berücksichtigten. Die Konstruktion erfolgte nach dem folgenden Ansatz: wie bereits erklärt, werden in Dunkelfeldmessungen parallel zur Oberflächenebene oszillierende Plasmonen ein intensiveres Streusignal im Detektor verursachen als senkrecht zur Probenoberfläche oszillierende Plasmonen. In PEEM werden die Elektronen über einen großen Raumwinkel gesammelt, allerdings wird wegen des streifenden Einfalls des Anregungsstrahls jede der verwendeten Anregungspolarisationen ( $p-72^\circ$ ,  $p-42^\circ$ ,  $p-$ ,  $p+48^\circ$ ) auf eine andere azimutale Ausrichtung projiziert, welche der Orientierung der Polarisationskomponente in der Probenebene

<sup>4</sup>Die vier verschiedenen Polarisierungen in der PEEM sind in die Substratebene projiziert.

entspricht. Letzteres kann durch die Einführung eines Polarwinkels  $\theta$  beschrieben werden. Wie oben dargelegt werden die PEEM-Intensitätsspektren der einzelnen Spitzen zunächst auf die Substratebene mit Hilfe einer trigonometrischen Funktion der beiden Polarwinkel  $\theta$  und Einfallswinkel  $\alpha$ , bezogen auf die Flächennormale, projiziert und anschließend gemittelt, um, als mögliche Approximation, ein generisches Nahfeldspektrum über vier verschiedene azimutale Orientierungen zu konstruieren:

$$I = \sum (I_{PEEM})^{2/6} \cdot (\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)\cos^2(\alpha)) \quad (5.2)$$

Auf diese Weise werden in erster Linie die intrinsischen Unterschiede zwischen Dunkel-feld- und PEEM-Experimenten in der Detektionseffizienz, für in unterschiedliche Richtungen bezüglich der Probenebene oszillierende Plasmonen, korrigiert. Trotz der Mittelung über die Polarisierungen ist ein direkter Vergleich der experimentellen Streuspektren mit dem konstruierten Spektrum sinnvoll, da die Streuspektren insgesamt eine geringe azimutale Polarisationsabhängigkeit aufweisen. Unter Berücksichtigung der Rotverschiebung der spektralen Daten aus den PEEM-Experimenten gegenüber den Streuspektren, kann die zuvor diskutierte Korrelation zwischen den beiden Techniken validiert und weiter ausgeführt werden. Das dominierende Streusignal um 750 bis 800 nm ist konsistent mit Beiträgen der Spitze 2 und der Spitze 1 für p-72°, p-42°- bzw. p-42°-Polarisationen, wie zuvor schon diskutiert wurde. Die Streuintensität um 650 nm kann nun nicht nur mit der Anregung der Spitze 4 unter vorwiegend p+48°-Polarisation, sondern auch mit der Anregung der Spitze 1 unter p- und p-42°-Polarisationen korreliert werden. Zusätzlich kann die Schulter, welche in den Streuspektren für die azimutalen Polarisierungen zwischen 75°-90° auf der roten Seite des Hauptintensitätsmaximums auftaucht, weiter mit der Spitze 2 für p-72°-Anregungspolarisation korreliert werden.

Zusammenfassend haben wir in diesem Kapitel gezeigt, dass optisch angeregte Heißpunkte in einzelnen Nanosternen an ihren Spitzen lokalisiert sind. Jeder dieser Heißpunkte kann individuell durch die Wahl einer geeigneten Anregungswellenlänge und Polarisierung angeregt werden. Durch eine Kombination aus Experimenten mit PEEM, LEEM, DFM und SEM konnten wir Photoemission- und Streuspektren einzelner Nanosterne miteinander korrelieren und die beobachteten Plasmonresonanzen individuellen Spitzen zuordnen. Darüber hinaus erlaubt der direkte Vergleich der Streuungs- und Photoemissionsdaten des gleichen Nanosterns die Ermittlung von Ähnlichkeiten, sowie Unterschieden der beiden Methoden in Hinblick auf die beobachtbaren Plasmon-

## 5.5. Korrelation der Nah- und Fernfeldeigenschaften eines Nanosterns

---

resonanzen, deren relative Intensitäten sowie Abschätzungen der Feldverstärkung und Empfindlichkeit hinsichtlich Absorption bzw. Streuung.

# 6 Verstärkung der Ramanstreuung durch einzelne Nanosterne

Im vorangegangenen Kapitel wurde experimentell nicht nur nachgewiesen, dass die Heißpunkte an den Spitzen eines Nanosterns lokalisiert sind, sondern auch, dass diese Heißpunkte individuell optisch angeregt werden können. Die Dimension des untersuchten Probenvolumens ist durch die Lokalisierung des lokalen optischen Feldes bestimmt und bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die Beugungsgrenze, sodass diese Nanopartikelklasse vielversprechend erscheint, um eine breite Anwendung in der Ramanspektroskopie zu finden. Der experimentelle Nachweis der Verstärkungseigenschaften einzelner Nanosterne ohne Ausnutzung plasmonischer Kopplungseffekte zwischen Nanopartikeln oder Nanopartikeln und Metallfilmen war einer der Kerngedanken dieser Arbeit. Ausgehend von den in Kapitel 5 gewonnenen Erkenntnissen, werden im folgenden Kapitel die lokalisierten Feldüberhöhungen ausgenutzt, um die Ramansignale erheblich zu verstärken. Zunächst wird eine Verstärkung der Ramansignale auf der Ebene einzelner Nanosterne demonstriert, im Gegensatz zu früheren Berichten von SERS-Detektion von aggregierten Nanosternen oder von Ensembles isolierter Nanosterne in Lösung [53, 55, 64, 72, 284]. Dies stellt einen wichtigen Schritt in Richtung der Anwendung von SERS in komplexen Umgebungen dar. Anschließend wird die Verwendung von einzelnen dicht gepackten Nanosternfilmen als hervorragende SERS-Substrate diskutiert.

## 6.1 Ramanstreuung von einzelnen Nanosternen

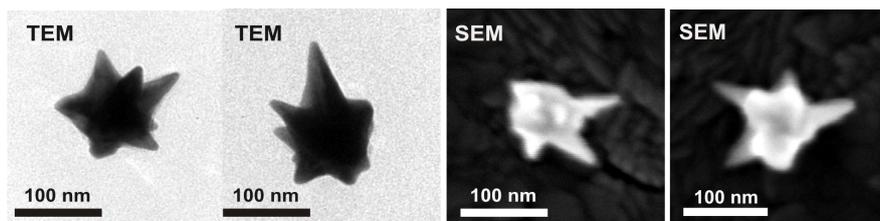
Die Art und Weise, in welcher die einzelnen individuellen Sterne die Ramanstreuung verstärken, ist bisweilen experimentell nicht genau untersucht worden. Die diesbezüglichen bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur basieren auf theoretischen Aussagen

## 6.1. Ramanstreuung von einzelnen Nanosternen

---

und Ensemble-gemittelten Experimenten. Die in Kapitel 5 gewonnenen Erkenntnisse über das individuelle Verhalten und Feldverstärkungseigenschaften einzelner Nanosterne sollen nun genutzt werden, um die Ramanverstärkungseigenschaften der individuellen Nanosterne nachzuweisen und um eventuelle Unterschiede und Gemeinsamkeiten in ihrem SERS-Verstärkungsverhalten zu offenbaren. Umgekehrt bieten die Ramanexperimente eine alternative Möglichkeit, die Feldverstärkungsfaktoren einzelner Nanosterne zu bestimmen und die Faktoren aus Kapitel 5 zu überprüfen. Demzufolge legten wir den Fokus unserer Experimente auf die individuellen Ramanverstärkungseigenschaften einzelner Nanosterne, ohne zusätzliche Beiträge aus plasmonischen Kopplungseffekten zwischen den Nanopartikeln, sowie zwischen Nanopartikel und Goldfilm [48].

Zur Herstellung der Nanosterne nutzen wir die in Kapitel 4 vorgestellte Synthesemethode in wässriger Lösung unter Verwendung von *CTAB* als Verkappungsmittel mit direkt anschließender Funktionalisierung der Nanosterne mit 4-Mercaptobenzoesäure (*MBA*) durch Zugabe von 20 mM ethanolischer *MBA*-Lösung in die Wachstumslösung. Die *MBA*-Moleküle sind bekannt dafür, auf Goldoberflächen selbstaggregierte Monoschichten (SAM, engl. self assembled monolayers) zu formen [271]. Um eine möglichst vollständige Bedeckung der Nanosterne mit den 4-*MBA* selbstaggregierten Monoschichten zu erhalten, wurden die Lösungen für 24h inkubiert. Dieser Zeitraum ist ausreichend für die Ausbildung von selbstorganisierten Monoschichten [271]. Für die selbstorganisierten Monoschichten ist eine Packungsdichte von  $0,19 \text{ nm}^2$  pro Molekül zu erwarten, wie für selbstaggregierte Monoschichten aus ähnlichen Molekülen [285].



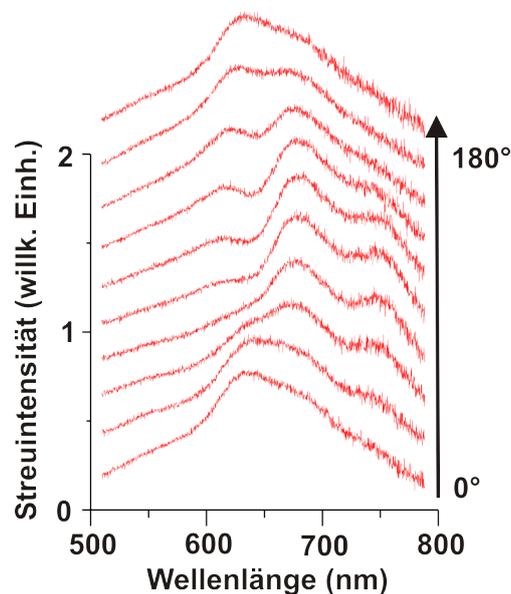
**Abbildung 6.1** | Elektronenmikroskopische Charakterisierung der mit *MBA*-funktionalisierten Nanosterne: Die *MBA*-Funktionalisierung verändert nicht die Morphologie der Nanopartikel. In der Regel weisen die untersuchten Nanosterne auch nach der Funktionalisierung 4-8 Spitzen mit sehr kleinen Krümmungsradien ( $\approx 5 \text{ nm}$ ) auf.

TEM- und SEM-Aufnahmen von repräsentativen funktionalisierten Nanosternen sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Deutlich sichtbar sind der Sternkörper mit 80-100 nm Durchmesser und die aus diesen nach außen ragenden Spitzen mit zufälliger Orientierung. In

der Regel weisen die Nanosterne zwischen vier bis acht Spitzen mit Krümmungsradien in der Größenordnung von 5 nm auf.

Extrem verdünnte Nanopartikellösungen wurden auf Glassubstrate aufgetropft, um isolierte Partikel zu erhalten. Die Glassubstrate, die für die Einzelpartikeluntersuchungen verwendet wurden, waren zuvor mit einem durch Photolithographie aufgebracht Gitter versehen. Dadurch sind konsekutive optische und AFM- oder SEM-Messungen von identischen Bereichen der Probe möglich.

Bevor Ramanspektren an den einzelnen Nanosternen gemessen werden, werden zunächst mittels Rayleighstreuung geeignete Nanopartikel identifiziert. Zu diesem Zweck wird, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, ein Satz von Rayleighstreuungsspektren mit unpolarisierter Weißlichtanregung und einem Polarisator mit variabler Orientierung im Detektionsweg aufgenommen. Der Polarisationsanalysator wird nach jeder Messung um einen festen Winkelgradbetrag gedreht. Abbildung 6.2 zeigt Weißlichtstreuungsspektren von einem solchen Nanostern. Die Spektren weisen drei verschiedene Maxima bei ca. 620 nm, ca. 680 nm und ca. 750 nm auf, welche eine maximale Intensität bei unterschiedlichen wohldefinierten Polarisierungen erreichen.

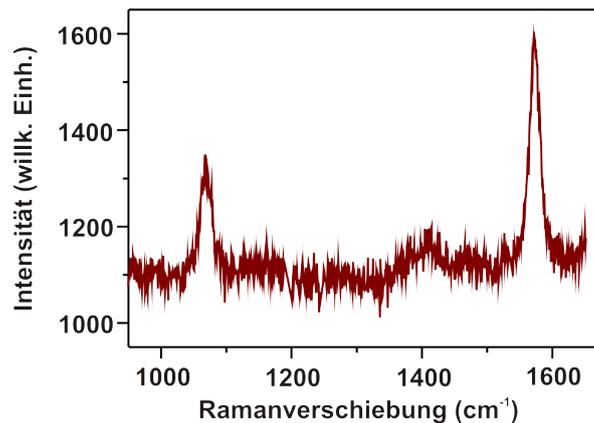


**Abbildung 6.2** | Plasmonresonanzen eines einzelnen Nanosterns: in 20°-Schritten detektierte polarisationsabhängige Rayleighstreuungsspektren, mit vertikalem Versatz für bessere Übersichtlichkeit.

## 6.1. Ramanstreuung von einzelnen Nanosternen

---

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass die verschiedenen Maxima mit den Nanosternspitzen verknüpft sind. Nach der Messung der Streuspektren wurde ein Ramanspektrum am gleichen Nanostern mit dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Aufbau gemessen. Ausgehend von der in Kapitel 5 gezeigten Abhängigkeit der Heißpunkte von der Anregungspolarisation, verwendeten wir als Anregungsquelle die 632,8 nm-Linie eines Dauerstrich-Helium-Neon Lasers, welche mit einer  $\frac{\lambda}{4}$ -Platte zirkular polarisiert wurde. Die Wahl von zirkular polarisiertem Laserlicht mit Energien nahe der Resonanz mit der Plasmonenanregung des Partikels erlaubt möglichst viele der Nanosternspitzen anzuregen und möglichst hohe Feldverstärkungen zu erzielen. Eine mäßig starke Anregungsintensität wird dabei, je nach Charge von Nanosternen, zwischen 100-250  $kW/cm^2$  gewählt. Für höhere Intensitäten kommen aufgrund stärker werdenden optothermischen Aufheizens Morphologieänderungen der Nanosterne zunehmend häufiger vor, in der Regel handelt es sich dabei um das Schmelzen der Spitzenkappen [286]. Die Ramanspektren wurden mit der Ramanlinie von Silizium bei  $520cm^{-1}$  kalibriert.

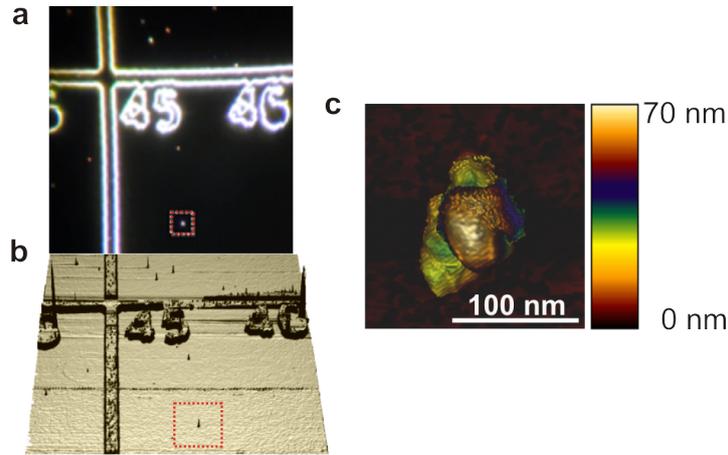


**Abbildung 6.3** | Oberflächenverstärktes Ramanspektrum eines einzelnen Nanosterns: charakteristisch sind die zwei dominanten Ramanlinien assoziiert mit den Benzolring-Deformationsmoden bei  $1068$  und  $1572cm^{-1}$

Abbildung 6.3 zeigt das Ramanspektrum eines einzelnen Nanosterns. Hier wurde als charakteristisches Ergebnis der SERS-Experimente das Ramanspektrum des gleichen wie in Abbildung 6.2 untersuchten Nanosterns gewählt. Die auffälligsten Merkmale des in Abbildung 6.3 dargestellten SERS-Spektrums, sind zwei prominente Ramanlinien, welche bei  $1068$  und  $1572 cm^{-1}$  beobachtet werden können. Da die Ramanmoden für *MBA* bereits sehr gut durch SERS charakterisiert und entsprechend zugewiesen wurden, sind diese Ramanlinien den Benzol-Ringdeformationsmoden von *MBA* zuzuord-

nen, wie bereits im Abschnitt 4.2 erklärt wurde. Die  $1068\text{ cm}^{-1}$  Ramanlinie ist der symmetrischen Ring-Atmungsmode zugeschrieben, die andere Linie bei  $1572\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen axialen Deformationmode des Rings. In Abbildung 6.3 ist zusätzlich eine relativ breite Intensitätserhöhung bei  $1415\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Die hinsichtlich ihrer Intensität schwache Ramanlinie entspricht den Kohlenstoff-Sauerstoff-Streckschwingungen der deprotonierten Carboxylat ( $\text{COOH}^-$ )-Gruppen [55, 287]. Diese Ramanlinie konnte aufgrund der geringen Anzahl der existenten Carboxylat-Gruppen an Luft nur für größere Anregungsintensitäten detektiert werden. In der Luft sollten die Carboxylatgruppen instabil sein und deshalb sehr schnell wieder protoniert werden. Die Existenz von  $\text{COO}^-$ -Gruppen an Luft ist ein Hinweis für das Vorhandensein von dicht gepackten *MBA*-Moleküle auf der Nanosternoberfläche. Außerhalb der dicht gepackten Monoschicht werden die Carboxylatgruppen nicht mehr durch die anderen Moleküle stabilisiert. Die Intensität dieser Linie ist äußerst sensitiv auf den lokalen pH-Wert der Umgebung, vor allem im Bereich von 6-8. Dies wird für Messungen mit nanoskaligen pH-Sensoren aus mit *MBA*-funktionalisierten Nanopartikeln in Zellen genutzt [58]. In Lösung nimmt die Zahl der dissoziierten Carboxylatgruppen ( $\text{COO}^-$ ) mit sinkenden pH-Wert ab, und damit auch die Intensität der Ramanlinie für die  $\text{COO}^-$ -Streckschwingung bei  $1430\text{ cm}^{-1}$ . Obwohl die Messungen an Luft durchgeführt wurden, ist die Form und relative Intensität dieser Linie ähnlich zur Ramanlinie bei einem pH-Wert von 4-5 [58]. Die  $1710\text{ cm}^{-1}$  Ramanlinie, assoziiert mit der  $\text{C}-\text{O}$ -Streckschwingung der nicht dissoziierten  $\text{COOH}$ -Gruppe, wurde in dem untersuchten Wellenzahlenbereich nicht erfasst. Obwohl das Rayleighstreupektrum charakteristisch für einen Nanostern ist, erlauben die Streuspektren alleine keine Aussagen über den Einzelpartikelursprung des Ramansignals. Der eindeutige Nachweis des Einzelpartikelursprungs erfolgt, indem die gleichen Nanosterne, von denen Ramanspektren gemessen wurden, anschließend mit dem AFM oder SEM abgebildet werden. Abbildung 6.4a zeigt das Dunkelfeldstreulichtbild eines typischen Probensubstrates. Der Nanostern, dessen Ramanspektrum wir bereits diskutiert haben, ist rot markiert.

Abbildung 6.4b zeigt in einer pseudo-dreidimensionalen Darstellung in großem Maßstab das AFM-Topographiebild der gleichen Region, die in der Dunkelfeldmikroskopie in Abbildung 6.4 a gezeigt wird, wie es durch die Gitterkoordinaten einfach identifiziert werden kann. Bei der verwendeten Konzentration betragen die mittleren Abstände der Partikel untereinander und zu den Gitterstrukturen mehrere Mikrometer ( $\geq 10\text{ }\mu\text{m}$ ), weswegen plasmonische Kopplungseffekte ausgeschlossen werden können. Alle Nano-sterne, die ein Streusignal in Abbildung 6.4a aufweisen, können im AFM-

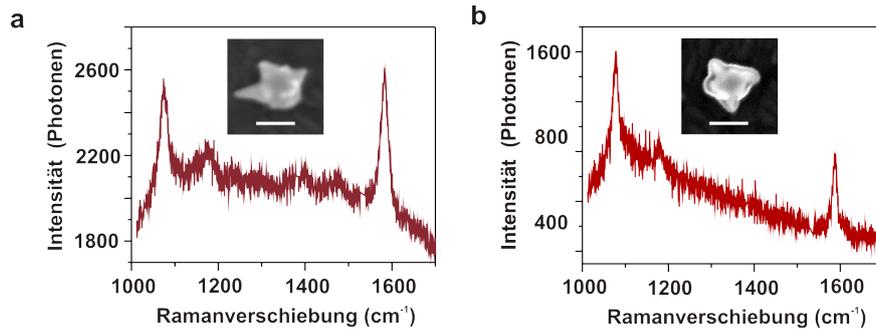


**Abbildung 6.4** | Markierte Probensubstrate für Einzelpartikel-Experimente: extrem niedrige Partikelkonzentrationen vermeiden die Aggregation der Nanosterne und somit auch mögliche plasmonische Kopplung. (a) Dunkelfeld-Sreulichtbild eines Probensubstrates: Der in Abbildung 6.3 untersuchte Nanostern ist markiert. (b) AFM-Topographiebild des gleichen Probenbereichs, wie in (a) gezeigt in 3D-Darstellung: Der mittlere Abstand des markierten Nanosterns zu den anderen Nanosternen und zu den Gitterstrukturen beträgt mehrere Mikrometer ( $\geq 10 \mu m$ ). (c) AFM-Topographiebild des in (a) und (b) markierten Sterns: Die Höhe und die lateralen Dimensionen sind nur mit einem einzelnen Nanostern kompatibel. Die Faltung mit der AFM-Spitze verhindert eine genaue Auflösung der Morphologie.

Bild mit den richtigen relativen Positionen erkannt werden. In Abbildung 6.4c ist das AFM-Topographiebild des Nanosterns in dem rot markierten Bereich der Probe dargestellt. Aufgrund der komplexen Form der Spitzen des Nanosterns und der bekannten auftretenden Faltungseffekte der AFM-Spitze mit dem Nanopartikel, sind wir nicht in der Lage, die Nanosterne im Detail aufzulösen. Doch die lateralen Abmessungen und die Höhe von weniger als  $100 \times 150 \text{ nm}^2$  und 70 nm sind jeweils nur mit einem einzigen Nano-stern kompatibel, wenn man die Erweiterung über die Faltung mit der AFM-Spitze mit einem Spitzenradius von 15 nm beachtet. Selbst eine Summe von nur zwei Nanosternen würde voraussichtlich eine Größe von mehr als 200 nm in mindestens einer Richtung aufweisen.

Die AFM-Messungen liefern zwar den Nachweis über die Herkunft des Ramansignals aus den einzelnen Nanopartikeln, erlauben jedoch wegen der Faltungseffekte zwischen AFM-Spitze und den Nanosternen keine exakte Abbildung der Morphologie des Nanosterns. Um die exakte Nanopartikelmorphologie zu erhalten und um zweifellos Formänderungen der Nanosterne während der Ramanexperimente auszuschließen, werden

nachträglich, die gleichen Nanosterne, an denen Ramanspektren gemessen wurden, mit dem SEM abgebildet. Abbildung 6.5 fasst die Ergebnisse dieser Experimente zusammen. In den eingesetzten SEM-Bildern erkennt man, dass die Laserbestrahlung mit moderat starken Intensitäten von  $110 \text{ kW}/\text{cm}^2$  die Nanosternform nicht verändert. Die abgebildeten Nanosterne gehören zur selben Synthesecharge.



**Abbildung 6.5** | Individuelle Unterschiede der Ramanspektren einzelner Nanosterne: die Verschiedenartigkeit der Nanosternmorphologien verursacht partikuläres Ramanstreuungsverhalten. (a) Nanosterne mit vielen scharfen Spitzen weisen Ramanspektren mit hohen Absolutintensitäten und zusätzlich erkennbaren Ramanlinien auf. (b) Nanosterne mit wenigen scharfen Spitzen zeigen weniger intensive und stark durch das SERS-Kontinuum geprägte Ramanspektren. Als eingesetzte Bilder: SEM-Aufnahmen der entsprechenden Nanopartikel, der Maßstab entspricht 100 nm.

Die zu den jeweiligen Nanosternen zugehörigen Ramanspektren wurden unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen, mit einer Integrationszeit von 60 s und  $110 \text{ kW}/\text{cm}^2$  Anregungsintensität. In erster Linie sind die Ramanlinien des Benzolrings deutlich sichtbar, allerdings unterscheiden sich ihre relativen Intensitäten von Nanostern zu Nanostern. Desweiteren sind die absoluten Intensitäten und das SERS-Kontinuum (Hintergrund, vgl. Abschnitt 2.8) von Stern zu Stern verschieden. Nanosterne mit vielen scharfen Spitzen, wie im Falle des in Abbildung 6.5a dargestellten Nanosterns, zeigen hohe absolute Intensitäten der Ramanspektren und zusätzliche Ramanlinien sind erkennbar. Ramanspektren von Nanosternen wie in Abbildung 6.5b zeigen einen weniger intensiven Hintergrund, jedoch ist ihre Form stark durch das SERS-Kontinuum geprägt. Die zusätzlichen schwachen Ramanlinien bei  $1430 \text{ cm}^{-1}$  sind nicht sichtbar. Die Unterschiede in den Ramanspektren sind *a priori* nicht leicht zu erklären. Zunächst ist über die genaue physikalische Herkunft des SERS-Kontinuums kaum etwas bekannt, desweiteren ist jeder Stern bezüglich seiner Form und räumlichen Orientierung der Spitzen einzigartig. Wie bereits in Kapitel 5 erklärt wurde, können mit dem verwendeten

Spektroskopieaufbau hauptsächlich die Beiträge derjenigen Spitzen gemessen werden, die parallel zur Detektionsebene orientiert sind.

Trotz der unterschiedlichen Nanosternformen ist ein angemessener quantitativer Vergleich der Spektren möglich. Diesbezüglich wird im folgenden Abschnitt der totale Ramanverstärkungsfaktor bestimmt. Doch zunächst wollen wir als entscheidendes Ergebnis dieser Experimente festhalten, dass Ramanstreuung aus einzelnen Nanosternen beobachtet wurde, allerdings ohne die Bildung von Heißpunkten über Aggregate und im Gegensatz zu früheren Berichten über SERS-Ensemble-Experimente an aggregierten oder isolierten Nanosternen in Lösung [55, 72].

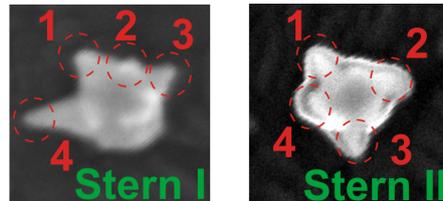
### 6.1.1 Ramanverstärkungsfaktoren einzelner Nanosterne

Während sich in anfänglichen Berichten die SERS-Experimente auf die Beobachtung und Aufzeichnung der SERS-Signale mit dem Ziel der Maximierung des SERS-Effekts beschränkten [54, 56, 59, 200, 288], liegt der aktuelle Schwerpunkt auf dem Verständnis der grundlegenden Aspekte des SERS [66, 151, 289]. Ein Indikator für die Güte eines bestimmten SERS-Systems, nämlich der Verstärkungsfaktor, ist besonders wichtig für das rationale Design von neuen Nanostrukturen, für gezielte Anwendungen der SERS-Systeme und auch für den Vergleich mit der Theorie und verschiedener Nanostrukturen untereinander. Dieser Verstärkungsfaktor kennzeichnet ausdrücklich das Ausmaß der Verstärkung in einer SERS-Messung. In den meisten Studien treten jedoch oft Unterschiede in der Definition und der Art, in der der Verstärkungsfaktor berechnet wird, auf. Diese Tatsache hat zu zahlreicher Kritik und Studien der Verstärkungsfaktoren für zahlreiche Situationen geführt. In unserem Fall wird der totale Ramanverstärkungsfaktor (TE) über

$$TE = \frac{I_R}{N \cdot \sigma \cdot \phi \cdot I_{exc}} \quad (6.1)$$

für jeden einzelnen Nanostern abgeschätzt [289]. Hier ist  $I_R$  die nach der Subtraktion des Kontinuumshintergrunds integrierte Ramansignalintensität.  $N$  ist die Anzahl der Moleküle, die zu dem Signal beitragen,  $\sigma$  ihr Ramanquerschnitt.  $\phi$  ist die Aufsammlungseffizienz des Versuchsaufbaus und  $I_{exc}$  ist die Anregungsintensität. Ein wesentliches Problem bei der Bestimmung des TE ist die Abhängigkeit von der Anzahl der Moleküle im Streuvolumen [72, 270]. Dieses Problem tritt bei den von uns untersuchten Nanosternen nicht auf. Erstens sind die *MBA*-Moleküle in bekannter Weise an die Metalloberfläche unter Bildung von Monoschichten gebunden. Wie bereits erklärt ist die

Detektion der  $COO^-$ -Ramanlinie ein eindeutiger Hinweis für dicht gepackte Moleküle. Vor allem in den Regionen mit sehr kleinen Krümmungsradien, wie die Spitzenkappen, ist die Annahme der erfolgreichen Ausbildung der  $MBA$ -Monoschichten vernünftig. Die elektrostatisch gebundenen und wesentlich größeren  $CTAB$  Moleküle werden besonders in diesen Regionen von den  $MBA$ -Molekülen ersetzt [290, 291]. Zweitens zeigen eine große Anzahl von Studien, dass nur sich in Regionen mit hoher Feldverstärkung befindliche Moleküle wesentlich zum Ramansignal beitragen [46, 66, 292]. Weiterhin zeigen unsere Ergebnisse aus Kapitel 5, dass diese Felder an den scharfen Spitzen der Nanosterne auftreten. Die Anregung ist zirkular polarisiert, also ist die mittlere Leistung entlang einer Spitze um  $\sqrt{2}$  reduziert. Für den Ramanquerschnitt  $\sigma$  der Moleküle wird der bekannte Querschnitt von  $\sigma = 10^{-29} \text{ cm}^2$  für ähnliche Moleküle [289] angenommen. Die Aufsammeleffizienz  $\phi$  unseres Aufbaus beträgt 0.01. Unter der Verwendung der



**Abbildung 6.6** | Abschätzung der zu den Ramanstreuenspektren beitragenden Spitzenanzahl: nur Spitzen mit erkennbaren Projektionen in der SEM-Detektionsebene können durch den zirkularpolarisierten Laser angeregt werden.

oben genannten Größen berechnen wir nun die totalen Ramanverstärkungsfaktoren für die in Abbildung 6.5 gezeigten Spektren. In diesem konkreten Fall ist  $I_{exc} = 2,5 \times 10^{23} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$ . Wie in Abbildung 6.6 gezeigt, können für beide betrachteten Nanosterne vier Spitzen angenommen werden. Die Spitze 2 ragt bei beiden Nanosternen aus der durch die anderen Spitzen definierten Ebene heraus, sowie Spitze 4 für den rechten Nanostern aus der Abbildung 6.6. Beide Nanosterne haben sicherlich weitere Spitzen, die aber in der Abbildungsebene des SEMs kaum sichtbar sind. Diese tragen daher kaum zu den Ramansignalen bei, da sowohl die Detektion als auch die Anregungspolarisation parallel zur oben erwähnten Ebene erfolgen.

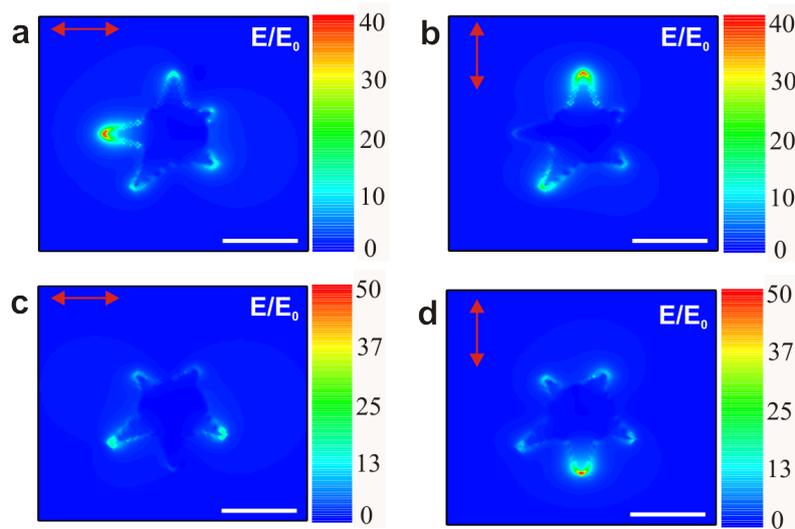
Unter dieser Annahme finden wir  $N \approx 800$  Moleküle. Und mit  $I_R = 7,3 \times 10^4 \frac{\text{Photonen}}{60\text{s}}$  für das Spektrum aus Abbildung 6.5a bzw.  $I_R = 13,9 \times 10^4 \frac{\text{Photonen}}{60\text{s}}$  für das Spektrum aus Abbildung 6.5b, ergeben sich die totalen Ramanverstärkungsfaktoren von  $1,2 \times 10^8$  für den Nanostern I und  $6,5 \times 10^7$  für den Nanostern II. Bis auf sehr wenige Ausnahmen zeigten alle untersuchten Nanosterne Verstärkungsfaktoren TE von ungefähr

$10^7$ , und zwar für verschiedene Anregungsintensitäten und Nanosternchargen und unter der Annahme, dass im Durchschnitt sechs Spitzen der Sterne zu den Ramanstreuenspektren beitragen. Der totale Ramanverstärkungsfaktor von  $10^7$  ist in der gleichen Größenordnung wie für lithographisch erzeugte Nanoantennen aus zwei prismenförmigen Nanopartikeln. In diesen profitiert man von der starken Kopplung der Plasmonresonanzen zwischen den zwei Partikeln [289, 293]. Unser TE-Faktor ist im Durchschnitt etwa eine Größenordnung unterhalb der theoretisch vorhergesagten maximalen SERS-Verstärkung für Sterne mit kleineren Sternkörperabmessungen und zwei kleinen Spitzen mit einem Krümmungsradius von nur 1,5 nm [71]. Der TE des im Abbildung 6.6 gezeigten Stern I hat sogar die gleiche Größenordnung. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Nanosterne, aus denen die Ramanspektren erhalten werden, mehr als  $10 \mu\text{m}$  von den Gitterstrukturen und anderen Partikeln entfernt sind, wie in Abbildung 6.4b gezeigt, sodass plasmonische Kopplungseffekte ausgeschlossen werden können.

### 6.1.2 Elektromagnetische Verstärkung einzelner Nanosterne

Wir wollen nun die totalen Ramanverstärkungsfaktoren mit den plasmonischen Eigenschaften der jeweiligen Nanostrukturen in Zusammenhang bringen. Mit der im Kapitel 2 erklärten Näherung kann der totale Ramanverstärkungsfaktor  $TE = f_{chem} \cdot f_{EM}$ , als Produkt der chemischen Verstärkung  $f_{chem}$  und der elektromagnetischen Verstärkung  $f_{EM}$  ausgedrückt werden. Aus Studien an Monoschichten von ähnlichen Molekülen kann der durchschnittliche chemische Verstärkungsfaktor mit  $f_{chem} = 30$  angenommen werden [289]. Der elektromagnetische Verstärkungsfaktor liefert mit der  $f_{EM} \propto |E|^4$  Abhängigkeit den Hauptanteil der Verstärkung. Mit dieser Abschätzung werden nun aus den TE die entsprechenden Feldverstärkungen  $\left| \frac{E}{E_0} \right|$  für die untersuchten Nanosterne bestimmt. Für die meisten Nanosterne liegen die Feldverstärkungen im Bereich von 30-50, beispielsweise ergibt sich für den Nanostern I aus Abbildung 6.6 eine Feldverstärkung von 45 und 38 für den Nanostern II. Die Größe der Feldverstärkung ist uns zusätzlich aus den in Kapitel 5 vorgestellten PEEM-Experimenten zugänglich. Aus diesen Experimenten erhielten wir für gleichartige Nanosterne Feldverstärkungsfaktoren von 52-79, was quantitativ sehr gut mit den Feldverstärkungen aus den Ramanexperimenten übereinstimmt. Allerdings wurden in den PEEM-Experimenten andere Wellenlängen und Anregungsgeometrien verwendet. Da die Größe der Feldverstärkungen an den Spitzen

der Nanosterne für die verwendete Anregungswellenlänge experimentell nicht direkt erfassbar ist, wollen wir nun unsere bisherigen Annahmen zur Abschätzung der Verstärkungsfaktoren mit Hilfe numerischer Berechnungen verifizieren. Zu diesem Zweck wurden Feldverstärkungsverteilungen für einzelne charakteristische Nanosterne mit der in Kapitel 2 beschriebenen FDTD-Methode berechnet<sup>1</sup>. Die Nanosterne werden als ein



**Abbildung 6.7** | Elektromagnetische Verstärkung einzelner Nanosterne: mit FDTD berechnete Feldverteilungen für zwei charakteristische Nanopartikelmorphologien im Falle einer Anregung durch eine ebene Welle (633 nm). Die roten Doppelpfeile skizzieren die jeweilige Anregungspolarisation.

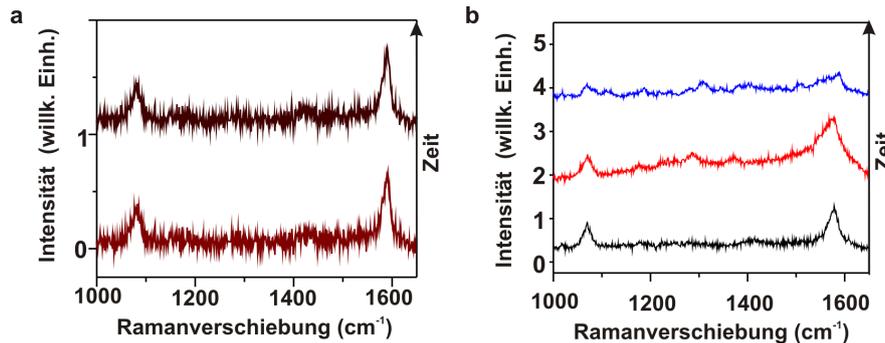
sphärischer Körper mit 90 nm Durchmesser und fünf aus ihm herausragenden kegelförmigen Spitzen mit abgerundeten Spitzenkappen simuliert. Die Länge der Spitze, der Krümmungsradius und der Öffnungswinkel der Spitzen wurde für jede Spitze so gewählt, dass unser Modell möglichst nah an der Nanosternmorphologie ist. Unter Benutzung der aus TEM-Bildern bestimmten Größen wurden die Krümmungsradien zwischen 3-7 nm, die Öffnungswinkel von 30-45° und Spitzenlängen von 70-30 nm für die Modellierung eingesetzt. Im Falle dieser idealisierten Modell-Sterne liegen die Spitzen alle in einer Ebene. Im realen Experiment werden parallel zur Detektionsebene ausgerichtete

<sup>1</sup>In dieser Arbeit wurde das Programm Lumerical Solutions verwendet, welches auf der FDTD-Methode basiert.

Spitzen den Hauptanteil an der Ramanstreuung beitragen, sodass die für die Rechnungen konstruierten Sterne jeweils die Situation der maximalen Verstärkung beschreiben sollen. Abbildung 6.7 zeigt die numerisch berechneten Feldverstärkungen für zwei nach dem oben beschriebenen Vorgehen modellierte Sterne. Die Anregung erfolgt durch eine ebene Welle mit 633 nm Wellenlänge. Die Anregungspolarisationen sind mit den roten Doppelpfeilen gekennzeichnet. Bemerkenswert ist, dass die berechneten Feldverstärkungen quantitativ sehr gut mit den aus den Ramanexperimenten abgeschätzten Feldverstärkungen übereinstimmen. Der in Abbildung 6.7a und b gezeigte Stern zeigte maximale Verstärkungsfaktoren von 38 bzw. 40, während der zweite Stern 22 in Abbildung 6.7c und 50 in Abbildung 6.7d aufwies. Im Experiment wurde eine zirkularpolarisierte Anregung verwendet, die in Abbildung 6.7 gezeigten Feldverteilungen sind als Schnappschüsse der Anregungspolarisation zu einem beliebigen Zeitpunkt zu verstehen. Aufgrund der nach außen ausstrahlenden Spitzen der Sterne und der linearen Polarisation der einfallenden Anregung werden die Spitzen vor allem durch Komponenten des einfallenden E-Feldes mit gleicher Orientierung angeregt. Je nach Länge und Krümmungsradius der Spitzenkappe weisen die Spitzen unterschiedliche Feldverstärkungen für eine bestimmte Anregungspolarisation auf, in vollkommener Analogie zu den experimentellen Befunden aus dem vorherigen Kapitel. Weiterhin zeigt Abbildung 6.7 die aus Kapitel 5 bekannte Lokalisierung der maximalen Feldverstärkungen an den Spitzenkappen für alle Anregungspolarisationen. Obwohl die Möglichkeit von Heißpunkten in den Räumen zwischen Kern und Spitzen des Nanosterns theoretisch vorausgesagt wurde, illustriert insbesondere Abbildung 6.7c, dass für unsere Sternmorphologien dies äußerst unwahrscheinlich ist. Diese gerade erwähnte Lokalisierung der Heißpunkte wurde nur für recht stumpfe Spitzen beobachtet [294]. Daher kann diese Möglichkeit als alternatives Szenario für die Ramanexperimente als nicht zutreffend angesehen werden. Aufgrund von den in Kapitel 5 erklärten experimentellen Befunde zusammen mit den numerischen Rechnungen können wir also davon ausgehen, dass in der Tat nur die auf den Halbkugeln an den Spitzenkappen adsorbierten Moleküle zum Ramansignal nennenswert beitragen. Neben den auftretenden Feldverstärkungen zeigen die Nanosterne eine extreme Empfindlichkeit hinsichtlich ihrer dielektrischen Umgebung. Die spektrale Lage der mit den Spitzen assoziierten Plasmonresonanz ändert sich drastisch mit kleinen Änderungen der dielektrischen Umgebung [30]. Dieses zusammen mit dem spektralen Überlapp der Plasmonresonanzen mit dem so genannten biologischen Fenster qualifiziert die Nanosterne als hervorragende Biosensoren [30, 69].

### 6.1.3 Stabilität der Ramanspektren

Neben den hohen Ramanverstärkungsfaktoren ist die Stabilität der Nanostern-Molekül-Konjugate der ausschlaggebende Parameter für eine erfolgreiche Anwendung der Nanopartikel als SERS-Reporter. Einer der wichtigsten Punkte ist, dass sowohl die optische als auch die SERS-Verstärkungseigenschaften über einen längeren Zeitraum erhalten bleiben.

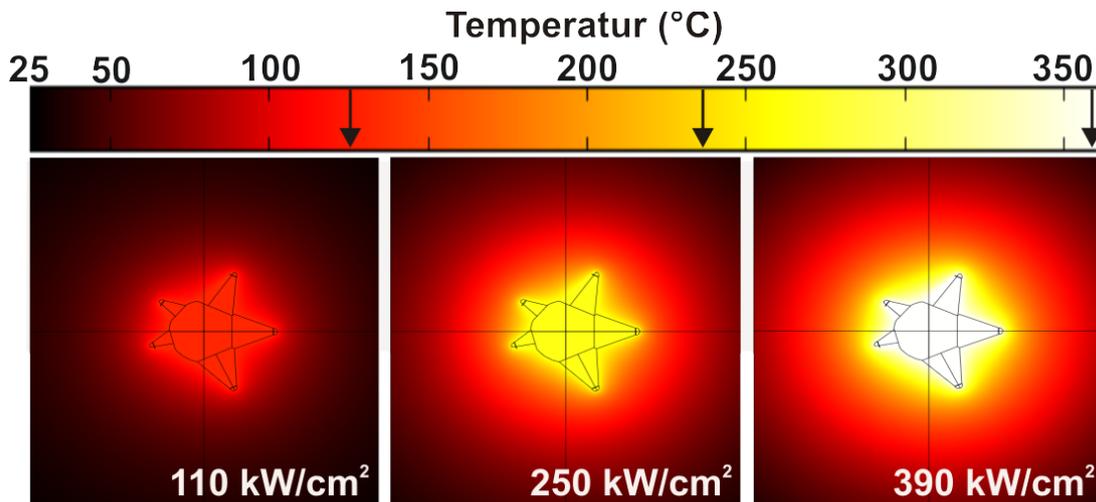


**Abbildung 6.8** | Stabilität der Ramanspektren: (a) Unter mäßig starker Laseranregung von bis zu  $250 \text{ kW/cm}^2$  sind die Ramanspektren für mehrere Minuten stabil. (b) Photochemische und photothermische Veränderungen der *MBA*-Monoschichten, gekennzeichnet durch mit der Zeit zunehmende Verbreiterung der Ramanlinien, sowie das Erscheinen neuer Ramanlinien.

Abbildung 6.8a zeigt die im Abstand von 2 min aufgenommenen Ramanspektren, bei durchgehender Laseranregung ( $240 \text{ kW/cm}^2$ ) während des ganzen Experiments. Die Spektren aus den verwendeten Nanosternen sind für mehrere Minuten unter Umgebungsbedingungen und unter mäßig starker Laseranregung von bis zu  $250 \text{ kW/cm}^2$  stabil. Nach längerer Bestrahlung verschieben sich die Ramanlinien und sie werden spektral breiter. Mit fortschreitender Anregungszeit erscheinen zusätzliche Linien im Ramanspektrum. In Abbildung 6.8b sind im Abstand von 5min aufeinander folgende Ramanspektren für durchgehende Laseranregung dargestellt. Sowohl die Verbreiterung der Ramanlinien als auch das Erscheinen neuer Ramanlinien sind auf photochemische und photothermische Veränderungen der *MBA*-Monoschichten auf der Oberfläche zurückzuführen [289]. In einer dicht gepackten *MBA*-Monoschicht sind die *MBA*-Moleküle normalerweise senkrecht zur Oberfläche orientiert. Während der Ramanexperimente werden durch Licht-induzierte Defekte die dicht gepackten Monoschichten unterbrochen. Einzelne *MBA*-Moleküle können nun flach auf der Oberfläche liegen, sodass die  $\pi$ -Orbitale des Benzolrings an die Goldoberfläche koppeln; d.h. eine Kopp-

## 6.1. Ramanstreuung von einzelnen Nanosternen

lung zwischen den elektronischen und vibronischen Wellenfunktionen der adsorbierten *MBA*-Moleküle und denen der Metalloberfläche findet statt. Durch die veränderten Oberflächenauswahlregeln werden somit die entsprechenden Ramanmoden wahrscheinlicher, somit werden zuvor intensitätsschwache Ramanlinien verstärkt [289].



**Abbildung 6.9** | Erwärmung eines Nanosterns in Luft: numerisch berechnete Temperaturverteilung für eine übliche und für die maximale Anregungsintensität in Ramanexperimenten ( $110 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$  bzw.  $250 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ ), sowie für die typische Anregungsintensität ( $390 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ ), für welche Änderungen der Partikelmorphologie beobachtet wurden. Die Pfeile markieren die jeweilige Maximaltemperatur.

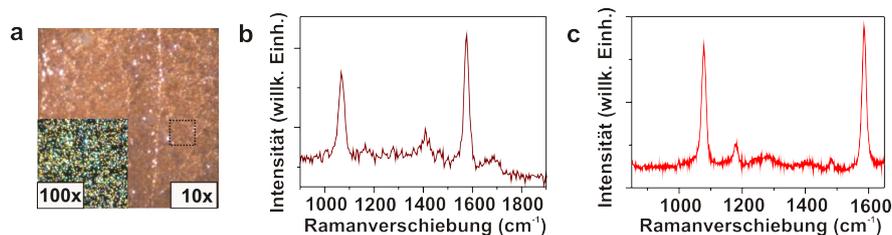
Zusätzlich auftretende photochemische Effekte ändern die Struktur einzelner Moleküle und die dementsprechend neu auftretenden Ramanlinien führen zu einer Verbreiterung der SERS-Spektren. Der photothermische Abbau der Monoschicht erfolgt in erster Linie aufgrund des optisch induzierten Aufheizens der Nanosterne durch die Anregung mit dem zum Plasmon resonanten Laserstrahl. Aus der Literatur ist bekannt, dass Nanopartikel während der Laseranregung schmelzen [106, 295, 296] oder die Umgebung aufheizen können [297–299]. Der durch die im Experiment verwendeten Laserintensitäten verursachte Temperaturanstieg an der Nanosternoberfläche wurde durch numerische Simulationen bestimmt. Hierfür wurde die Wärmeleitungsgleichung mit der Finite-Elemente-Methode gelöst [300, 301]. Abbildung 6.9 zeigt die Temperaturverteilungen eines charakteristischen Nanosterns in Luft für drei verschiedene Laserintensitäten im Vergleich. Die in Ramanexperimenten verwendeten Laserintensitäten von 110-250  $\frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$  verursachen ein optothermisches Aufheizen des Nanosterns, sodass an der Nanosternoberfläche Temperaturen von 120 bzw. 240°C erreicht werden. Diese Temperaturen

reichen nicht aus, um Änderungen der Partikelmorphologie zu verursachen. Allerdings fangen bereits bei 90°C die Thiolgruppen der *MBA*-Moleküle an, sich von der Goldoberfläche zu lösen [302], was zu einem Abbau der *MBA*-Monoschichten führt. Ramanexperimente in wässrigen Umgebungen werden den Temperaturanstieg vermindern. Dadurch kann eine längere zeitliche Stabilität der Ramansignale erzielt werden. Für eine wesentlich höhere Laserintensität von  $390 \frac{kW}{cm^2}$  reicht der Temperaturanstieg an der Sternoberfläche aus, um ein Schmelzen der Nanosternspitzen zu verursachen [303]. Die optisch induzierten Morphologieänderungen der Nanosterne können stufenweise erfolgen, was sukzessive zu kleinen Änderungen der Plasmonresonanzen führt [286].

## 6.2 Ramanstreuung am Nanostern-Ensemble

Weiterhin untersuchten wir die Eignung von dicht gepackten Nanosternen in dünnen Filmen als konventionelle SERS-Substrate. Diese eben genannten SERS-Substrate sind entweder elektrochemisch aufgeraute metallische Oberflächen oder dünne Schichten von sehr dicht gepackten Nanopartikeln. Nanosternlösungen in verschiedenen hohen Konzentrationen wurden auf Glasdeckgläser aufgetropft, um dünne Schichten von unterschiedlich dicht gepackten Partikeln zu erhalten. Die *MBA*-Funktionalisierung erfolgte über eine Ligandenaustauschreaktion. In diesem Fall wurden die Proben mit den abgelagerten Nanosternen in einer 2 oder 10 mM ethanolischen Lösung von *MBA* für 24h inkubiert, mehrmals mit Ethanol gespült und anschließend in einem Stickstoffstrom getrocknet. Die Proben wurden innerhalb von 3 h nach der Herstellung untersucht, um einen Abbau der *MBA*-Monoschichten in der Luft zu vermeiden. Diese SERS-Substrate wurden ebenfalls auf dem kombinierten Dunkelfeld- und Ramanmikroskop untersucht. Abbildung 6.10a zeigt einen typischen untersuchten Film aus Nanosternen unter Dunkelfeldbeleuchtung mit 10-facher bzw. 100-facher Vergrößerung betrachtet. Die Nanosterne liegen jeweils isoliert oder aggregiert als mono- und mehrlagige dicht gepackte Schichten. In diesem Zusammenhang ist die Aggregation der Nanosterne als sehr dicht gepackte Nanopartikelschichten aufgrund der Trocknungseffekte zu verstehen.

Je nach untersuchtem Probenbereich zeigen die dicht gepackten Nanosternfilme bedeutende SERS-Verstärkung für wesentlich geringere Anregungsintensitäten (20 bis  $50kW/cm^2$ ). Abbildung 6.10b zeigt ein Ramanspektrum von solch einem mit einer *MBA*-Monoschicht beschichteten Film. Die Signale sind viel stärker und aufgrund niedrigerer Anregungsintensitäten zeitlich stabiler als die von einzelnen Nanosternen. Auf



**Abbildung 6.10** | Dünne Schichten von sehr dicht gepackten Nanosternen als SERS-Substraten: (a) typische dicht gepackte Nanosternschicht unter Dunkelfeldbeleuchtung. Ramanspektrum von (b) einem monolagigen Film und (c) von mehrlagigen dicht gepackten Schichten.

dem Substrat sind die Nanosterne zufällig orientiert und als solche entsprechen die SERS-Signale den über den Erfassungszeitraum über alle Nanosterne und möglichen Nanosternorientierungen in dem untersuchten Volumen gemittelten Intensitäten. Dies entfernt effektiv jede Polarisationsabhängigkeit der SERS-Messungen.

Die für eine dünne aber mehrlagige Nanosternschicht experimentell kaum zugängliche Anzahl der Partikel und der unbekannte Abstand zwischen den Nanosternen erschweren einen sinnvollen Vergleich der Ramanverstärkungsfaktoren mit den Einzelsternexperimenten. Jedoch ermöglichen diese Substrate das Detektieren zusätzlicher intensitätsschwacher Ramanlinien. So können nun beide Ramanlinien der  $C-O$ -Streckschwingung detektiert werden, die  $1430\text{ cm}^{-1}$  Linie der dissoziierten und die  $1710\text{ cm}^{-1}$  Linie der nicht dissoziierten  $COOH$ -Gruppe, wie in Abbildung 6.10b gezeigt. Für dicht gepackte mehrschichtige dünne Filme aus Nanosternen können zusätzlich zu den beobachteten Maxima in Abbildung 6.10b die zuvor zu schwachen Ramanlinien bei  $1177$ ,  $1480$  und  $1285\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden (Abbildung 6.10c). Die  $1177\text{ cm}^{-1}$ -Linie wurde zuvor der  $C-H$ -Streckschwingungen in  $MBA$  zugeschrieben [271]. Die Ramanlinien bei  $1480$  und  $1285\text{ cm}^{-1}$  können der  $C-H_2$ -Scherenschwingung und der  $C-N$ -Streckschwingung von  $CTAB$  zugewiesen werden [260]. Dies deutet darauf hin, dass während des Ligandenaustausches in diesen Dünnschichtproben die  $MBA$ -Moleküle nicht komplett die  $CTAB$ -Liganden ersetzen. Die  $CTAB$ -Moleküle adsorbieren hauptsächlich an Oberflächenstellen mit geringen Krümmungsradien [290, 291, 304], vorwiegend auf den Sternkörpern und in den Räumen zwischen diesen und den Spitzen. In der dicht gepackten Nanosternschicht können sich einzelne Spitzen des einen Nanosterns sehr nahe an den Sternkörpern der anderen Partikeln befinden. Der entstehende Heißpunkt an dieser Stelle profitiert sowohl von den starken Feldern an den scharfen Spitzen als auch von denen, die in den Zwischenräumen von plasmonisch gekoppelten Nanopartikeln

entstehen [158, 293]. Im Falle eines einzelnen Sterns sind die Feldverstärkungen nahe dem Sternkörper zu schwach, wie in Abbildung 6.3 bereits gezeigt wurde. Ob auf einzelnen Nanosternen tatsächlich alle *CTAB*-Moleküle durch die *MBA*-Moleküle komplett ersetzt werden, bleibt aufgrund des niedrigeren Signal-Rausch-Verhältnisses in den Einzelsternramanspektren unklar. Allerdings ist bei den Proben aus direkt mit *MBA* funktionalisierten Nanosternen anzunehmen, dass diese nahezu vollständig mit *MBA*-Molekülen beschichtet sind.

Im diesen Kapitel wurden Experimente vorgestellt, welche die hervorragenden Eigenschaften der Nanosterne hinsichtlich der Verstärkung von SERS-Signalen auf der Ebene einzelner Partikel demonstrieren. Für die Verstärkung der Ramansignale wurden nur die an den Spitzen auftretenden stark erhöhten Heißpunkte ausgenutzt. Ein genauer experimenteller Nachweis hinsichtlich der Ramanverstärkung einzelner Nanosterne erfolgte unter Vermeidung von Partikelaggregation und der damit verbundenen lokalen Bildung von extrem hohen Feldverstärkungen als Folge von plasmonischen Kopplungseffekten. Im Gegensatz zu den ensemblegemittelten Verstärkungsfaktoren aus SERS-Experimenten an einzelnen Sternen in Lösung oder an aggregierten Nanosternen auf Substraten, konnte so erstmalig der totale Ramanverstärkungsfaktor für einzelne, individuelle Nanosterne bestimmt werden und durch unabhängige Experimente und theoretische Modellrechnungen bestätigt werden. So weisen die individuellen Nanosterne totale Ramanverstärkungsfaktoren von  $10^7$  auf. Obwohl die Stärke der Heißpunkte im Falle von plasmonisch gekoppelten Nanopartikeln üblicherweise um mehrerer Größenordnungen höher als für einzelne Partikel ist, sind die Verstärkungsfaktoren von einzelnen Nanosternen in der gleichen Größenordnung wie die Verstärkungsfaktoren aus plasmonisch gekoppelten Nanoantennen. Damit stellen die untersuchten Nanosterne eine hervorragende Möglichkeit für SERS-Studien in komplexen und dynamischen Umgebungen dar. Die aus den totalen Ramanverstärkungsfaktoren abgeschätzten Feldverstärkungen (30-50) für die einzelnen Nanosternspitzen stimmen gut mit den aus Kapitel 5 direkt experimentell bestimmten Feldverstärkungen (52-79) überein. Um den Beitrag der einzelnen Sternspitzen an der Ramanverstärkung besser zu verstehen, wurden numerische Berechnungen der Feldverteilungen für charakteristische Morphologien der verwendeten Nanosterne durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen liefern sogar eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der elektromagnetischen Verstärkungsfaktoren mit denen aus den Ramanexperimenten. Diese Übereinstimmungen bestätigen unsere Schlussfolgerungen hinsichtlich der Anzahl der Spitzen und Moleküle, welche zu dem detektierten Ramansignal beitragen.

Darüber hinaus zeigen wir, dass mehrschichtige dünne Filme aus dicht gepackten Nanosternen als hervorragende SERS-Substrate fungieren können. Da diese Substrate relativ einfach hergestellt werden können und trotzdem die gewünschten Eigenschaften liefern, bieten sie eine sehr gute Alternative zu den aufwändig mit lithographischen oder elektrochemischen Methoden fabrizierten SERS-Substraten.

Die Erkenntnisse aus den vorgestellten Experimenten an individuellen Nanosternen können als ein wichtiger Schritt in Richtung der Anwendung von SERS in komplexen Umgebungen betrachtet werden. Das große Potential der lokalisierten Heißpunkte an den Nanopartikelspitzen beschränkt sich nicht nur auf Einzelpartikel basierende SERS-Anwendungen. Im nächsten Kapitel werden Nanoresonatoren aus bipyramiden-förmigen Nanopartikeln mechanisch hergestellt, und der plasmonische Kopplungseffekt zwischen zwei Nanopartikelspitzen wird untersucht. Diese Nanoresonatoren ermöglichen neue Anwendungsoptionen, deren Prinzipien ebenfalls im Kapitel 7 vorgestellt werden.

# 7 Mechanische Positionierung der plasmonischen Heißpunkte

In den vorangegangenen Kapiteln 5 und 6 haben wir gezeigt, dass Nanosterne hervorragende Kandidaten für SERS-Anwendungen darstellen. Aufgrund der verzweigten Form, mehrerer Plasmonresonanzen und ihrer Lokalisierung sowie der Möglichkeit einer selektiven Anregung der Heißpunkte an den Spitzen bieten die Nanosterne, im Gegensatz zu anderen Partikelformen und Dimeren aus diesen, eine große Anzahl an räumlich aber auch spektral frei zugänglichen Heißpunkten. In diesem Kapitel wollen wir weitere Strategien für die Minimierung bzw. Vermeidung der bekannten Einschränkungen der auf sphärischen oder stäbchenförmigen Nanopartikeln basierenden Systemen beschreiben, um dadurch neue Möglichkeiten für potenzielle Anwendungen zu erhalten. Insbesondere zeigen wir die kontrollierte mechanische Herstellung von Dimeren aus bipyramiden-förmigen Nanopartikeln, welche großes Potential für das Design eines mechanisch schaltbaren plasmonischen Nanoresonators aufweisen. So erlauben beispielsweise die gewählten Nanopartikelgeometrien eine Positionierung des Heißpunktes in drei verschiedenen Höhen bezüglich des Substrats ohne wesentliche Änderungen der gekoppelten Plasmonresonanzen.

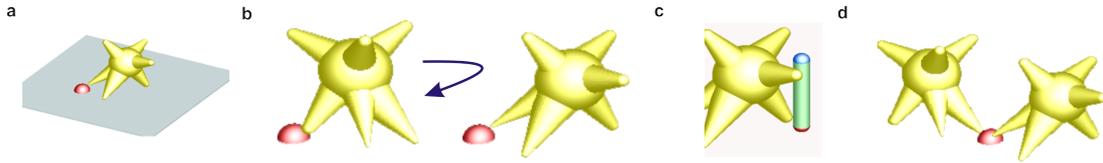
## 7.1 Neue Anwendungsoptionen, ermöglicht durch die freizugänglichen Heißpunkte an Nanopartikelspitzen

Wie in Kapitel 6 gezeigt wurde, verstärken die plasmonischen Heißpunkte die Licht-Materie-Wechselwirkung, vorausgesetzt, dass sich die Materie von Interesse am Ort der Feldverstärkung befindet. In fast allen bisher berichteten Ansätzen wurde, mit einem von Fall zu Fall verschieden großen experimentellem Aufwand, sichergestellt, dass Mo-

## 7.1. Neue Anwendungsoptionen, ermöglicht durch die freizugänglichen Heißpunkte an Nanopartikelspitzen

---

leküle am Ort der Heißpunkte positioniert werden. Dieser Ansatz hat sich zwar für eine große Anzahl von Untersuchungen und Anwendungen bewährt, allerdings ist er hinsichtlich eines bestimmten Punktes limitiert: Im Hinblick auf das grundlegende Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung einzelner Moleküle können diese nur für eine bestimmte Situation untersucht werden, und zwar nur für eine einzige Stärke des Heißpunktes am festen Ort des Moleküls. In unseren Experimenten wählten wir den umgekehrten Ansatz, wir wollten nun den Heißpunkt reversibel am Ort der Materie positionieren. Die naheliegende Idee ist, die Nanosterne und ihre hohen Feldverstärkungen an den Spitzen zu diesem Zweck zu nutzen. Man kann somit das gleiche Objekt, z.B. ein Molekül, mit verschiedenen Spitzen des Nanosterns annähern und dadurch mit unterschiedlichen Feldverstärkungen anregen, ähnlich zu den spitzenverstärkten Ramanstreuexperimenten (engl. tip-enhanced Raman spectroscopy). Eine elegante Methode, diese Idee in die Praxis umzusetzen, ist die mechanische Manipulation mit einer AFM-Spitze [234–237]. Aus zahlreichen Berichten ist die Möglichkeit der gezielten Positionierung von sphärischen [40, 234–237, 305–307] oder stäbchenförmigen Nanopartikeln [308–311] auf einem Substrat bekannt. Beispielsweise wurden in einer Serie von Manipulationsschritten zwei sphärische Goldnanopartikel gezielt an eine Farbstoffkugel von zwei Seiten angenähert und die abstandsabhängige Fluoreszenzverstärkung der Farbstoffkugel gemessen [40]. Ausgehend von den Erfahrungen aus diesem Experiment ermöglicht die Verwendung der Nanosterne zusätzliche Optionen. Da, in Anbetracht seiner Form, ein Nanostern mit mehreren Spitzen auf einem Substrat adsorbiert (Abbildung 7.1a), können die Heißpunkte bis zu 1 nm oberhalb der Substratoberfläche entfernt positioniert werden. Dies ist für andere Partikelgeometrien, wie Kugeln, Stäbe, Ellipsoide oder Dimere aus diesen Partikeln nicht möglich. Zusätzlich sind die Feldverstärkungen an den Spitzen wesentlich höher als im Falle anderer Systeme. Wie in Abbildung 7.1a skizziert, erlaubt die Verwendung der Nanosterne auf einer Oberfläche adsorbierte Moleküle oder kleinere Partikel direkt und effizient anzuregen. Mit einer AFM-Spitze können die Nanosterne auf dem Substrat gedreht werden, um das gleiche Objekt mit verschiedenen Spitzen anzuregen, wie in Abbildung 7.1b illustriert wird. Auch dreidimensionale Nanostrukturen können in verschiedenen Höhen mit unterschiedlichen Spitzen (Abbildung 7.1c) angeregt werden. Mit Dimeren aus Nanosternen können die sehr großen Feldverstärkungen zwischen den plasmonisch gekoppelten Spitzen ausgenutzt werden, um einzelne auf dem Substrat adsorbierte Moleküle oder Quantenpunkte zu untersuchen (Abbildung 7.1d).



**Abbildung 7.1** | Zusätzliche Optionen für die Anwendung der Nanosterne: (a) Adsorptionsgeometrie eines Nanosterns auf einem Substrat. (b) Drehungen der Nanosterne auf dem Substrat könnten die Anregung des gleichen Objekts mit verschiedenen Spitzen ermöglichen. (c) Die gleichen Nanostrukturen könnten simultan in verschiedenen Höhen angeregt werden. (d) Nanoresonator aus zwei Nanosternen.

Bisher wurden allerdings noch von keinen erfolgreichen mechanischen Manipulationsversuche an komplexeren Nanopartikelgeometrien als Kugeln und Stäbchen berichtet. Während für diese einfachen Geometrien die Manipulation in einer Mischung aus rollen und schieben der Partikel besteht, erschwert die komplexe Form der Sterne eine kontrollierte Manipulation. Faltungseffekte zwischen AFM-Spitze und Nanostern verhindern eine genaue Abbildung der Sternmorphologie, wie in Abbildung 6.4a gezeigt, sodass zunächst eine für die Manipulation extrem wichtige exakte Positionierung der AFM-Spitzen nicht möglich ist. Da über die kontrollierte mechanische Manipulation komplexerer Nanopartikelformen nichts bekannt ist, wollen wir ein paar der bereits genannten Strategien hinsichtlich ihrer Realisierung überprüfen und Erfahrungswerte über kontrollierte Manipulation komplexerer Nanopartikel sammeln. Für unsere Untersuchungen wollen wir die freizugänglichen lokalisierten Heißpunkte an Nanopartikelspitzen verwenden. Dies wurde an Nanobipyramiden durchgeführt, da sie mit ihren zwei Spitzen eine einfachere Geometrie als Nanosterne haben. So weisen die Nanobipyramiden lokalisierte Heißpunkte an ihren Spitzen auf, ähnlich wie im Fall der Nanosterne. In diesem Kapitel werden wir zunächst zeigen, dass die Nanobipyramiden kontrolliert bewegt, gedreht und ihre Adsorptionsgeometrien mechanisch verändert werden können. Dies erlaubt die gezielte Positionierung der an den Spitzen lokalisierten Heißpunkte an beliebigen Stellen auf und oberhalb eines Substrates. Anschließend werden diese Manipulationserfahrungen verwendet, um Dimere aus zwei Bipyramiden mit kontrollierten Abständen und Orientierungen der Bipyramiden sowohl zueinander als auch hinsichtlich der Adsorptionsgeometrie der einzelnen Nanopartikel auf dem Substrat zu erzeugen. Zusätzlich werden wir zeigen, dass durch Ausübung einer Kraft mit der AFM-Spitze das Umschalten zwischen den beiden auf dem Substrat möglichen Adsorptionsgeometrien einer einzelnen Bipyramide im gleichen Dimer realisierbar ist, ohne wesentliche Änderung

der gemeinsamen Ausrichtung der Partikel zueinander. Folglich kann die Position des Heißpunktes in dem Dimer mechanisch in die Höhe geschaltet werden ohne die plasmone Kopplung zwischen den beiden Bipyrämiden merklich zu ändern. Darüber hinaus können diese Heißpunkte sowohl 1 nm als auch 50 nm<sup>1</sup> oberhalb der Substratoberfläche positioniert werden, im Gegensatz zu den Nanoresonatoren aus Kugeln, Stäben oder Ellipsoiden.

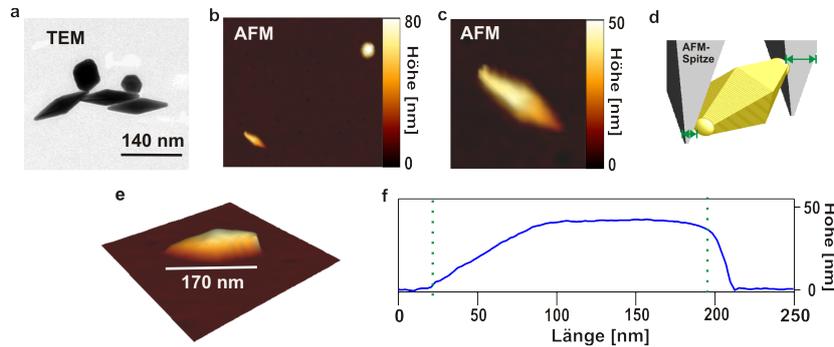
## 7.2 Mechanische Manipulation einzelner Bipyrämiden

Aus der Literatur [311–315] und den relevanten Vorarbeiten aus unserer Gruppe [40] ist bekannt, dass eine beachtliche Anzahl an experimentellen Parametern die erfolgreiche Manipulation bestimmen: angefangen bei der Partikelform [311] und -größe [311, 312], über ihre Adhäsionseigenschaften [312, 313], die Oberflächenbeschaffenheit der Substrate [314, 315] bis hin zu der Wahl der AFM-Spitzen [236, 316] sowie äußere Einflüsse, wie z.B. Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur [313]. So galt es zu Beginn unserer Untersuchungen die geeigneten Parameter für die Manipulation einzelner Bipyrämiden zu finden, um eine kontrollierte mechanische Herstellung von Nanoresonatoren zu erreichen. Anknüpfend an die bereits gesammelten Erfahrungen [317] wird in dieser Arbeit die mechanische Änderung des Abstandes des Heißpunktes zur Substratoberfläche in dem gleichen Nanoresonator vorgestellt.

Zunächst wurde die in Kapitel 4 vorgestellte Synthesemethode verwendet, um Bipyrämiden mit einer Länge von  $140 \pm 10$  nm und einer Höhe von  $50 \pm 10$  nm herzustellen. Abbildung 7.2a zeigt ein repräsentatives TEM-Bild der verwendeten Bipyrämiden. Der Krümmungsradius der Spitzen beträgt typischerweise 5-10 nm. Die Nanopartikel wurden durch Auftropfen auf markierte Glas- oder ITO-Substrate aufgebracht. Um möglichst viele der Liganden zu entfernen, wurden die Substrate für 2 Minuten im Plasmaverascher gereinigt. Anschließend wurden die Probensubstrate mit den in Kapitel 3 beschriebenen Methoden charakterisiert, d.h. die Topographie der Probe wurde mit dem AFM abgebildet, einzelne Bipyrämiden anschließend mechanisch manipuliert und darauf folgend ihrer optischen Eigenschaften durch polarisationsabhängige Dunkelfeld-Spektroskopie bestimmt. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erklärt wurde, muss die verwendete AFM-Spitze für die Manipulationsexperimente besonders robust und gleichzeitig für

---

<sup>1</sup>Dieses entspricht der Höhe der einzelnen Bipyrämiden.



**Abbildung 7.2** | Einzelne Nanobipyramiden: (a) TEM-Aufnahme typischer Nanobipyramiden mit einer Länge von  $140 \pm 10$  nm und einer Höhe von  $50 \pm 10$  nm. (b) AFM-Topographiebild eines sphärischen Nanopartikel (80 nm) und einer Nanobipyramide. (c) AFM-Topographiebild der in (b) gezeigten Nanobipyramide. Eine der beiden Nanobipyramidenspitzen liegt immer auf dem Substrat. (d) Obere bzw. untere Spitze wird mit unterschiedlichen Stellen der AFM-Spitze abgetastet. Aufgrund der verschiedenen großen Faltungseffekte erscheinen die Krümmungsradien der beiden Spitzen unterschiedlich. (e) Adsorptionsgeometrie der Nanobipyramide auf dem Substrat. (f) Höhenprofil der Nanobipyramiden entlang der langen Achse, die Position der Spitzen ist durch gepunktete Linien markiert.

die Abbildung der Topographie noch scharf genug sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine monolithische Siliziumspitze mit tetraedrischer Form und einem Krümmungsradius kleiner als 15 nm verwendet. Bereits in der Abbildung 7.2b ist erkennbar, dass neben den sphärischen Nanopartikeln auch die Geometrie der Bipyramiden sehr gut mit der verwendeten AFM-Spitze abgebildet werden kann. Abbildung 7.2 c zeigt das topographische Bild einer Bipyramide. Der Höhenunterschied zwischen den beiden Spitzen der Bipyramide beträgt 50 nm.

Die Krümmungsradien der einzelnen Spitzen erscheinen aufgrund der zwei verschiedenen großen Faltungseffekte zwischen oberer bzw. unterer Spitze und der AFM-Spitze unterschiedlich. Diese Faltungseffekte werden durch die Form der AFM-Spitze verursacht [318]. Wie in Abbildung 7.2d skizziert, werden einzelne Bereiche der Bipyramiden je nach relativer Höhe zum Substrat mit verschiedenen Abmessungen der AFM-Spitze abgetastet, was zu Änderungen der lateralen Auflösung in den einzelnen Bereichen führt. Wie in Abbildung 7.2e dargestellt, sind die Bipyramiden mit einer flachen Seite auf dem Substrat adsorbiert, sodass eine Spitze direkt auf dem Substrat liegt. Die erwähnten Faltungseffekte beeinträchtigen hauptsächlich die horizontalen Abmessungen der Nanopartikel, sodass die mit dem AFM abgebildeten Bipyramiden eine Länge

## 7.2. Mechanische Manipulation einzelner Bipyrämiden

---

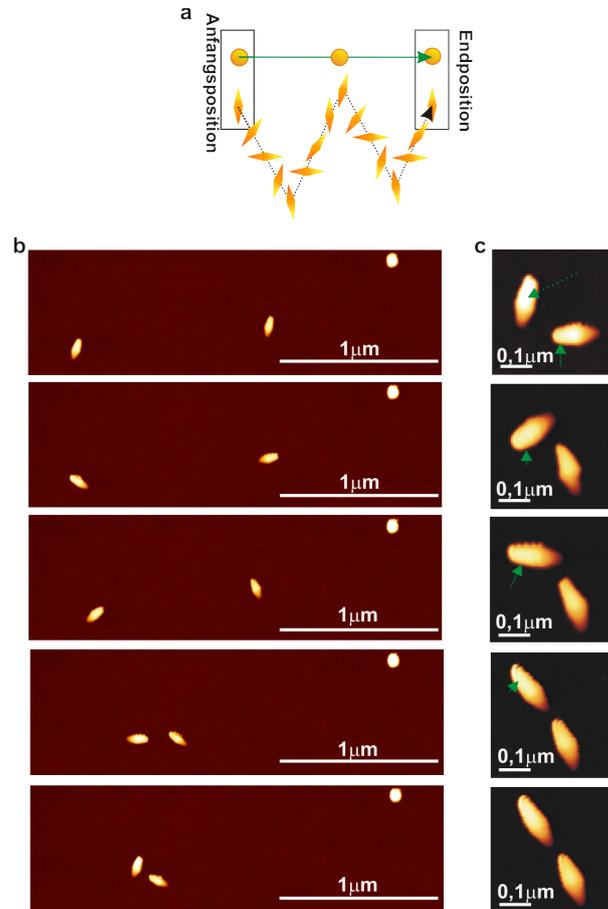
von 170-180 nm aufweisen. In Abbildung 7.2f ist das Höhenprofil entlang der langen Bipyrämiden-Achse abgebildet. Die gepunkteten Linien markieren die Spitzen des Nanopartikels. Aus dem Verlauf des Höhenprofils kann man als Ausmaß des Faltungseffekts ca. 15 nm und 30 nm<sup>2</sup> im Falle der unteren bzw. oberen Spitze annehmen. Denn, in Anbetracht der Adsorptionsgeometrie der Bipyrämiden auf dem Substrat, würde man nach dem langsamen Anstieg bis zu einer über 50 nm konstanten Höhe, ein abrupteres Abfallen erwarten. Die tetraedrische Form der AFM-Spitze bewirkt allerdings eine weniger schlagartige Abnahme im Verlauf des Höhenprofils. Hinsichtlich der Anregung von auf dem Substrat befindlichen Moleküle, ist die Adsorptionsgeometrie der Bipyrämiden vorteilhaft, da sich einer der lokalisierten Heißpunkte unmittelbar über dem Substrat befindet.

Allerdings ist die während der Manipulation entstehende Reibung zwischen der flachen Facette der Bipyrämide und dem Substrat wesentlich größer als im Falle eines sphärischen Partikels [314]. Eine Manipulation der Bipyrämiden kann deshalb nicht auf geradlinigen Pfaden durchgeführt werden. Die Bewegung dieser Nanopartikel erfolgt über eine Vielzahl konsekutiver Drehungen (Abbildung 7.3a). In Abbildung 7.3b ist eine Auswahl der notwendigen Manipulationsschritte für die mechanische Konstruktion eines Nanoresonators aus zwei Bipyrämiden zusammengefasst. Abbildung 7.3b zeigt eine Sequenz der kontrollierten Annäherung der Nanopartikel<sup>3</sup>. Die Manipulation über große Entfernungen von einigen Mikrometern kann nur diagonal kontrolliert ablaufen. Diese diagonale Bewegung besteht aus einer Abfolge von Drehbewegungen um den Schwerpunkt der Nanopartikel (Abbildung 7.3a). Die Drehachse verläuft parallel zur Oberflächennormalen. Nachdem ein Abstand von weniger als 100 nm zwischen den beiden Bipyrämiden erreicht wurde, müssen die Nanopartikel zueinander ausgerichtet und noch weiter angenähert werden. Hierfür wird der abgetastete Bereich verkleinert, um die Abbildungsaufösung zu vergrößern. Dies ermöglicht eine genaue Positionierung der AFM-Spitze. Die einzelnen Bipyrämiden werden nun durch Krafteinwirkung in horizontale Richtung auf die nach oben zeigende Spitze um kleine Winkel gedreht. Eine Abfolge dieser Fein-Manipulationen ist in Abbildung 7.3c dargestellt. Die grünen Pfeile repräsentieren die Berührungspunkte der AFM-Spitze mit den Bipyrämiden sowie den Weg

---

<sup>2</sup>Ein effektiver Krümmungsradius der AFM-Spitze in Höhe der oberen Bipyrämiden-Spitze wurde über  $r_{tip} = h \times \sin(\alpha)$ , mit  $\alpha = 30^\circ$ ,  $h = 50$  nm abgeschätzt.

<sup>3</sup>Der zeitliche Unterschied zwischen den einzelnen Schritten beträgt 10 bis 30 min, wobei die Abtastgeschwindigkeit der AFM-Spitze in den Abbildungsmodus den limitierenden Faktor darstellt.



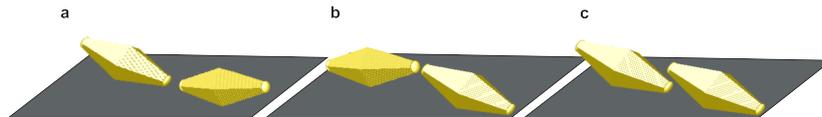
**Abbildung 7.3** | Herstellung eines Nanoresonators durch kontrollierte mechanische Manipulation: (a) Im Gegensatz zu einem sphärischen Nanopartikel kann die Position der Bipyramide nur durch aufeinander folgende Drehbewegungen gezielt über einige Mikrometer geändert werden. (b) Kontrollierte Annäherung der Nanopartikel über große Abstände. (c) Auswahl der Manipulationsschritte zur Konstruktion des Nanoresonators. Die Manipulationspfade und Berührungspunkte der AFM-Spitze sind durch die grünen Pfeile gekennzeichnet.

der Spitze während eines Manipulationspfades. Mit den hier gezeigten kontrollierten Manipulationsschritten wurden Nanoresonatoren aus zwei Bipyramiden konstruiert.

Im Gegensatz zu Nanoresonatoren aus anderen Partikelgeometrien können diese Nanoresonatoren in drei hinsichtlich der Adsorptionsgeometrie der einzelnen Bipyramiden verschiedenen Konfigurationen hergestellt werden. So können die zwei zueinander weisenden Spitzen der jeweiligen Bipyramiden im Nanoresonator in einer Ebene parallel zur Substratoberfläche liegen, d.h. entweder beide Spitzen auf dem Substrat oder beide

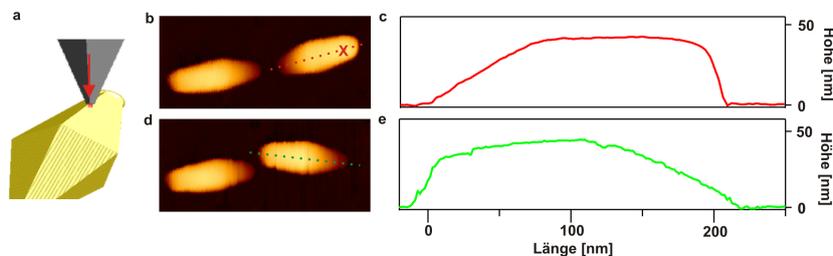
## 7.2. Mechanische Manipulation einzelner Bipyramiden

50 nm oberhalb des Substrates. Die dritte zusätzliche Konfiguration entsteht, wenn die Spitze der ersten Bipyramide auf dem Substrat liegt während die entsprechende Spitze der zweiten Bipyramide nach oben weist. In Abbildung 7.4 sind die drei möglichen Konfigurationen eines Dimers aus zwei Bipyramiden dargestellt. Die Manipulation der Bipyramiden erlaubt nicht nur die gezielte Positionierung der Heißpunkte an beliebigen Stellen auf, sondern auch oberhalb eines Substrates.



**Abbildung 7.4** | Die drei möglichen Konfigurationen eines Nanoresonators aus zwei Bipyramiden

Die Adsorptionsgeometrien der einzelnen Bipyramiden können durch einmalige vertikale Krafteinwirkung auf die nach oben weisenden Spitzen mechanisch verändert werden, wie in Abbildung 7.5a skizziert wird. Abbildung 7.5b-e zeigen das Umschalten zwischen den beiden auf dem Substrat möglichen Adsorptionsgeometrien einer der Bipyramiden im Dimer. Dieses kann ohne wesentliche Änderung der gemeinsamen Ausrichtung der Partikel zueinander realisiert werden. Ausgehend von der in Abbildung 7.5b dargestellten Konfiguration des Dimers wird die Adsorptionsgeometrie einer Bipyramide verändert.



**Abbildung 7.5** | Mechanische Änderung der Konfiguration eines Nanoresonators: (a) Manipulation der Adhäsionsgeometrie durch einmalige vertikale Krafteinwirkung auf die nach oben weisende Spitze. Die Konfiguration des Nanoresonators wird eingestellt, indem die Adhäsionsgeometrie einer Bipyramide verändert wird. (b) Nanoresonator vor der Manipulation. Der Angriffspunkt der AFM-Spitze ist rot markiert. (c) Höhenprofile entlang der entsprechenden Bipyramide aus (b). (d) Nanoresonator nach der Manipulation und (e) Höhenprofile entlang der manipulierten Bipyramide.

Abbildung 7.5c und e zeigen die Höhenprofile entlang der Bipyramide vor bzw. nachdem die nach oben weisende Bipyramidenspitze durch AFM-Manipulation nach unten

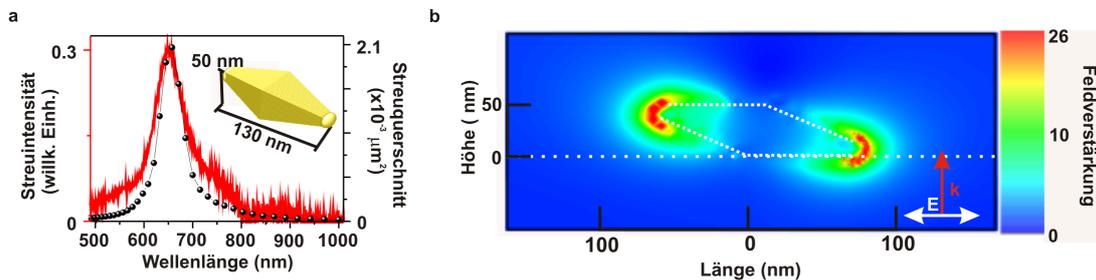
gedrückt wurde. Die relative horizontale Orientierung der beiden Bipyramiden hat sich nur geringfügig geändert, wie in Abbildung 7.5d erkennbar ist. Diese kleine Änderung erfolgt aufgrund des pentagonalen Querschnitts der Bipyramide. Aus Abbildung 7.5a wird ersichtlich, dass die AFM-Spitze den Hauptanteil der Kraft auf eine der Seitenfacetten ausübt. Folglich wird die Bipyramide seitlich unter einem kleinen Winkel nach unten gedrückt. Nachdem wir Nanoresonatoren bestehend aus zwei bipyramidalen Nanopartikeln durch AFM-Manipulation erfolgreich hergestellt haben, untersuchten wir die plasmonische Kopplung zwischen den zwei Bipyramiden in den drei möglichen Konfigurationen des gleichen Nanoresonators.

### 7.3 Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators

Um die Auswirkungen des Umschaltens zwischen den beiden auf dem Substrat möglichen Adsorptionsgeometrien einer einzelnen Bipyramide auf die optischen Eigenschaften des Nanoresonators zu verstehen, werden die experimentellen Daten einzelner Bipyramiden und der Nanoresonatoren mit Ergebnissen aus theoretischen Modellen verglichen. Zunächst werden Streuspektren der einzelnen Bipyramiden mit der in Abschnitt 3.1 vorgestellten Methode aufgenommen. Abbildung 7.6a zeigt exemplarische Daten, detektiert für die longitudinale Mode einer einzelnen Bipyramide (rote Kurve). Die Resonanzwellenlänge der longitudinalen Mode liegt um 650 nm, was charakteristisch für 130 nm lange und 50 nm hohe Bipyramiden ist [319]. Die erhaltenen Streuspektren, zusammen mit TEM-Aufnahmen der Bipyramiden, dienen als Ausgangspunkt für die theoretische Berechnung der optischen Eigenschaften der Bipyramiden. Die numerischen Rechnungen wurden mit dem auf der in Abschnitt 2.7 vorgestellten FDTD-Methode basierenden Programm Lumerical Solution durchgeführt.

Die Modelle der Bipyramiden wurden aus zwei pentagonalen Pyramiden und einer ellipsoidalen Spitzenkappe konstruiert. Die Höhe und Breite der Basis der Pyramiden wurde zwischen 130-150 nm bzw. 40-60 nm nach den Vorgaben aus den TEM-Aufnahmen variiert. Die Abmessungen der als Ellipsoid angenäherten Spitzenkappen wurden zwischen 1-10 nm in jeder Richtung verändert. Dies diente zum einen dazu, die Krümmungsradien der realen Spitzen zu modellieren, zum anderen zur Minimierung

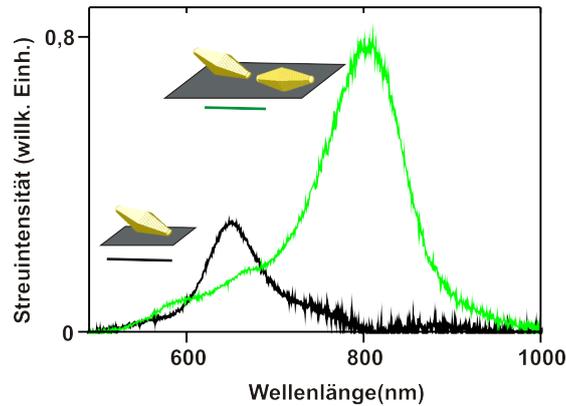
### 7.3. Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators



**Abbildung 7.6** | Optische Eigenschaften einzelner Bipyramiden: (a) Experimentelles Streuspektrum der Bipyramide für die longitudinale Plasmonmode detektiert (rot) und der numerisch berechnete Streuquerschnitt für eine Bipyramide (eingesetzte Skizze), modelliert nach den Maßangaben aus TEM-Aufnahmen. (b) Numerisch berechnete Nahfeldverteilung der Bipyramide aus (a) für eine Anregung mit der Wellenlänge der longitudinalen Plasmonmode.

der Diskontinuitäten an den Schnittpunkten zwischen den pentagonalen Pyramiden und der Spitzenkappe. Für jede dieser Modell-Bipyramiden wurden Streuspektren mit der FDTD-Methode numerisch berechnet. Die Anregungsquelle wurde als in Richtung der Oberflächennormalen des Probensubstrats propagierende ebene Wellen mit einer Polarisation parallel zu der langen Bipyramidenachse modelliert. Um die Anzahl der freien Parameter gering zu halten, wurden in den Rechnungen Asymmetrien in der Partikelmorphologie sowie Substrateffekte und eventuell noch vorhandene Liganden vernachlässigt. Durch Vergleich der berechneten Spektren mit den experimentellen Daten konnte ein realistisches Modell der Bipyramiden erstellt werden. Die in Abbildung 7.6a gezeigte sehr gute Übereinstimmung der beiden Spektren konnte in diesen Fall mit einer 130 nm langen und 50 nm hohen Modell-Bipyramide erreicht werden. Die Spitzen der Bipyramiden wurden als flaches Ellipsoid approximiert ( $4 \times 9 \times 9$  nm), was einem Krümmungsradius der Spitze von ca. 10 nm entspricht. Abbildung 7.6b zeigt die berechnete Feldverstärkung im Falle einer Anregung mit der Resonanzwellenlänge von 670 nm. Die Heißpunkte sind an den Spitzen lokalisiert. Die Höhe der Feldverstärkungen an den Spitzen ist vergleichbar mit den für ähnliche Bipyramidenabmessungen berichteten Werten [320, 321].

Die plasmonische Kopplung zwischen den zwei Bipyramiden in dem Nanoresonator wurde auf analoge Weise untersucht. In einer Serie von Dunkelfeldstreuenspektren wurden die optischen Eigenschaften des Nanoresonators in einer der drei möglichen Konfigurationen vermessen. Anschließend wurde die Konfiguration des Nanoresonators mit einem oder mehreren Manipulationsschritten verändert und erneut eine Serie von

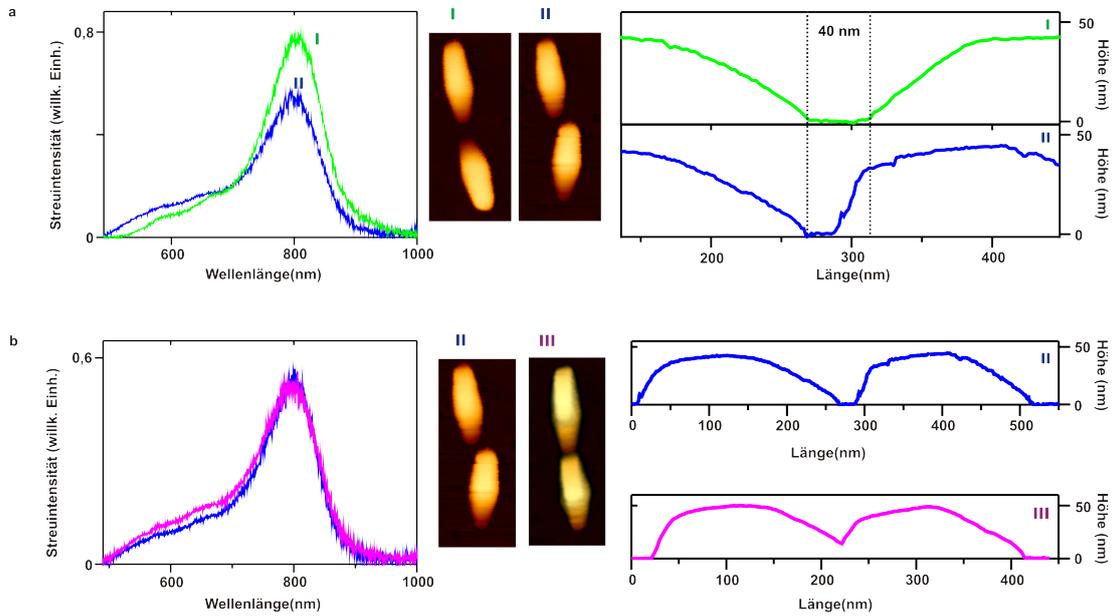


**Abbildung 7.7** | Longitudinale Plasmonresonanz einer Bipyramide und eines Nanoresonators: Eine Kopplung der Plasmonresonanzen der einzelnen Bipyramiden findet bereits ab Abständen von weniger als 50 nm statt.

Streuspektren aufgenommen. Werden zwei Bipyramiden einander angenähert und zueinander ausgerichtet, um einen Nanoresonator zu formen, so koppeln ihre Plasmonen bereits für Zwischenpartikelabstände im Bereich von 40-50 nm, wie aus dem in Abbildung 7.7 gezeigten Vergleich des Streuspektrums einer einzelnen Bipyramide mit der des Nanoresonators ersichtlich. Als Zwischenpartikelabstand wird hier die horizontale Entfernung zwischen den zwei zueinander orientierten Spitzen der zwei Bipyramiden verwendet. Im weiteren Verlauf wird dieser, soweit nicht weiter spezifiziert, als Abstand bezeichnet. Aufgrund der auftretenden Kopplung zwischen den beiden Bipyramiden ist die longitudinale Plasmonresonanz des Nanoresonators um mehr als 100 nm gegenüber der einer einzelnen Bipyramide spektral rotverschoben.

In der weiteren Diskussion sind als Spitzen, nur die zueinander orientierten Spitzen der zwei Bipyramiden gemeint. Abbildung 7.8a zeigt die Streuspektren des Nanoresonators in der Konfiguration vor (I) und nach der Manipulation (II) detektiert für die longitudinale Mode und die entsprechenden AFM-Bilder und Höhenprofile entlang der langen Achse des Nanoresonators. Eindeutig ist, dass die spektrale Lage der longitudinalen Plasmonresonanz durch die Änderung der Nanoresonator Konfiguration kaum beeinflusst wird. Von der Konfiguration, in der beide Spitzen auf dem Substrat liegen (I), bis hin zu der Konfiguration, in der eine Spitze auf dem Substrat liegt während die andere nach oben zeigt (II), ist nur eine um weniger als 9 nm große Blauverschiebung beobachtbar. Intuitiv würde man eine größere Änderung der Nanoresonatoreigenschaften mit der Konfiguration erwarten, vor allem für die Konfiguration, in der sich die Spit-

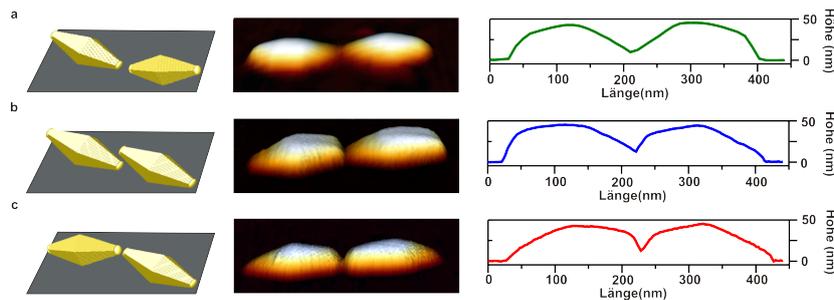
### 7.3. Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators



**Abbildung 7.8** | Plasmonische Kopplung zwischen zwei Bipyramiden im Nanoresonator: (a) Longitudinale Mode des Nanoresonators vor (I) und nach der Änderung der Konfiguration (II) und zugehörige AFM-Bilder und Höhenprofile entlang der langen Achse des Nanoresonators. Der Abstand zwischen den beiden Bipyramiden hat sich durch die Manipulation kaum verändert. (b) Longitudinale Mode des Nanoresonators in der gleichen Konfiguration, für Abstände von 40 nm (II) und ca. 20 nm (III) zwischen den Bipyramiden.

zen in unterschiedliche Höhen hinsichtlich der Substratoberfläche befinden. Lediglich die Abnahme der Streuintensität deutet auf eine Verringerung der Stärke der Kopplung zwischen der auf dem Substrat liegenden und der nach oben weisenden Spitze. Obwohl die Reproduzierbarkeit der Streuintensität in dem genutzten Mikroskopieaufbau grundsätzlich begrenzt ist und daher in den bisherigen Arbeiten an ähnliche Aufbauten die gemessenen Streulichtspektren meist normiert wurden [84, 137], trifft das für die in Abbildung 7.8 gezeigten Spektren nicht zu. Da der zeitliche Unterschied zwischen den beiden Messungen weniger als 30 min beträgt und die Einstellungen während dieses Zeitraums nicht verändert wurden, ist ein quantitativer Vergleich der Streuintensitäten in unserem Fall zulässig. Auch wenn sich der Abstand zwischen den beiden Bipyramiden durch die Manipulation kaum verändert hat, so wurde die gemeinsame Ausrichtung der Bipyramiden minimal verändert ( $\leq 10^\circ$ ). Änderungen in der gemeinsamen Orientierung der Bipyramiden sollten eine Blauverschiebung der gekoppelten Plasmonresonanz bewirken, ähnlich wie im Falle von Dimeren aus Nanostäbchen gebildet [243]. In

Anbetracht dessen, wurden in weiteren Experimenten eine Korrektur der Ausrichtung der Bipyramiden sowie eine Verringerung des Abstandes durchgeführt. Der Abstand zwischen den zwei Bipyramiden wurde durch AFM-Manipulation möglichst klein eingestellt, um eine möglichst starke plasmonische Kopplung zwischen den Partikeln zu erzielen. In Abbildung 7.8b sind die AFM-Bilder und die zugehörigen Höhenprofile des hergestellten Nanoresonators vor (II) bzw. nach der Korrektur (III) dargestellt. Für kleinere Abstände verhindern die Faltungseffekte mit der AFM-Spitze eine kontrollierte Verringerung des Zwischenpartikelabstandes ohne anschließende Berührung der zueinander ausgerichteten Bipyramidenspitzen. Aus diesem Grund wurden nur zu dem AFM-Spitzendurchmesser vergleichbare Abstände eingestellt. Die Änderung des Abstandes ändert in unseren Fall nicht die spektrale Lage der longitudinalen Plasmonresonanz, wie aus dem Vergleich der Spektren in Abbildung 7.8b für zwei verschiedene Abstände der gleichen Konfiguration des Nanoresonators ersichtlich wird. Als nächstes



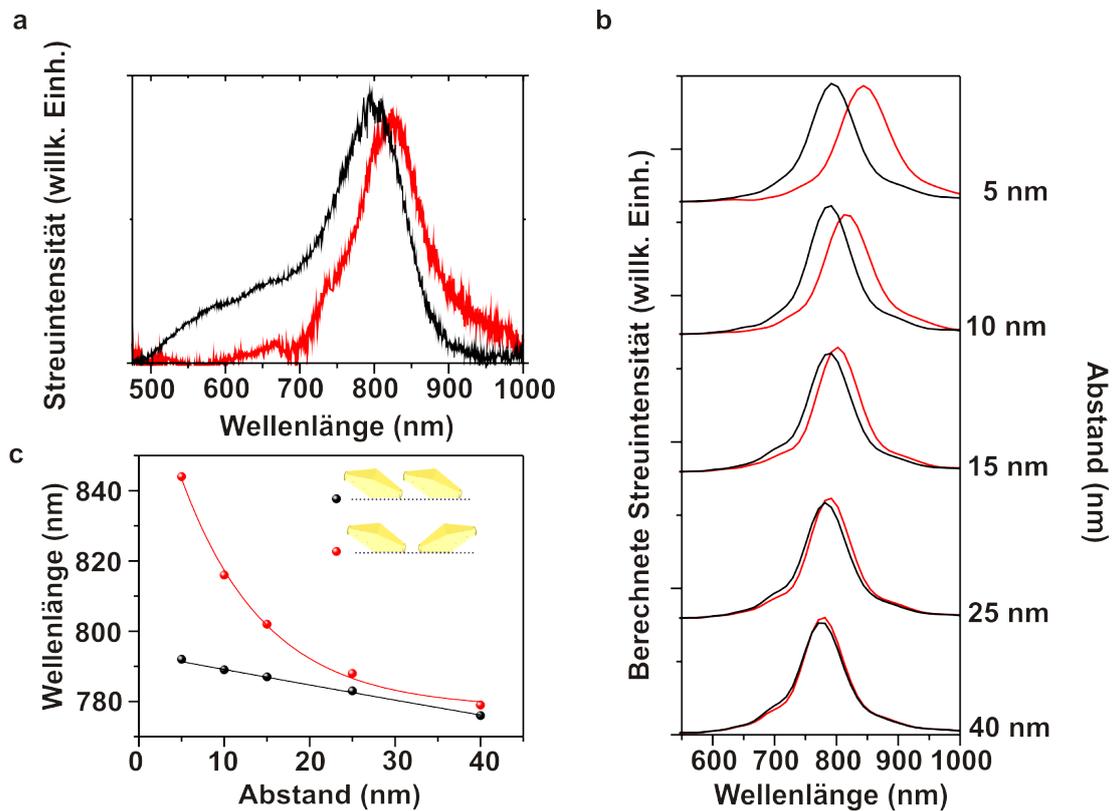
**Abbildung 7.9** | Minimale mit dem AFM einstellbare Abstände zwischen den Bipyramiden im Nanoresonator: In allen drei Konfigurationen des Nanoresonators können die einzelnen Bipyramiden nur für Abstände im Bereich von 15-25 nm als getrennt in den AFM-Bildern aufgelöst werden. Aufgrund der Faltungseffekte können keine kleineren Abstände kontrolliert mechanisch eingestellt werden.

wird der Einfluss der Resonantorkonfiguration auf die longitudinale Plasmonresonanz bei kleinem Abstand zwischen den beiden Bipyramiden untersucht. In Abbildung 7.9a sind die entsprechenden Konfigurationen desselben Nanoresonators als AFM-Bilder dargestellt. Der genaue Abstand im realen Nanoresonator kann nicht exakt aus den durch die Faltungseffekte beeinträchtigten AFM-Bildern bestimmt werden. Da aber in den AFM-Bildern die Spitzen der Bipyramiden noch erkennbar sind, kann man Abstände im Bereich von 15-25 nm annehmen.

Auch in Abbildung 7.10a sieht man, dass sich die spektrale Lage der longitudinalen Plasmonresonanz durch eine Änderung der Konfiguration nicht wesentlich ändert.

### 7.3. Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators

Von der Konfiguration, in der eine der beide Spitzen auf dem Substrat liegt (schwarze Kurve), bis hin zu der Konfiguration, in der beide Spitzen entweder oberhalb des Substrats (rote Kurve) oder beide auf dem Substrat liegen, tritt nur eine Rotverschiebung von ca. 20 nm auf. Liegen beide Spitzen auf dem Substrat, können Substrateffekte



**Abbildung 7.10** | Konfiguration- und Abstandsabhängigkeit der plasmonischen Kopplung im Nanoresonator: (a) experimentelle Streuspektren detektiert für die longitudinale Mode der Nanoresonator Konfiguration in der eine der beide Spitzen sich auf dem Substrat befindet (Konfiguration A, schwarze Kurve) und der Konfiguration, in der beide Spitzen oberhalb des Substrats (Konfiguration B, rote Kurve) sind. (b) Numerisch berechnete Streuspektren der longitudinalen Resonanz des Nanoresonators in Konfiguration A (schwarz) und B (rot) für verschiedene Abstände.

eine Rotverschiebung der Plasmonresonanz verursachen. Im in Abbildung 7.10a gezeigten Vergleich beruht aber die Rotverschiebung auf Kopplungseffekten zwischen den Spitzen, da sie auch für die Konfiguration, in der beiden Spitzen oben sind, auftritt. In dieser Konfiguration beeinträchtigen Substrateffekte die plasmonische Kopplung nur geringfügig. Tiefere Einblicke in das Verhalten des Nanoresonators in den drei Konfigu-

rationen liefern die numerischen Ergebnisse aus den FDTD-Rechnungen. Die einzelnen Bipyramiden für die Rechnungen werden, wie eingangs beschrieben konstruiert, und als identisch angenommen. Wie in Abschnitt 2.4 erläutert, ist die Stärke der plasmonischen Kopplung zwischen zwei Nanopartikeln abstandsabhängig. Da im Experiment relativ große Abstände von 15 bis 50 nm zwischen den Bipyramiden vorlagen, und somit keine wesentliche Abstandsabhängigkeit beobachtet wurde, wird in den Rechnungen der Abstand zwischen den Bipyramiden in Bereich von 40 bis 5 nm variiert. Letzterer ist der kleinstmögliche Zwischenpartikelabstand, der mit einer idealen AFM-Spitze mit einem Krümmungsradius von 2 nm abgebildet werden kann. Anders als im Falle sphärischer Nanopartikel, hängt für Bipyramiden die Kopplung der Plasmonresonanzen von einer größeren Anzahl an Faktoren ab, z.B. von der relativen Orientierung der Partikel zueinander, von den Krümmungsradien der Spitzen, von dem Aspektverhältnis sowie von eventuellen Asymmetrien in der Morphologie. Die Anzahl der freien Parameter wird in den Rechnungen möglichst gering gehalten, um das Verhalten eines beliebigen idealen Nanoresonators zu beschreiben. Folglich entsprechen die Abmessungen der Modell-Bipyramide den gemessenen Mittelwerten der Abmessungen der realen Bipyramiden<sup>4</sup> und ihre Spitzen sind hinsichtlich der gemeinsamen Achse perfekt zueinander ausgerichtet. Im weiteren Verlauf wird die Nanoresonatoranordnung in der nur eine Spitze auf dem Substrat liegt als Konfiguration A bezeichnet. Da in den beiden übrigen Konfigurationen die plasmonische Kopplung aufgrund der Symmetrie identisch ist, werden diese beiden zusammenfassend als Konfiguration B bezeichnet.

Die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen für die Konfigurationen A (schwarze Spektren) und B (rote Spektren) werden in Abbildung 7.10b dargestellt. Die numerisch berechneten Streuspektren für die gekoppelte longitudinale Plasmonresonanz für Abstände zwischen 40 und 15 nm zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Die leichten Unterschiede in der Breite der beiden Spektren, sind auf die vernachlässigte Oberflächen- [31] und durch Liganden verursachte chemische Dämpfung in den Rechnungen zurückzuführen. Die spektrale Lage der Plasmonresonanzen zeigt für diese Abstände auch in den berechneten Spektren eine sehr geringe Abhängigkeit von der Konfiguration des Nanoresonators. Betrachtet man nun die in Abbildung 7.10c gezeigte Abstandsabhängigkeit der spektralen Lage der longitudinalen Plasmonresonanz des Nanoresonators in Konfiguration A (schwarze Punkte) und B (rote Punkte), bemerkt man unterschiedliches Kopplungsverhalten. Befindet sich der

---

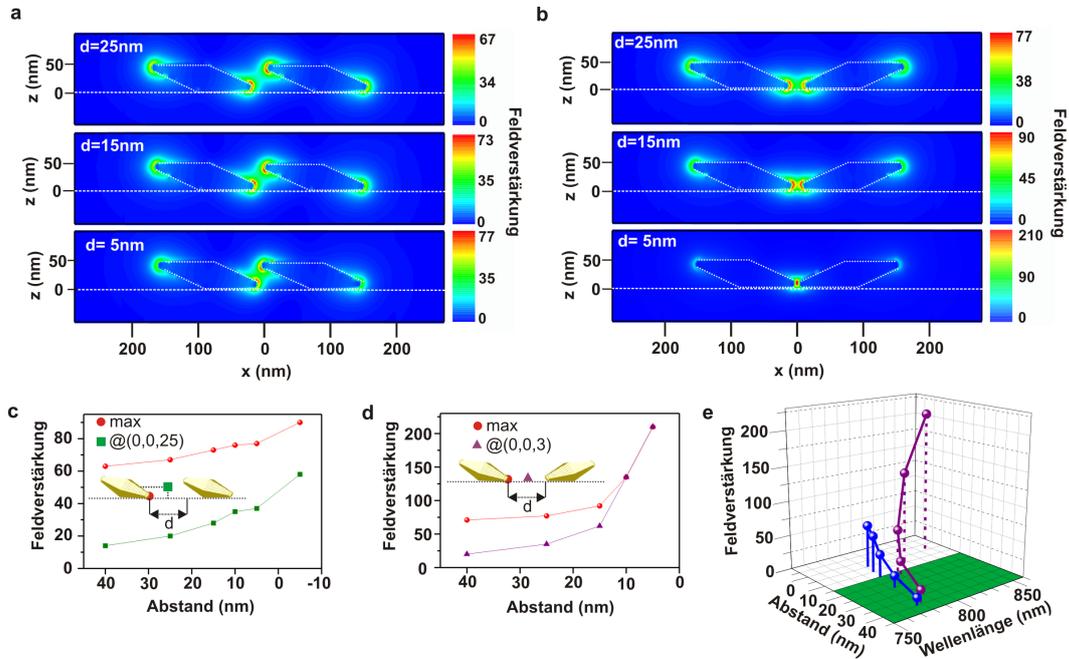
<sup>4</sup>Die hier verwendeten Modell-Bipyramiden haben eine Länge von 140 nm, eine Höhe von 50 nm und ein Krümmungsradius der Spitzen von 7 nm.

### 7.3. Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators

---

Nanoresonator in der Konfiguration A so tritt eine lineare Rotverschiebung der Plasmonresonanz mit kleiner werdenden Abstand auf, während für den Nanoresonator in Konfiguration B die aus der Literatur [146, 170, 239, 322] bekannte, für plasmonische Kopplung typische exponentielle Abstandsabhängigkeit auftritt. Die unterschiedlichen Abstandsabhängigkeiten der Plasmonresonanzen des Nanoresonators in den Konfigurationen A und B sind zunächst auf die starke Lokalisierung der maximalen Feldverstärkungen an den Bipyramidenspitzen zurückzuführen. Um mögliche Verwechslungen auszuschließen wird in der weiteren Diskussion nur die im Partikelzwischenraum, aufgrund der plasmonischen Kopplung, auftretende Feldüberhöhung als Heißpunkt bezeichnet. Für eine weitere Verwendung in der Diskussion, wird an dieser Stelle ein zu den in den Simulationen benutztes, analoges Koordinatensystem eingeführt. Hierbei definiert die Substratoberfläche die x-y-Ebene und die Oberflächennormale des Substrates die Positive z-Richtung. Der Koordinatenursprung befindet sich auf der Substratoberfläche und wird durch die lange Achse des Nanoresonators und den halben Abstand zwischen den Schwerpunkten der Bipyramiden festgelegt.

Abbildung 7.11a und b zeigen die lokalen Feldverteilungen im Nanoresonator für eine resonante Anregung mit der Wellenlänge der entsprechenden longitudinalen Plasmonresonanz in den beiden Konfigurationen. In der Konfiguration A des Nanoresonators können die stark auf ein Volumen von ca.  $(10\text{nm})^3$  um die Spitzen lokalisierten maximalen Feldüberhöhungen räumlich nicht überlappen (Abbildung 7.11a). Denn obwohl der horizontale Abstand verringert wird, sind die Spitzen in dieser Konfiguration ca. 30 nm in vertikale Richtung (z-Richtung) voneinander entfernt. Demzufolge können in dieser Konfiguration für die betrachtenden Abstände keine starken Kopplungseffekte aufgrund überlappender Feldüberhöhungen auftreten. Jedoch ändert sich die räumliche Position der maximalen Feldstärken hinsichtlich der Spitzenkappen mit abnehmendem Abstand und eine zunehmende Konzentration der Feldüberhöhungen in dem Zwischenraum tritt auf. Auf halber Höhe (25 nm) zwischen den beiden Spitzen, (0,0,25) in dem Koordinatensystem, bildet sich ein Heißpunkt. Die räumliche Position dieses Heißpunktes stellt eine Besonderheit der aus Bipyramiden bestehenden Dimeren dar. Bereits für einen Abstand von 40 nm ist seine Stärke (14) vergleichbar mit der eines Heißpunktes zwischen zwei sphärischen Nanopartikeln mit 40 nm Durchmesser und einem wesentlich kleineren Abstand von 4 nm (10 vgl. Abbildung 2.7) und drei mal so groß für einen Abstand von 25 nm. Im Falle der Konfiguration B befinden sich die Spitzen in der gleichen Höhe, sodass ein zunehmender räumlicher Überlapp der maximalen Feldüberhöhungen mit abnehmendem Abstand stattfindet (Abbildung 7.11b). Die so, ab Abständen von 15



**Abbildung 7.11** | Konfiguration- und Abstandsabhängigkeit der Feldverstärkung im Nanoresonator: (a) Berechnete Feldverteilungen des Nanoresonators in Konfiguration A für verschiedene Abstände  $d$  für eine Anregung mit der Wellenlänge der longitudinalen Mode. In Partikelzwischenraum entsteht bei  $(0,0,25)$  ein Heißpunkt. (b) Berechnete Feldverteilungen des Nanoresonators in Konfiguration B für verschiedene Abstände  $d$  für eine Anregung mit der Wellenlänge der longitudinalen Mode. In Raum zwischen den Spitzen entsteht ein Heißpunkt nur 3 nm oberhalb der Substratoberfläche (bei  $(0,0,3)$ ). Abstandsabhängigkeit der auftretenden Feldverstärkung an den Spitzen (rot) im Vergleich zu: (c) der Stärke des Heißpunktes bei  $(0,0,25)$  für den Nanoresonator in Konfiguration A (grün) und (d) der Stärke des Heißpunktes bei  $(0,0,3)$  für den Nanoresonator in Konfiguration B (lila). (e) Feldverstärkung in  $(0,0,3)$  für die Konfiguration A (blau) und B (lila) des Nanoresonators in Abhängigkeit des Abstandes und der longitudinalen Plasmonresonanz. Der grün markierte Bereich kennzeichnet die experimentell eingestellten Abstände im Nanoresonator.

### 7.3. Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators

---

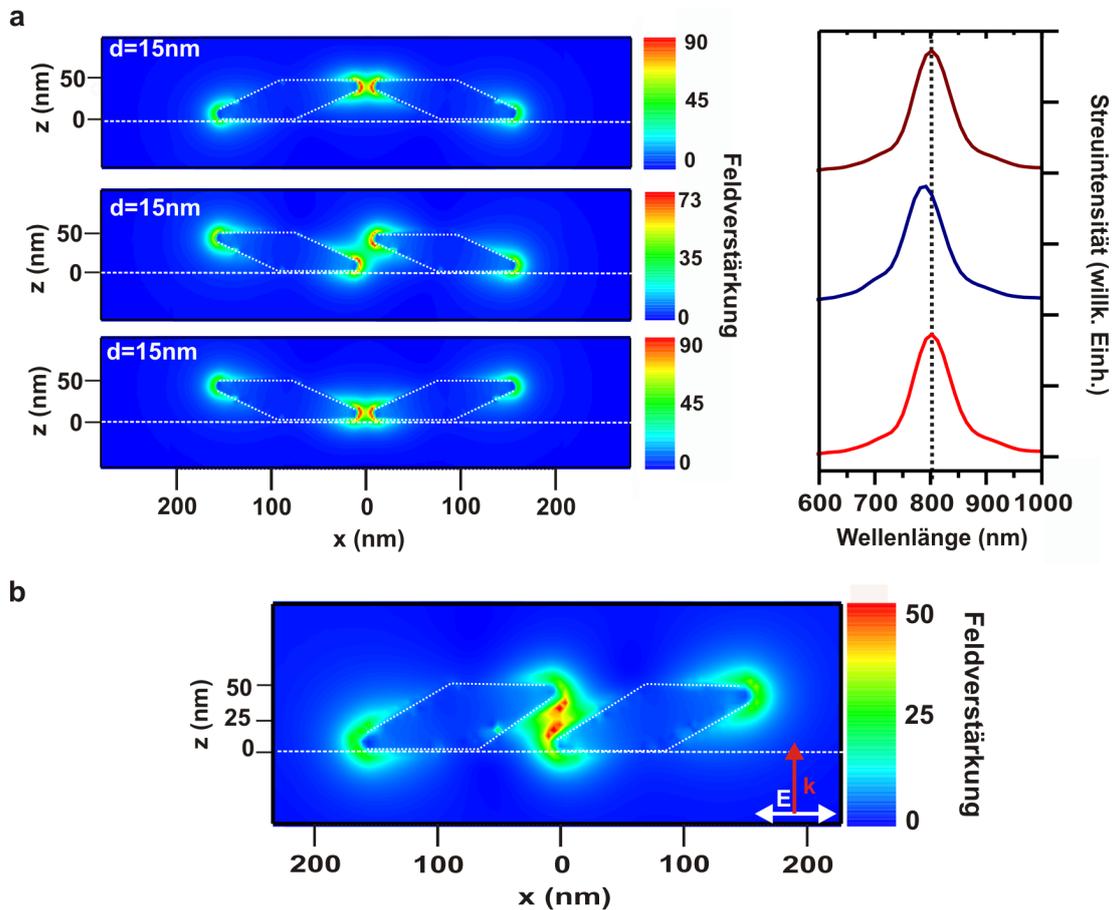
nm zwischen den Spitzen, entstehende sehr starke elektromagnetische Kopplung führt zu den beobachteten Rotverschiebungen der longitudinalen Plasmonresonanz. Wie in Abbildung 7.11b gezeigt, entsteht ein Heißpunkt in dem durch die beiden Spitzen gebildete Zwischenraum, bei  $(0,0,3)$ , nur 3 nm oberhalb der Substratoberfläche. Quantitative Aussagen über die Abstandsabhängigkeit der plasmonischen Kopplung in den jeweiligen Nanoresonator Konfigurationen können aus dem Vergleich der maximal auftretenden Feldverstärkungen an den Bipyramidenspitzen und der Stärke des entsprechenden Heißpunktes bei  $(0,0,3)$  bzw.  $(0,0,25)$  im Partikelzwischenraum getroffen werden. In der Konfiguration A variiert die maximal auftretende Feldverstärkung an den Bipyramidenspitzen sehr wenig mit abnehmendem Abstand  $d$  zwischen den beiden Bipyramiden. Die maximale Feldverstärkung nimmt von 63 für  $d=45$  nm auf 77 für  $d=5$  nm zu (Abbildung 7.11c). Erst im Falle der in der  $z$ -Ebene überlappenden Spitzen ( $d=5$  nm in Abbildung 7.11c) steigt die maximale Feldverstärkung auf 90. Die Stärke des Heißpunktes bei  $(0,0,25)$  ist in den betrachteten Parameterraum betragsmäßig immer wesentlich kleiner als die maximale Feldverstärkung. Die Abstandsabhängigkeit der Feldstärke bei  $(0,0,25)$  lässt auf drei verschiedene plasmonische Kopplungsregimes schließen. So nimmt zunächst für Abstände zwischen 40 und 10 nm die Stärke des Heißpunktes mit kleiner werdendem Abstand von 14 auf 36 zu, was auf die Annäherung und zunehmende Konzentration der an den Spitzen lokalisierten Feldüberhöhungen zurückzuführen ist. Für Abstände zwischen 10 und 5 nm tritt nur eine minimale Änderung auf, da sich in diesem Regime die relative Entfernung der Spitzenkappen zueinander, trotz einer Verringerung des horizontalen Abstandes, nur von 41 auf 40 nm ändert. Überlappen die Spitze in der  $z$ -Ebene führt eine weitere Abnahme des horizontalen Abstandes zu einer Erhöhung der Heißpunktstärke, da sich der Abstand zwischen den jeweiligen Oberflächen der Bipyramiden verringert und somit zusätzliche Kopplungseffekte auftreten. Untersucht man nun auf ähnliche Weise die plasmonische Kopplung in der Nanoresonator Konfiguration B, so beobachtet man zunächst für Abstände zwischen 40 und 15 nm ähnliches Verhalten hinsichtlich der Zunahmen der maximalen Feldverstärkung an den Bipyramidenspitzen und der Stärke des entsprechenden Heißpunktes bei  $(0,0,3)$  mit abnehmendem Abstand wie in der Konfiguration A (Abbildung 7.11d). Jedoch sind beide betragsmäßig größer als in der Konfiguration A, da in dieser Konfiguration des Nanoresonators eine plasmonische Kopplung zwischen den Spitzenkappen stattfindet. Ab 15 nm kommt es mit fortschreitender Verringerung des Abstandes zu einer Konzentration der maximalen Feldverstärkung bei  $(0,0,3)$ , sodass für Abstände  $\leq 10$  nm die Stärke des Heißpunktes bei  $(0,0,3)$  mit der maximalen Feldverstärkung übereinstimmt.

Die für diese Abstände auftretende starke Kopplung zwischen den Bipyramidenspitzen führt zu größeren spektralen Rotverschiebungen der Plasmonresonanzen als im Falle der Konfiguration A. Abbildung 7.11e zeigt die Feldverstärkung bei (0,0,3) für die Nanoresonator Konfigurationen A (blau) und B (lila) in Abhängigkeit des Abstandes im Nanoresonator und der spektralen Lage der jeweiligen longitudinalen Plasmonresonanzen. Für Abstände zwischen 40 und 15 nm kann die Konfiguration des Nanoresonators geändert werden ohne eine wesentliche spektrale Verschiebung (12 nm) der Plasmonresonanz. Jedoch bewirkt eine Konfigurationsänderung (von A nach B) eine Zunahme der Feldverstärkung um mehr als das Doppelte. In dieser Eigenschaft unterscheidet sich der vorgestellte Nanoresonator von denen aus anderen Nanopartikelformen gebildeten. Im zuletzt genannten Fall ist die Änderung der Feldverstärkung an einer beliebigen Position mit einer spektralen Verschiebung der longitudinalen Plasmonresonanz verknüpft [137]. Für kleinere Abstände als 15 nm verursacht ein Wechsel der Konfiguration des Nanoresonators sowohl größere spektrale Verschiebungen der longitudinalen Plasmonresonanz als auch immer größer werdende Unterschiede der Feldverstärkungen. Da die in Abbildung 7.11e gezeigten Feldverstärkungen bei (0,0,3) durch resonante Anregung der longitudinalen Plasmonresonanz des Nanoresonators in der entsprechenden Konfiguration erzeugt werden, sind diese als obere Grenze der lokalen Felder bei (0,0,3) anzusehen.

Stellen wir die jeweiligen Hauptergebnisse der Experimente und der Rechnungen einander gegenüber, so können wir eine Reihe von neuen Erkenntnissen schlussfolgern. Als Erstes erlaubt für Abstände von 40 bis 15 nm im Nanoresonator ein mechanisches Umschalten zwischen den drei Konfigurationen die Stärke der Heißpunkte zu ändern, ohne die spektrale Lage der longitudinalen Mode des Nanoresonators zu beeinflussen.

Abbildung 7.12a illustriert ein zweites entscheidendes Ergebnis, nämlich dass, durch die Änderung der Konfiguration des Nanoresonators auch die Position des Heißpunktes in der Höhe verändert werden kann. So kann ein gleich starker Heißpunkt nur wenige Nanometer oder 50 nm oberhalb des Probensubstrates erzeugt werden. Für einen Abstand von 15 nm zwischen den Spitzen wird das lokale elektrische Feld in den Konfigurationen, in denen sich beide Spitzen auf dem Substrat oder 50 nm oberhalb des Substrats befinden, um den Faktor 100 erhöht. Für einen horizontalen Abstand von 15 nm zwischen den Spitzen in der übrigen Konfiguration, die eine Spitze auf dem Substrat und die andere oberhalb, beträgt die Stärke des 25 nm oberhalb des Substrats auftretenden Heißpunktes 36. Die maximalen Feldüberhöhungen sind im Wesentlichen um die jeweiligen Bipyramidenspitzen lokalisiert. Verringert man allerdings diesen Abstand bis die

### 7.3. Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators



**Abbildung 7.12** | Besondere optische Eigenschaften des Nanoresonators: (a) Numerisch berechnete Feldverteilungen für resonante Anregung der longitudinalen Mode und Streuspektren des Nanoresonators in den drei Konfigurationen für einen Abstand von 15 nm. Die drei Konfigurationen des Nanoresonators erlauben eine Positionierung des Heißpunktes in drei verschiedenen Höhen (3, 25 und 50 nm) bezüglich der Substratoberfläche ohne wesentliche Änderungen der gekoppelten Plasmonresonanzen (15 nm). (b) Feldverteilung im Falle überlappender Spitzen ( $d=-5\text{ nm}$ ) in der  $z$ -Ebene. Der entstehende Heißpunkt zwischen den Spitzen kann in aus anderen Nanopartikelgeometrien geformten Nanoresonatoren nicht erzeugt werden.

beiden Spitzen in der  $z$ -Ebene überlappen, so nimmt die Stärke des zwischen den beiden Spitzen in der  $z$ -Ebene entstehenden Heißpunktes zu. Dieser Fall ist in Abbildung 7.12b dargestellt. Inwieweit die Spitzen im realen Nanoresonator in dieser Konfiguration überlappen, kann aus den AFM-Bildern aufgrund der Faltungseffekte nicht ohne weiteres bestimmt werden. Die Annahme eines Überlapps von 5 nm, wie der in Abbildung 7.12b gezeigte Rechnung ist jedoch als realistisch anzusehen. So stellt die in Abbildung 7.12b gezeigte Lokalisierung des Heißpunktes, für den Fall der in der Ebene parallel zu der Oberflächennormalen des Substrats überlappenden Spitzen, eine zusätzliche Besonderheit der Dimeren bestehend aus Bipyramiden dar. Wie wir in Abbildung 7.10b gesehen haben, kann der Abstand zwischen den beiden Bipyramiden in einem Nanoresonator in dieser Konfiguration ohne wesentliche Änderung der spektralen Lage der Plasmonresonanz verringert werden. Die Stärke des in 25 nm Höhe entstehenden Heißpunktes nimmt allerdings mit kleiner werdendem Abstand zu. Diese Eigenschaft macht unser System einzigartig, denn für Dimere aus anderen Partikelgeometrien impliziert eine Änderung der Feldverstärkung im Partikelzwischenraum gleichzeitig eine spektrale Verschiebung der longitudinalen Mode [137].

Umgekehrt können wir feststellen, dass direkt aus der spektralen Lage der longitudinalen Mode des Nanoresonators keine Aussagen über die Konfiguration des Nanoresonators, Abstand der Nanopartikeln und Stärke und Position des Heißpunktes getroffen werden können. Die Tatsache, dass im Experiment keine wesentliche Änderung der spektralen Lage der longitudinalen Mode mit einer Abnahme des Abstandes beobachtet wurde, kann auf die hohen Feldverstärkungen an den Spitzen der Bipyramiden zurückgeführt werden [238, 321]. Die Möglichkeit der Änderung der Position und Stärke des Heißpunktes durch mechanisches Schalten des Nanoresonators, ohne Beeinflussung der spektralen Lage der longitudinalen Mode, ist besonders interessant für eine Vielzahl von auf Fluoreszenz oder SERS basierenden Anwendungen. So erlauben die vorgestellten Eigenschaften das Design von verschiedenen plasmonischen Schaltern. Die im Experiment eingestellten Abstände ( $\geq 15$  nm) sind groß genug, um andere Nanoobjekte im Nanoresonator durch AFM-Manipulation zu platzieren. Durch die mechanische Änderung der Nanoresonator Konfiguration können sich auf dem Substrat befindliche kleine Nanopartikel ( $r < 5$  nm), z.B. Quantenpunkte, mit zwei verschiedenen Feldverstärkungen untersucht werden. Die geringe Abstandsabhängigkeit der longitudinalen Plasmonresonanz des Nanoresonators in Konfiguration A kann ausgenutzt werden, um die Stärke des 25 nm oberhalb des Substrats entstehenden Heißpunktes stufenweise zu erhöhen. Durch Änderung der Nanoresonator Konfiguration kann dieser Heißpunkt mechanisch

### 7.3. Plasmonische Kopplung und Änderung der Position des Heißpunktes in den drei Konfigurationen des gleichen Nanoresonators

---

ein und ausgeschaltet werden. Durch mechanisches Schalten kann auch die Position des Heißpunktes in der Höhe verändert werden. Somit können größere Objekte in verschiedenen Höhen angeregt werden, was insbesondere für die Untersuchung von Heterostrukturen entscheidend sein kann. Ähnlich wie im Falle anderer Partikelgeometrien [146, 170, 239, 322] treten für Abstände kleiner als 10 nm zwischen den Bipyramiden, wesentliche Rotverschiebungen der longitudinalen Plasmonresonanz des Nanoresonators in Konfiguration B mit abnehmendem Abstand auf, während die spektrale Lage der Plasmonresonanz für die Konfiguration A durch den Abstand kaum beeinflusst wird. Eine Änderung der Nanoresonator Konfiguration kann für kleine Abstände zwar direkt spektral detektiert werden, allerdings kann eine Manipulation mit einer AFM-Spitze aufgrund der Faltungseffekte nicht kontrolliert durchgeführt werden. AFM-Spitzen mit kleineren Krümmungsradien als 5 nm verringern die auftretenden Faltungseffekte, sind aber nicht robust genug für die Manipulation von Nanopartikeln. Um die plasmonische Kopplung zwischen zwei Bipyramiden vollständig zu verstehen, sind weiterführende Studien notwendig. Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente stellen eine entscheidende Grundlage für das Verständnis der optischen Eigenschaften von Nanoresonatoren bestehend aus komplexen Partikelgeometrien dar.

# 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Nanopartikelformen hinsichtlich ihrer plasmonischen Eigenschaften und ihrer Verwendung in Hybridsystemen untersucht. Das Hauptziel der vorgestellten Experimente war, Partikelgeometrien, die ähnliche oder bessere Eigenschaften besitzen als die bisweilen genutzten auf Nanopartikel basierenden Hybridsysteme, allerdings ohne deren bekannte Einschränkungen zu finden. Durch die Kombination von Dunkelfeldspektroskopie mit Photoelektronenemissions- (PEEM), Niedrig-Energie- und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) werden die besonderen plasmonischen Eigenschaften einzelner sternförmiger Nanopartikel demonstriert. Während andere Nanopartikelformen eine oder zwei Plasmonresonanzen haben, weisen Nanosterne mehrere Plasmonresonanzen zwischen 600 und 900 nm auf, welche mit dem spektralen Bereich überlappen, in welchem z.B. Zellmembranen durchsichtig sind. Somit eignen sich die Nanosterne nicht nur für den Einsatz in komplexen biologischen Umgebungen, sondern auch für Anwendungen, in welchen eine Flexibilität für die Wahl der Anregungswellenlänge erforderlich ist. Eine resonante Anregung der Plasmonen der Nanosterne ruft im Nahfeld der Nanosterne stark lokalisierte und überhöhte elektromagnetische Felder hervor, die sogenannten plasmonischen Heißpunkte. Die PEEM-Experimente erlaubten die hochauflösende Abbildung mit spektraler Untersuchung der Nahfeldverteilungen eines einzelnen Nanosterns. Hiermit konnten wir den erstmaligen experimentellen Nachweis der Lokalisierung von optisch angeregten Heißpunkten an den Spitzen der einzelnen Nanosterne liefern. Die Anregung einzelner Spitzen kann selektiv durch die geeignete Wahl der Anregungswellenlänge und -polarisation erfolgen. Je nach Polarisierung und Wellenlänge konnten wir Heißpunkte an mehreren oder ausschließlich an einzelnen Spitzen eines Nanosterns anregen. Die aus den Spitzen stammende Photoelektronenemission beruht auf Drei-Photonen-Absorptionsprozessen. Wir nutzten die  $E^6$ -Proportionalität der Photoelektronenausbeute um Feldverstärkungsfak-

---

toren an den Nanosternspitzen im Bereich von 58-79 zu bestimmen. Die Korrelation von Rayleighstreuenspektren (DFM), Photoemissionsspektren (PEEM) und der Morphologie der Nanosterne ermöglichte uns detaillierte Einblicke bezüglich auftretender Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede im Nah- und Fernfeldverhalten der Nanosterne. So konnten wir zum ersten Mal nur aufgrund experimenteller Daten die detektierten Plasmonresonanzen einzelnen Nanosternspitzen zuordnen, im Gegensatz zu früheren Berichten [70]. Die für Moleküle leicht zugänglichen Heißpunkte an den Spitzen der Nanosterne verwendeten wir, um die hervorragende Verstärkung der Ramanstreuung auf der Ebene einzelner Nanosterne ohne Ausnutzung plasmonischer Kopplungseffekte, nachzuweisen. Darüber hinaus konnten wir Ramanverstärkungsfaktoren von  $10^7$  für die untersuchten Nanosterne bestimmen. Obwohl üblicherweise plasmonisch gekoppelte Nanopartikel wesentlich größere Verstärkungsfaktoren als Einzelpartikel zeigen, sind die Verstärkungsfaktoren der einzelnen Nanosterne in der gleichen Größenordnung wie die Verstärkungsfaktoren lithographisch hergestellter Nanoantennen aus Dreieckspaa- ren mit zueinander weisenden Spitzen. Aus den Ramanverstärkungsfaktoren schätzten wir die Stärke der Heißpunkte an den einzelnen Spitzen über die  $E^4$ -Abhängigkeit der Ramanverstärkung ab. Die erhaltenen Feldverstärkungen von 30-50 stimmen mit den aus den PEEM-Experimenten erhaltenen Faktoren (52-79) überein. Mit Hilfe von numerischen Berechnungen der Nahfeldverteilungen für charakteristische Morphologien der untersuchten Nanosterne konnten wir die experimentell bestimmten Verstärkungsfaktoren bestätigen. Die vorgestellten Einzelpartikeluntersuchungen stellen einen wichtigen Beitrag hinsichtlich der Verwendung der Nanosterne als SERS-Sonden in komplexen dynamischen Umgebungen dar. Der Leitgedanke dieser Arbeit war, Limitierungen und Unzulänglichkeiten etablierter Nanopartikelsysteme und -formen, wie stäbchenförmiger oder sphärischer Nanopartikel, mit alternativen Nanopartikelmorphologien weitgehend zu beseitigen. Dies konnten wir mit Nanosternen erreichen. Denn im Unterschied zu den genannten Nanopartikelsystemen bieten die Nanosterne für Moleküle frei zugängliche Heißpunkte. Aufgrund der mehrfachen Plasmonresonanzen und der Möglichkeit einer selektiven Anregung der Heißpunkte an einzelnen Spitzen erlauben die Nanosterne eine gewisse Freiheit in der Wahl der Anregungswellenlängen und Polarisation, welche für andere Nanopartikel nicht so einfach erreichbar ist.

Die zweite untersuchte Partikelgeometrie, die Nanobipyramiden, erlaubt zusätzliche Anwendungsoptionen. Aufgrund ihrer Form adsorbieren die Nanobipyramiden auf einem ebenen Substrat derart, dass eine der beiden Spitzen des Partikels immer auf dem Substrat liegt, die andere 50 nm darüber. Auf diese Weise können auf dem Substrat

befindliche Moleküle durch den Heißpunkt an der auf dem Substrat liegenden Spitze angeregt werden. In dieser Arbeit zeigen wir außerdem die mit einer AFM-Spitze kontrollierte mechanische Manipulation der Nanobipyramiden, welche komplexere Nanopartikelgeometrien als Kugeln und Stäbchen darstellen. Insbesondere zeigen wir, dass Dimere aus Nanobipyramiden großes Potential für das Design eines mechanisch schaltbaren plasmonischen Nanoresonators aufweisen. Die mechanisch hergestellten Nanoresonatoren unterliegen nicht den bekannten Einschränkungen der auf sphärischen oder stäbchenförmigen Nanopartikeln basierenden Systeme. Die untersuchten Nanoresonatoren können in drei verschiedene Konfigurationen hinsichtlich der Adsorptionsgeometrien der einzelnen Bipyramiden hergestellt werden. Die zueinander orientierten Spitzen der jeweiligen Bipyramiden können sich beide auf dem Substrat oder beide 50 nm oberhalb des Substrats befinden. In der dritten Konfiguration befindet sich die Spitze der ersten Bipyramide auf dem Substrat, während die Spitze der zweiten Bipyramide nach oben zeigt. Für Nanoresonatoren aus anderen Nanopartikelformen existieren diese Konfigurationsunterschiede nicht. Damit erlauben die hier untersuchten Nanoresonatoren eine Positionierung des Heißpunktes in drei verschiedenen Höhen bezüglich des Substrats, ohne dabei die gekoppelte Plasmonresonanzen wesentlich zu ändern. Die verschiedenen Konfigurationen des Nanoresonators werden eingestellt, indem die Adsorptionsgeometrie der Bipyramiden im Nanoresonator verändert wurde. Desweiteren untersuchten wir experimentell und anhand theoretischer Modelle die Auswirkung einer Konfigurationsänderung auf die plasmonische Kopplung zwischen den Bipyramiden. Die Ergebnisse dieser Studien offenbarten einzigartige Eigenschaften der Nanoresonatoren. Für Abstände von 40 bis 15 nm zwischen den zueinander orientierten Bipyramidenspitzen kann die Stärke des im Partikelzwischenraum entstehenden Heißpunktes durch Änderung der Nanoresonatorkonfiguration variiert werden ohne Einfluss auf die spektrale Lage der Plasmonresonanz des Nanoresonators. Für andere Nanopartikelgeometrien ist die Stärke des Heißpunktes in der Lücke zwischen zwei Partikeln direkt verknüpft mit der spektralen Lage der Plasmonresonanz. Die in dieser Arbeit vorgestellte mechanische Herstellung von Nanoresonatoren aus Bipyramiden sowie deren einzigartige Eigenschaften bieten zahlreiche interessante Perspektiven für weiterführende Studien, insbesondere für Raman- und Fluoreszenzexperimente.



# Literaturverzeichnis

- [1] DENK, W ; STRICKLER, JH ; WEBB, WW: Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. In: *Science* 248 (1990), S. 73 –76 [→ Seiten 1]
- [2] DENG, Changhui ; XIONG, Xinghua ; KRUTCHINSKY, Andrew N.: Unifying Fluorescence Microscopy and Mass Spectrometry for Studying Protein Complexes in Cells. In: *Molecular & Cellular Proteomics* 8 (2009), S. 1413 –1423 [→ Seite ]
- [3] CONDEELIS, J. ; WEISSLEDER, R.: In Vivo Imaging in Cancer. In: *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 2 (2010), S. 1 [→ Seite ]
- [4] BETZIG, E. ; PATTERSON, G. H. ; SOUGRAT, R. ; LINDWASSER, O. W. ; S.OLENYCH ; BONIFACINO, J. S. ; DAVIDSON, M. W. ; LIPPINCOTT-SCHWARTZ, J. ; HESS, H. F.: Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution. In: *Science* 313 (2006), S. 1642 –1645 [→ Seite ]
- [5] BATES, M.: A New Approach to Fluorescence Microscopy. In: *Science* 330 (2010), S. 1334 –1335 [→ Seiten 1]
- [6] BARNES, M. D. ; WHITTEN, W. B. ; RAMSAY, J. M.: Detecting Single Molecules in Liquids. In: *Analytical Chemistry* 67 (1995), S. 418A–423A [→ Seiten 1]
- [7] NIE, S. ; ZARE, R. N.: OPTICAL DETECTION OF SINGLE MOLECULES. In: *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* 26 (1997), S. 567–596. – ISSN 1056–8700 [→ Seite ]
- [8] KNEIPP, K. ; WANG, Y. ; KNEIPP, H. ; PERELMAN, Lev T. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R. R. ; FELD, M. S.: Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). In: *Physical Review Letters* 78 (1997), S. 1667 [→ Seiten 1, 2, 14 und 31]
- [9] FUNATSU, T. ; HARADA, Y. ; HIGUCHI, H. ; TOKUNAGA, M. ; SAITO, K. ; ISHII, Y. ; VALE, R. D. ; T.YANAGIDA: Imaging and nano-manipulation of single biomolecules. In: *Biophysical Chemistry* 68 (1997), S. 63–72. – ISSN 0301–4622 [→ Seite ]
- [10] ISHIJIMA, A. ; KOJIMA, H. ; FUNATSU, T. ; TOKUNAGA, M. ; HIGUCHI, H. ; TANAKA, H. ; YANAGIDA, T.: Simultaneous Observation of Individual ATPase and Mechanical Events by a Single Myosin Molecule during Interaction with Actin. In: *Cell* 92 (1998), S. 161–171. – ISSN 0092–8674 [→ Seite ]
- [11] WEISS, S.: Fluorescence Spectroscopy of Single Biomolecules. In: *Science* 283 (1999), S. 1676 –1683 [→ Seite ]

- [12] TAMARAT, Ph. ; MAALI, A. ; LOUNIS, B. ; ORRIT, M.: Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), S. 1–16 [→ Seite ]
- [13] FORKEY, J. N. ; QUINLAN, M. E. ; GOLDMAN, Y. E.: Protein structural dynamics by single-molecule fluorescence polarization. In: *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 74 (2000), S. 1–35. – ISSN 0079–6107 [→ Seite ]
- [14] JAISWAL, J. K. ; SIMON, S. M.: Imaging single events at the cell membrane. In: *Nature Chemical Biology* 3 (2007), S. 92–98. – ISSN 1552–4450. – PMID: 17235347 [→ Seite ]
- [15] ANKER, J. N. ; HALL, W. P. ; LYANDRES, O. ; SHAH, Nilam C. ; ZHAO, Jing ; DUYN, R. P. V.: Biosensing with plasmonic nanosensors. In: *Nat Mater* 7 (2008), S. 442–453. – ISSN 1476–1122 [→ Seiten 1 und 14]
- [16] FARADAY, M.: The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1857), S. 145–181. – ISSN 02610523. – ArticleType: research-article / Full publication date: 1857 / Copyright 1857 The Royal Society [→ Seiten 1 und 6]
- [17] JAIN, P. K. ; HUANG, X. ; EL-SAYED, I. H. ; EL-SAYED, M. A.: Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. In: *Accounts of Chemical Research* 41 (2008), S. 1578–1586 [→ Seiten 1]
- [18] EUSTIS, S. ; EL-SAYED, M. A.: Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. In: *Chemical Society Reviews* 35 (2006), S. 209–217 [→ Seiten 1, 6 und 50]
- [19] SPERLING, R. A.: *Surface Modification and Functionalization of Colloidal Nanoparticles*, Philipps-Universität Marburg, Diss., 2008 [→ Seiten 1]
- [20] D., M.-C. ; ASTRUC, Didier: Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. In: *Chemical Reviews* 104 (2004), S. 293–346 [→ Seite ]
- [21] DE, M. ; GHOSH, P. S. ; ROTELLO, V. M.: Applications of Nanoparticles in Biology. In: *Advanced Materials* 20 (2008), S. 4225–4241. – ISSN 09359648 [→ Seiten 1]
- [22] MURPHY, C. J. ; GOLE, A. M. ; STONE, J. W. ; SISCO, P. N. ; ALKILANY, A. M. ; GOLDSMITH, E. C. ; BAXTER, S. C.: Gold Nanoparticles in Biology: Beyond Toxicity to Cellular Imaging. In: *Accounts of Chemical Research* 41 (2008), S. 1721–1730 [→ Seiten 1]
- [23] CHITHRANI, B. D. ; GHAZANI, A. A. ; CHAN, W. C. W.: Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 662–668 [→ Seite ]
- [24] CONNOR, E.E. ; J.MWAMUKA ; GOLE, A. ; MURPHY, C. J. ; WYATT, M. D.: Gold Nanoparticles Are Taken Up by Human Cells but Do Not Cause Acute Cytotoxicity. In: *Small* 1 (2005), S. 325–327. – ISSN 1613–6810 [→ Seite ]

- [25] PAN, Y. ; NEUSS, S. ; LEIFERT, A. ; FISCHLER, M. ; WEN, F. ; SIMON, U. ; SCHMID, G. ; BRANDAU, W. ; JAHNEN-DECHENT, W.: Size-Dependent Cytotoxicity of Gold Nanoparticles. In: *Small* 3 (2007), S. 1941–1949 [→ Seiten 1]
- [26] FRAGSTEIN, C. v. ; ROEMER, H.: Ueber die Anomalie der optischen Konstanten. In: *Zeitschrift fuer Physik* 151 (1958), S. 54–71. – ISSN 1434–6001 [→ Seiten 1 und 5]
- [27] BOHREN, C.F. ; HUFFMANN, D. R.: *Absorption and scattering of light by small particles*. New York ; Chichester : Wiley, 1983. – ISBN 9780471293408 [→ Seiten 6, 7, 10, 11, 12, 15 und 21]
- [28] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Series Materials Science 25, Springer, 1995 [→ Seiten 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 15, 17, 20 und 21]
- [29] KELLY, K. L. ; CORONADO, E. ; ZHAO, L. L. ; SCHATZ, G. C.: The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 668–677 [→ Seiten 1]
- [30] DONDAPATI, S. K. ; SAU, T. K. ; C.HRELESCU ; KLAR, T. A. ; STEFANI, F. D. ; FELDMANN, J.: Label-free Biosensing Based on Single Gold Nanostars as Plasmonic Transducers. In: *ACS Nano* 4 (2010), S. 6318–6322 [→ Seiten 1, 28 und 90]
- [31] RASCHKE, G. ; BROGL, S. ; SUSA, A. S. ; ROGACH, A. L. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J. ; FIERES, B. ; PETKOV, N. ; BEIN, T. ; NICHTL, A. ; KUERZINGER, K.: Gold Nanoshells Improve Single Nanoparticle Molecular Sensors. In: *Nano Letters* 4 (2004), S. 1853–1857 [→ Seiten 14 und 111]
- [32] RASCHKE, G. ; KOWARIK, S. ; FRANZL, T. ; SOENNICHSEN, C. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J. ; NICHTL, A. ; KUERZINGER, K.: Biomolecular Recognition Based on Single Gold Nanoparticle Light Scattering. In: *Nano Letters* 3 (2003), S. 935–938 [→ Seiten 1, 14 und 37]
- [33] CATCHPOLE, K. R. ; POLMAN, A.: Plasmonic solar cells. In: *Optics Express* 16 (2008), S. 21793–21800 [→ Seiten 1 und 8]
- [34] NAKAYAMA, K. ; TANABE, K. ; ATWATER, H. A.: Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 121904. – ISSN 00036951 [→ Seiten 1 und 8]
- [35] O’NEAL, D. P. ; HIRSCH, L.R. ; HALAS, N.J. ; PAYNE, J. D. ; WEST, J. L.: Photothermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. In: *Cancer Letters* 209 (2004), S. 171–176. – ISSN 0304–3835 [→ Seiten 1 und 9]
- [36] CHEN, J. ; WANG, D. ; XI, J. ; AU, L. ; SIEKKINEN, A. ; WARSEN, A. ; LI, Z. ; ZHANG, H. ; XIA, Y. ; LI, X.: Immuno Gold Nanocages with Tailored Optical Properties for Targeted Photothermal Destruction of Cancer Cells. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 1318–1322 [→ Seiten 1 und 9]
- [37] C.HRELESCU ; STEHR, J. ; RINGLER, M. ; SPERLING, R. A. ; PARAK, W. J. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J.: DNA Melting in Gold Nanostove Clusters. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 7401–7411 [→ Seiten 1]

- [38] STEHR, J. ; HRELESCU, C. ; SPERLING, R. A. ; RASCHKE, G. ; WUNDERLICH, M. ; NICHTL, A. ; HEINDL, D. ; KÜRZINGER, K. ; PARAK, W. J. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J.: Gold NanoStoves for Microsecond DNA Melting Analysis. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 619–623 [→ Seiten 1 und 9]
- [39] URBAN, A. S. ; FEDORUK, M. ; HORTON, M. R. ; RAEDLER, J. O. ; STEFANI, F. D. ; FELDMANN, J.: Controlled Nanometric Phase Transitions of Phospholipid Membranes by Plasmonic Heating of Single Gold Nanoparticles. In: *Nano Letters* 9 (2009), S. 2903–2908 [→ Seiten 1 und 9]
- [40] BEK, A. ; JANSEN, R. ; RINGLER, M. ; MAYILO, Sergiy ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J.: Fluorescence Enhancement in Hot Spots of AFM-Designed Gold Nanoparticle Sandwiches. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 485–490 [→ Seiten 1, 2, 14, 46, 47, 98 und 100]
- [41] BHARADWAJ, P. ; ANGER, P. ; NOVOTNY, L.: Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 044017. – ISSN 0957–4484 [→ Seite ]
- [42] DULKEITH, E. ; MORTEANI, A. C. ; NIEDEREICHHOLZ, T. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J. ; LEVI, S. A. ; VEGGEL, F. C. J. M. ; REINHOUDT, D. N. ; MUELLER, M. ; GITTINS, D. I.: Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), S. 203002 [→ Seiten 2]
- [43] DULKEITH, E. ; RINGLER, M. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J. ; J., A. M. ; PARAK, W. J.: Gold Nanoparticles Quench Fluorescence by Phase Induced Radiative Rate Suppression. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 585–589 [→ Seiten 2 und 14]
- [44] FAESSLER, V. ; HRELESCU, C. ; LUTICH, A.A. ; OSINKINA, L. ; MAYILO, S. ; JÄCKEL, F. ; FELDMANN, J.: Accelerating fluorescence resonance energy transfer with plasmonic nanoresonators. In: *Chemical Physics Letters (eingereicht)* (2011) [→ Seiten 1]
- [45] MOHAMED, M. B. ; VOLKOV, V. ; LINK, S. ; EL-SAYED, M. A.: The "lightning" gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. In: *Chemical Physics Letters* 317 (2000), S. 517–523. – ISSN 0009–2614 [→ Seiten 14 und 24]
- [46] RINGLER, M. ; KLAR, T. A. ; SCHWEMER, A. ; SUSHA, A. S. ; STEHR, J. ; RASCHKE, G. ; FUNK, S. ; BOROWSKI, M. ; NICHTL, A. ; KUERZINGER, K. ; PHILLIPS, R. T. ; FELDMANN, J.: Moving Nanoparticles with Raman Scattering. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 2753–2757 [→ Seiten 2, 14, 36 und 87]
- [47] RINGLER, M. ; SCHWEMER, A. ; WUNDERLICH, M. ; NICHTL, A. ; KUERZINGER, K. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J.: Shaping Emission Spectra of Fluorescent Molecules with Single Plasmonic Nanoresonators. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), S. 203002 [→ Seiten 1, 2, 14 und 46]
- [48] RODRIGUEZ-LORENZO, L. ; ALVAREZ-PUEBLA, R. A. ; PASTORIZA-SANTOS, I. ; MAZZUCCO, S. ; STEPHAN, O. ; KOCIK, M. ; LIZ-MARZAN, L. M. ; ABAJO, F. J. G.: Zeptomol Detection Through Controlled Ultrasensitive Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), S.

- 4616–4618 [→ Seiten 28 und 80]
- [49] HRELESCU, C. ; SAU, T. K. ; ROGACH, A. L. ; JÄCKEL, F. ; FELDMANN, J.: Single gold nanostars enhance Raman scattering. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 153113. – ISSN 00036951 [→ Seiten 1, 2, 27 und 28]
- [50] SCHUCK, P. J. ; FROMM, D. P. ; SUNDARAMURTHY, A. ; KINO, G. S. ; MOERNER, W. E.: Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), S. 017402 [→ Seiten 2 und 24]
- [51] HAO, E. ; SCHATZ, G. C.: Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. In: *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004), S. 357. – ISSN 00219606 [→ Seiten 2 und 17]
- [52] CAO, Y. C. ; JIN, R. ; MIRKIN, C. A.: Nanoparticles with Raman Spectroscopic Fingerprints for DNA and RNA Detection. In: *Science* 297 (2002), S. 1536–1540 [→ Seiten 2, 14 und 31]
- [53] GIANNINI, V. ; RODRIGUEZ-OLIVEROS, R. ; SANCHEZ-GIL, J. A.: Surface Plasmon Resonances of Metallic Nanostars/Nanoflowers for Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Plasmonics* 5 (2010), S. 99–104. – ISSN 1557–1955 [→ Seiten 79]
- [54] JEANMAIRE, D. L. ; DUYN, R. P. V.: Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 84 (1977), S. 1–20. – ISSN 0022–0728 [→ Seiten 14 und 86]
- [55] KHOURY, C. G. ; VO-DINH, T.: Gold Nanostars For Surface-Enhanced Raman Scattering: Synthesis, Characterization and Optimization. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 18849–18859 [→ Seiten 2, 3, 26, 27, 59, 79, 83 und 86]
- [56] NIE, S. ; EMORY, S. R.: Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Science* 275 (1997), S. 1102–1106 [→ Seiten 2, 14, 31 und 86]
- [57] RODRIGUEZ-LORENZO, L. ; ALVAREZ-PUEBLA, R. A. ; ABAJO, F. J. G. ; LIZMARZAN, L. M.: Surface Enhanced Raman Scattering Using Star-Shaped Gold Colloidal Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 7336–7340 [→ Seite ]
- [58] TALLEY, C. E. ; JACKSON, J. B. ; OUBRE, C. ; GRADY, N. K. ; HOLLARS, C. W. ; LANE, S. M. ; HUSER, T. R. ; NORDLANDER, P. ; HALAS, N. J.: Surface-Enhanced Raman Scattering from Individual Au Nanoparticles and Nanoparticle Dimer Substrates. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 1569–1574 [→ Seiten 2 und 83]
- [59] FLEISCHMANN, M. ; HENDRA, P. J. ; MCQUILLAN, A. J.: Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. In: *Chemical Physics Letters* 26 (1974), S. 163–166. – ISSN 0009–2614 [→ Seiten 2, 14, 30 und 86]
- [60] MULVANEY, S. P. ; MUSICK, M. D. ; KEATING, C. D. ; NATAN, M. J.: Glass-Coated, Analyte-Tagged Nanoparticles: A New Tagging System Based on Detection with Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 4784–4790 [→ Seiten 2 und 31]

- [61] LEE, Sangyeop ; KIM, Sungyong ; CHOO, Jaebum ; SHIN, Soon Y. ; LEE, Young H. ; CHOI, Ha Y. ; HA, Seunghan ; KANG, Kyungho ; OH, Chil H.: Biological imaging of HEK293 cells expressing PLCgamma1 using surface-enhanced Raman microscopy. In: *Analytical Chemistry* 79 (2007), S. 916–922. – ISSN 0003–2700. – PMID: 17263316 [→ Seiten 2]
- [62] KNEIPP, K. ; KNEIPP, H. ; KARTHA, V. B. ; MANOHARAN, R. ; DEINUM, G. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R. R. ; FELD, M. S.: Detection and identification of a single DNA base molecule using surface-enhanced Raman scattering (SERS). In: *Physical Review E* 57 (1998), S. R6281 [→ Seiten 2 und 14]
- [63] TALLEY, C. E. ; JUSINSKI, L. ; HOLLARS, C. W. ; LANE, S. M. ; HUSER, T.: Intracellular pH Sensors Based on Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Analytical Chemistry* 76 (2004), S. 7064–7068 [→ Seiten 2]
- [64] ALLGEYER, E. S. ; PONGAN, A. ; BROWNE, M. ; MASON, M. D.: Optical Signal Comparison of Single Fluorescent Molecules and Raman Active Gold Nanostars. In: *Nano Letters* 9 (2009), S. 3816–3819 [→ Seiten 2 und 79]
- [65] QIAN, X.-M. ; NIE, S. M.: Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), S. 912. – ISSN 0306–0012 [→ Seiten 2]
- [66] RU, E. C. L. ; ETCHEGOIN, P. G. ; MEYER, M.: Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection. In: *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), S. 204701. – ISSN 00219606 [→ Seiten 2, 86 und 87]
- [67] BOYD, G. T. ; RASING, Th. ; LEITE, J. R. R. ; SHEN, Y. R.: Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation. In: *Physical Review B* 30 (1984), S. 519 [→ Seiten 2 und 24]
- [68] SCHATZ, G. C.: Theoretical studies of surface enhanced Raman scattering. In: *Accounts of Chemical Research* 17 (1984), S. 370–376 [→ Seiten 2 und 24]
- [69] NEHL, C. L. ; LIAO, H. ; HAFNER, J. H.: Optical Properties of Star-Shaped Gold Nanoparticles. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 683–688 [→ Seiten 2, 26, 27, 28, 59, 61 und 90]
- [70] HAO, F. ; NEHL, C. L. ; HAFNER, J. H. ; NORDLANDER, P.: Plasmon Resonances of a Gold Nanostar. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 729–732. – ISSN 1530–6984 [→ Seiten 3, 26, 27, 59, 61, 63, 65, 70, 72, 73 und 120]
- [71] KUMAR, P. S. ; PASTORIZA-SANTOS, I. ; RODRIGUEZ-GONZALEZ, B. ; ABAJO, F. J. G. ; LIZ-MARZN, L. M.: High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 015606. – ISSN 0957–4484 [→ Seiten 2, 3, 26, 27, 51, 59, 63, 65 und 88]
- [72] ESENTURK, E. N. ; WALKER, A. R. H.: Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy via gold nanostars. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (2009), S. 86–91. – ISSN 03770486 [→ Seiten 3, 79 und 86]
- [73] WU, H. ; C.CHEN ; HUANG, M. H.: Seed-Mediated Synthesis of Branched Gold Nanocrystals Derived from the Side Growth of Pentagonal Bipyramids and the

- Formation of Gold Nanostars. In: *Chemistry of Materials* 21 (2009), S. 110–114 [→ Seiten 2, 52 und 53]
- [74] HRELESCU, C. ; SAU, T. K. ; ROGACH, Andrey L. ; JÄCKEL, F. ; LAURENT, G. ; DOUILLARD, L. ; CHARRA, F.: Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars. In: *Nano Letters* 11 (2011), S. 402–407 [→ Seiten 2 und 27]
- [75] FRAGSTEIN, C. ; SCHOENES, F. J.: Absorptionskoeffizient und Brechungsindex feinsten Goldkugeln im nahen Ultrarot. In: *Zeitschrift fuer Physik* 198 (1967), S. 477–493. – ISSN 1434–6001 [→ Seiten 5]
- [76] RÖMER, H. ; FRAGSTEIN, C.: Bestimmung des Absorptionskoeffizienten und des Brechungsquotienten von kolloidalem Gold. In: *Zeitschrift fuer Physik* 163 (1961), S. 27–43. – ISSN 1434–6001 [→ Seiten 5]
- [77] SIEDENTOPF, H. ; ZSIGMONDY, R.: Über Sichtbarmachung und Groessenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubinglaeser. In: *Annalen der Physik* 10 (1903), S. 1 [→ Seiten 5 und 37]
- [78] KERKER, M.: The optics of colloidal silver: something old and something new. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 105 (1985), S. 297–314. – ISSN 0021–9797 [→ Seiten 5]
- [79] MIE, G.: Beitrage zur Optik truerber Medien, speziell kolloidaler Metalloesungen. In: *Annalen der Physik* 330 (1908), S. 377–445 [→ Seiten 6, 11, 13 und 28]
- [80] MULVANEY, P.: Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 788–800 [→ Seiten 6 und 14]
- [81] LINK, S. ; EL-SAYED, M. A.: Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 4212–4217 [→ Seiten 6]
- [82] LINK, S ; EL-SAYED, MA: Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. In: *International Reviews In Physical Chemistry* 19 (2000), S. 409–453 [→ Seiten 6]
- [83] JAIN, P. K. ; EL-SAYED, M. A.: Noble Metal Nanoparticle Pairs: Effect of Medium for Enhanced Nanosensing. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 4347–4352 [→ Seiten 6]
- [84] RASCHKE, Gunnar: *Molekulare Erkennung mit einzelnen Gold Nanopartikeln*, Ludwig-Maximilians-Universitaet Muenchen, Fakultaeet fuer Physik, Diss., 2005 [→ Seiten 6 und 108]
- [85] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. Cengage Learning Services, 1976. – ISBN 0030839939 [→ Seiten 7, 9 und 10]
- [86] RITCHIE, R. H.: Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. In: *Physical Review* 106 (1957), S. 874 [→ Seiten 7]
- [87] STERN, E. A. ; FERRELL, R. A.: Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas. In: *Physical Review* 120 (1960), S. 130 [→ Seite ]
- [88] BOSMAN, M. ; KEAST, V. J. ; WATANABE, M. ; MAAROOF, A. I. ; CORTIE, M. B.: Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 165505. – ISSN 0957–4484 [→ Seite ]

- [89] NELAYAH, J. ; KOCIK, M. ; STEPHAN, O. ; ABAJO, F. J. G. ; M.TENCE ; L.HENRARD ; TAVERNA, D. ; PASTORIZA-SANTOS, I. ; LIZ-MARZAN, L. M. ; COLLIEX, C.: Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. In: *Nat Phys* 3 (2007), S. 348–353. – ISSN 1745–2473 [→ Seite ]
- [90] CHU, M. ; MYROSHNYCHENKO, V. ; CHEN, C.H. ; DENG, J. ; MOU, C. ; ABAJO, F. J. G.: Probing Bright and Dark Surface-Plasmon Modes in Individual and Coupled Noble Metal Nanoparticles Using an Electron Beam. In: *Nano Letters* 9 (2009), S. 399–404 [→ Seiten 7 und 16]
- [91] KOH, A. L. ; K.BAO ; KHAN, I. ; SMITH, W. E. ; G.KOTHLEITNER ; NORDLANDER, P. ; MAIER, S. A. ; MCCOMB, D. W.: Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) of Surface Plasmons in Single Silver Nanoparticles and Dimers: Influence of Beam Damage and Mapping of Dark Modes. In: *ACS Nano* 3 (2009), S. 3015–3022 [→ Seiten 7 und 16]
- [92] NORDLANDER, P. ; OUBRE, C. ; PRODAN, E. ; LI, K. ; STOCKMAN, M. I.: Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. In: *Nano Letters* 4 (2004), S. 899–903 [→ Seiten 7, 15, 17 und 20]
- [93] PERSSON, B. N. J. ; BARATOFF, A.: Theory of photon emission in electron tunneling to metallic particles. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), S. 3224 [→ Seiten 8 und 15]
- [94] SCHARTE, M. ; PORATH, R. ; OHMS, T. ; AESCHLIMANN, M. ; KRENN, J.R. ; DITLBACHER, H. ; AUSSENEGG, F.R. ; LIEBSCH, A.: Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off resonance? In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 73 (2001), S. 305–310. – ISSN 0946–2171 [→ Seite ]
- [95] SÖNNICHSEN, C ; FRANZL, T ; WILK, T ; PLESSEN, G von ; FELDMANN, J: Plasmon resonances in large noble-metal clusters. In: *New Journal of Physics* 4 (2002), S. 93–93. – ISSN 1367–2630 [→ Seiten 15, 20 und 21]
- [96] SÖNNICHSEN, C. ; FRANZL, T. ; WILK, T. ; PLESSEN, G. von ; FELDMANN, J. ; WILSON, O. ; MULVANEY, P.: Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. In: *Physical Review Letters* 88 (2002), S. 077402 [→ Seiten 15 und 37]
- [97] MELIKYAN, A. ; MINASSIAN, H.: On surface plasmon damping in metallic nanoparticles. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 78 (2004), S. 453–455. – ISSN 0946–2171 [→ Seiten 15]
- [98] NOVO, C. ; GOMEZ, D. ; PEREZ-JUSTE, J. ; ZHANG, Z. ; PETROVA, H. ; REISMANN, M. ; P.MULVANEY ; HARTLAND, G. V.: Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods: a single particle study. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006), S. 3540. – ISSN 1463–9076 [→ Seite ]
- [99] DAHMEN, C. ; SCHMIDT, B. ; PLESSEN, G. von: Radiation Damping in Metal Nanoparticle Pairs. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 318–322 [→ Seiten 8]
- [100] ATWATER, H. A. ; POLMAN, A.: Plasmonics for improved photovoltaic devices. In: *Nat Mater* 9 (2010), S. 205–213. – ISSN 1476–1122 [→ Seiten 8]
- [101] WANG, Chun-Chieh ; LIANG, Chia-Pin ; LEE, Chau-Hwang: Three-dimensional nanoparticle tracking and simultaneously membrane profiling during endocytosis

- of living cells. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 203702. – ISSN 00036951 [→ Seiten 8]
- [102] KIM, D. ; SHAH, J. ; CUNNINGHAM, J. E. ; DAMEN, T. C. ; SCHMITT-RINK, S. ; SCHÄFER, W.: Carrier-carrier scattering in a degenerate electron system: Strong inhibition of scattering near the Fermi edge. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), S. 2838 [→ Seiten 8]
- [103] PERNER, M.: *Optische Untersuchung der Elektronen- und Gitterdynamik in Edelmetall-Nanopartikeln*, Ludwig-Maximilians-Universitaet Muenchen, Fakultat fuer Physik, Diss., 1999 [→ Seiten 8, 20 und 21]
- [104] KLAR, T. ; PERNER, M. ; GROSSE, S. ; PLESSEN, G.von ; SPIRKL, W. ; FELDMANN, J.: Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), S. 4249 [→ Seiten 8, 15 und 37]
- [105] BIGOT, J. Y. ; MERLE, J.Y. ; CREGUT, O. ; DAUNOIS, A.: Electron Dynamics in Copper Metallic Nanoparticles Probed with Femtosecond Optical Pulses. In: *Physical Review Letters* 75 (1995), S. 4702 [→ Seiten 8]
- [106] AHMADI, T. S. ; LOGUNOV, S. L. ; EL-SAYED, M. A.: Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), S. 8053–8056 [→ Seiten 92]
- [107] HAMANAKA, Y. ; HAYASHI, N. ; NAKAMURA, A. ; OMI, S.: Ultrafast relaxation dynamics of electrons in silver nanocrystals embedded in glass. In: *Journal of Luminescence* 76-77 (1998), S. 221–225. – ISSN 0022–2313 [→ Seite ]
- [108] HODAK, J. H. ; M.I, I. ; HARTLAND, G. V.: Observation of acoustic quantum beats in nanometer sized Au particles. In: *The Journal of Chemical Physics* 108 (1998), S. 9210. – ISSN 00219606 [→ Seite ]
- [109] PLESSEN, G. von ; PERNER, M. ; FELDMANN, J.: Ultrafast relaxation dynamics of electronic excitations in noble-metal clusters. In: *Applied Physics B: Lasers and Optics* 71 (2000), S. 381–384. – ISSN 0946–2171. – 10.1007/s003400000398 [→ Seiten 8]
- [110] HIRSCH, L. R. ; STAFFORD, R. J. ; BANKSON, J. A. ; SERSHEN, S. R. ; RIVERA, B. ; PRICE, R. E. ; HAZLE, J. D. ; HALAS, N. J. ; WEST, J. L.: Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100 (2003), S. 13549 –13554 [→ Seiten 9]
- [111] BA, H. ; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J. ; STEFANI, F. D. ; FELDMANN, J.: Immobilization of Gold Nanoparticles on Living Cell Membranes upon Controlled Lipid Binding. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 3006–3012 [→ Seiten 9]
- [112] BOYER, D. ; TAMARAT, P. ; MAALI, A. ; LOUNIS, B. ; ORRIT, M.: Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers. In: *Science* 297 (2002), S. 1160 –1163 [→ Seiten 9]
- [113] LASNE, D. ; BLAB, G. A. ; BERCIAUD, S. ; HEINE, M. ; GROG, L. ; CHOQUET, D. ; L.COINET ; LOUNIS, B.: Single Nanoparticle Photothermal Tracking (SNaPT) of 5-nm Gold Beads in Live Cells. In: *Biophysical Journal* 91 (2006), S. 4598–4604. – ISSN 0006–3495 [→ Seite ]

- [114] ABSIL, E. ; TESSIER, G. ; GROSS, M. ; ATLAN, M. ; WARNASOORIYA, N. ; SUCK, S. ; COPPEY-MOISAN, M. ; FOURNIER, D.: Photothermal heterodyne holography of gold nanoparticles. In: *Optics Express* 18 (2010), S. 780–786 [→ Seiten 9]
- [115] GRIGORENKO, A. N. ; GEIM, A. K. ; GLEESON, H. F. ; ZHANG, Y. ; FIRSOV, A. A. ; KHRUSHCHEV, I. Y. ; PETROVIC, J.: Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies. In: *Nature Photonics* 438 (2005), S. 335–338 [→ Seiten 9]
- [116] ISHIKAWA, A. ; TANAKA, T. ; KAWATA, S.: Negative Magnetic Permeability in the Visible Light Region. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 237401 [→ Seite ]
- [117] YUAN, H. ; CHETTIAR, U. K. ; CAI, W. ; KILDISHEV, A. V. ; BOLTASSEVA, A. ; DRACHEV, V. P. ; SHALAEV, V. M.: A negative permeability material at red light. In: *Optics Express* 15 (2007), S. 1076–1083 [→ Seiten 9]
- [118] JOHNSON, P. B. ; CHRISTY, R. W.: Optical Constants of the Noble Metals. In: *Physical Review B* 6 (1972), S. 4370 [→ Seiten 10, 14 und 15]
- [119] NOVOTNY, L.: *Principles of nano-optics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2006. – ISBN 9780521832243 [→ Seiten 11 und 12]
- [120] ALBRECHT, M. G. ; CREIGHTON, J. A.: Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. In: *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977), S. 5215–5217 [→ Seiten 14]
- [121] AHERN, A. M. ; GARRELL, R. L.: Protein-metal interactions in protein-colloid conjugates probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. In: *Langmuir* 7 (1991), S. 254–261 [→ Seite ]
- [122] KNEIPP, K. ; WANG, Y. ; KNEIPP, H. ; ITZKAN, I. ; DASARI, R. R. ; FELD, M. S.: Population Pumping of Excited Vibrational States by Spontaneous Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), S. 2444 [→ Seiten 33]
- [123] EMORY, S.R. ; HASKINS, W. E. ; NIE, S.: Direct Observation of Size-Dependent Optical Enhancement in Single Metal Nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), S. 8009–8010 [→ Seite ]
- [124] XU, H. ; BJERNELD, E. J. ; KAELL, M.I ; BAERJESSON, L.: Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering. In: *Physical Review Letters* 83 (1999), S. 4357 [→ Seite ]
- [125] DOERING, W. E. ; NIE, S.: Single-Molecule and Single-Nanoparticle SERS: Examining the Roles of Surface Active Sites and Chemical Enhancement. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 311–317 [→ Seiten 14]
- [126] KUEHN, S. ; HAKANSON, U. ; ROGOBETE, L. ; SANDOGHDAR, V.: Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), S. 017402 [→ Seiten 14]
- [127] ANGER, P. ; BHARADWAJ, P. ; NOVOTNY, L.: Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 113002 [→ Seite ]
- [128] TAM, F. ; GOODRICH, G.P. ; JOHNSON, B. R. ; HALAS, N. J.: Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 496–501

- [→ Seiten 14]
- [129] SÖNNICHSEN, C. ; REINHARD, B. M. ; J.LIPHARDT ; ALIVISATOS, A P.: A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. In: *Nat Biotech* 23 (2005), S. 741–745. – ISSN 1087–0156 [→ Seiten 14, 17 und 20]
- [130] BOSBACH, J. ; HENDRICH, C. ; STIETZ, F. ; VARTANYAN, T. ; TRAEGER, F.: Ultrafast Dephasing of Surface Plasmon Excitation in Silver Nanoparticles: Influence of Particle Size, Shape, and Chemical Surrounding. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), S. 257404 [→ Seiten 15]
- [131] KREIBIG, U. ; GENZEL, L.: Optical absorption of small metallic particles. In: *Surface Science* 156 (1985), S. 678–700. – ISSN 0039–6028 [→ Seiten 15]
- [132] LINK, S. ; EL-SAYED, M. A.: Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 8410–8426 [→ Seiten 15]
- [133] ULLRICH, C. A. ; REINHARD, P.-G. ; SURAUD, E.: Electron emission from strongly excited metal clusters. In: *Physical Review A* 57 (1998), S. 1938 [→ Seiten 15]
- [134] ZAREMBA, E. ; PERSSON, B. N. J.: Dynamic polarizability of small metal particles. In: *Physical Review B* 35 (1987), S. 596 [→ Seiten 15]
- [135] PAPAVALIIOU, G. C.: Optical properties of small inorganic and organic metal particles. In: *Progress in Solid State Chemistry* 12 (1979), S. 185–271. – ISSN 0079–6786 [→ Seiten 15]
- [136] WOKAUN, A. ; GORDON, J. P. ; LIAO, P. F.: Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Physical Review Letters* 48 (1982), S. 957 [→ Seiten 15]
- [137] RINGLER, M.: *Plasmonische Nahfeldresonatoren aus zwei biokonjugierten Goldnanopartikeln*, Ludwig-Maximilians-Universitaet Muenchen, Fakultae fuer Physik, Diss., 2008 [→ Seiten 15, 17, 18, 19, 20, 35, 46, 108, 115 und 117]
- [138] RECHBERGER, W. ; HOHENAU, A. ; LEITNER, A. ; KRENN, J. R. ; LAMPRECHT, B. ; AUSSENEK, F. R.: Optical properties of two interacting gold nanoparticles. In: *Optics Communications* 220 (2003), S. 137–141. – ISSN 0030–4018 [→ Seiten 15 und 18]
- [139] SU, K.-H. ; WEI, Q.-H. ; ZHANG, X. ; MOCK, J. J. ; SMITH, D. R. ; SCHULTZ, S.: Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles. In: *Nano Letters* 3 (2003), S. 1087–1090 [→ Seiten 15]
- [140] MARTON, J. P. ; JORDAN, B. D.: Optical properties of aggregated metal systems: Interband transitions. In: *Physical Review B* 15 (1977), S. 1719 [→ Seiten 16]
- [141] LIU, M. ; LEE, T. ; GRAY, S. K. ; GUYOT-SIONNEST, P. ; PELTON, M.: Excitation of Dark Plasmons in Metal Nanoparticles by a Localized Emitter. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), S. 107401 [→ Seiten 23]
- [142] YANG, S. ; KOBORI, H. ; HE, C. ; LIN, M. ; CHEN, H. ; LI, C. ; KANEHARA, M. ; TERANISHI, T. ; GWO, S.: Plasmon Hybridization in Individual Gold Nanocrystal Dimers: Direct Observation of Bright and Dark Modes. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 632–637 [→ Seiten 16]

- [143] HAO, F. ; SONNEFRAUD, Y. ; DORPE, P. V. ; MAIER, S. A. ; HALAS, N. J. ; NORDLANDER, P.: Symmetry Breaking in Plasmonic Nanocavities: Subradiant LSPR Sensing and a Tunable Fano Resonance. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 3983–3988 [→ Seiten 16]
- [144] QUINTEN, M. ; KREIBIG, U. ; SCHOENAUER, D. ; GENZEL, L.: Optical absorption spectra of pairs of small metal particles. In: *Surface Science* 156 (1985), S. 741–750. – ISSN 0039–6028 [→ Seiten 16]
- [145] GLUODENIS, M. ; FOSS, C. A.: The Effect of Mutual Orientation on the Spectra of Metal Nanoparticle Rod-Rod and Rod-Sphere Pairs. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 9484–9489 [→ Seiten 17]
- [146] JAIN, P. K. ; HUANG, W. ; EL-SAYED, M. A.: On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 2080–2088 [→ Seiten 17, 20, 112 und 118]
- [147] REINHARD, B. M. ; SIU, Merek ; AGARWAL, Harish ; ALIVISATOS, A. P. ; LI-PHARDT, Jan: Calibration of Dynamic Molecular Rulers Based on Plasmon Coupling between Gold Nanoparticles. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 2246–2252 [→ Seiten 17 und 20]
- [148] ABAJO, F. J. G.: Nonlocal Effects in the Plasmons of Strongly Interacting Nanoparticles, Dimers, and Waveguides. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 17983–17987 [→ Seiten 17]
- [149] GUNNARSSON, L. ; RINDZEVICIUS, T. ; J.PRIKULIS ; KASEMO, B. ; KAELL, M. ; ZOU, S. ; SCHATZ, G. C.: Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle Interactions. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 1079–1087 [→ Seite ]
- [150] B.LASSITER, J. ; AIZPURUA, J. ; HERNANDEZ, L. I. ; BRANDL, D. W. ; ROMERO, I. ; LAL, S. ; HAFNER, J. H. ; NORDLANDER, P. ; HALAS, N. J.: Close Encounters between Two Nanoshells. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 1212–1218 [→ Seiten 17]
- [151] MOSKOVITS, M.: Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 36 (2005), S. 485–496. – ISSN 0377–0486 [→ Seiten 18, 35, 36 und 86]
- [152] ZULOAGA, J. ; PRODAN, E. ; NORDLANDER, P.: Quantum Description of the Plasmon Resonances of a Nanoparticle Dimer. In: *Nano Letters* 9 (2009), S. 887–891 [→ Seiten 20]
- [153] LIU, M. ; GUYOT-SIONNEST, P. ; LEE, T. ; GRAY, S. K.: Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 235428 [→ Seiten 23 und 24]
- [154] GERSTEN, J. ; NITZAN, A.: Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. In: *The Journal of Chemical Physics* 73 (1980), S. 3023. – ISSN 00219606 [→ Seiten 24]
- [155] ANDERSON, M. S.: Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 3130. – ISSN 00036951 [→ Seiten 24]

- [156] PETTINGER, B. ; REN, B. ; PICARDI, G. ; SCHUSTER, R. ; ERTL, G.: Nanoscale Probing of Adsorbed Species by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 92 (2004), S. 096101 [→ Seite ]
- [157] HARTSCHUH, A.: Tip-enhanced optical spectroscopy. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362 (2004), S. 807–819 [→ Seiten 24]
- [158] FROMM, D. P. ; SUNDARAMURTHY, A. ; SCHUCK, P. J. ; KINO, G. ; MOERNER, W. E.: Gap-Dependent Optical Coupling of Single Bowtie Nanoantennas Resonant in the Visible. In: *Nano Letters* 4 (2004), S. 957–961 [→ Seiten 24 und 95]
- [159] SANCHEZ, E. J. ; NOVOTNY, L. ; XIE, X. S.: Near-Field Fluorescence Microscopy Based on Two-Photon Excitation with Metal Tips. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 4014 [→ Seiten 24]
- [160] ASANO, S. ; YAMAMOTO, G.: Light scattering by a spheroidal particle. In: *Applied Optics* 14 (1975), S. 29–49. – ISSN 0003–6935. – PMID: 20134829 [→ Seiten 28]
- [161] KERKER, M. ; WANG, D.-S. ; GILES, C. L.: Electromagnetic scattering by magnetic spheres. In: *Journal of the Optical Society of America* 73 (1983), S. 765–767 [→ Seite ]
- [162] WU, Z. S. ; WANG, Y. P.: Electromagnetic scattering for multilayered sphere: Recursive algorithms. In: *Radio Science* 26 (1991), S. PP. 1393–1401 [→ Seite ]
- [163] XU, Y.: Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: far field. In: *Applied Optics* 36 (1997), S. 9496–9508 [→ Seite ]
- [164] XU, Y. ; WANG, Ru T.: Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: Theoretical and experimental study of the amplitude scattering matrix. In: *Physical Review E* 58 (1998), S. 3931 [→ Seiten 28]
- [165] OZBAY, E.: Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. In: *Science* 311 (2006), S. 189–193 [→ Seiten 28 und 29]
- [166] SMAJIC, J. ; HAFNER, C. ; RAGUIN, L. ; TAVZARASHVILI, K. ; MISHRIKEY, M.: Comparison of Numerical Methods for the Analysis of Plasmonic Structures. In: *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 6 (2009), S. 763–774. – ISSN 15461955 [→ Seiten 28 und 29]
- [167] PURCELL, E. M. ; PENNYPACKER, C. R.: Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains. In: *The Astrophysical Journal* 186 (1973), S. 705. – ISSN 0004–637X [→ Seiten 28 und 29]
- [168] DRAINE, B. T. ; FLATAU, P. J.: Discrete-dipole approximation for scattering calculations. In: *Journal of the Optical Society of America A* 11 (1994), S. 1491–1499 [→ Seite ]
- [169] COLLINGE, M. J. ; DRAINE, B. T.: Discrete-dipole approximation with polarizabilities that account for both finite wavelength and target geometry. In: *Journal of the Optical Society of America A* 21 (2004), S. 2023–2028 [→ Seite ]
- [170] JAIN, P. K. ; LEE, K. S. ; EL-SAYED, I. H. ; EL-SAYED, M. A.: Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 7238–7248

- [→ Seiten 28, 29, 74, 112 und 118]
- [171] BALLISTI ; HAFNER, Ch.: The multiple multipole method in electro- and magnetostatic problems. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 19 (1983), S. 2367–2370 [→ Seiten 28 und 29]
- [172] HAFNER, Ch.: Die MMP-Methode. In: *Archiv f $\tilde{A}$  $\frac{1}{4}$ r Elektrotechnik* 69 (1986), S. 321–325. – ISSN 0003–9039 [→ Seite ]
- [173] LUDWIG, A. C.: The generalized multipole technique. In: *Computer Physics Communications* 68 (1991), S. 306–314. – ISSN 0010–4655 [→ Seiten 28 und 29]
- [174] YEE, K.: Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media. In: *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 14 (1966), S. 302 – 307 [→ Seiten 28 und 29]
- [175] CHALLENGER, W. ; SENDUR, I. ; PENG, C.: Scattered field formulation of finite difference time domain for a focused light beam in dense media with lossy materials. In: *Optics Express* 11 (2003), S. 3160–3170 [→ Seite ]
- [176] OUBRE, C. ; NORDLANDER, P.: Optical Properties of Metalodielectric Nanostructures Calculated Using the Finite Difference Time Domain Method. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), S. 17740–17747 [→ Seite ]
- [177] MCMAHON, J. M. ; HENRY, A. ; WUSTHOLZ, K. L. ; NATAN, M. J. ; FREEMAN, R. G. ; DUYN, R. P. ; SCHATZ, G. C.: Gold nanoparticle dimer plasmonics: finite element method calculations of the electromagnetic enhancement to surface-enhanced Raman spectroscopy. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394 (2009), S. 1819–1825. – ISSN 1618–2642 [→ Seiten 29]
- [178] YANG, Z. ; LI, Q. ; RUAN, F. ; LI, Z. ; REN, B. ; XU, H. ; Z.TIAN: FDTD for plasmonics: Applications in enhanced Raman spectroscopy. In: *Chinese Science Bulletin* 55 (2010), S. 2635–2642. – ISSN 1001–6538 [→ Seiten 28]
- [179] WATERMAN, P. C.: Symmetry, Unitarity, and Geometry in Electromagnetic Scattering. In: *Physical Review D* 3 (1971), S. 825 [→ Seiten 28 und 29]
- [180] WATERMAN, P. C.: Matrix methods in potential theory and electromagnetic scattering. In: *Journal of Applied Physics* 50 (1979), S. 4550. – ISSN 00218979 [→ Seite ]
- [181] MISHCHENKO, M. I. ; TRAVIS, L. D. ; MACKOWSKI, D. W.: T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 55 (1996), S. 535–575. – ISSN 0022–4073 [→ Seiten 28 und 29]
- [182] GIRARD, C. ; DEREUX, A.: Near-field optics theories. In: *Reports on Progress in Physics* 59 (1996), S. 657 [→ Seiten 29]
- [183] BRUCHEZ, M. ; MORONNE, M. ; GIN, P. ; WEISS, S. ; ALIVISATOS, A. P.: Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. In: *Science* 281 (1998), S. 2013 –2016 [→ Seiten 30]
- [184] MICHALET, X. ; PINAUD, F. F. ; BENTOLILA, L. A. ; TSAY, J. M. ; DOOSE, S. ; LI, J. J. ; SUNDARESAN, G. ; WU, A. M. ; GAMBHIR, S. S. ; WEISS, S.: Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. In: *Science* 307 (2005), S. 538 –544 [→ Seite ]

- [185] SHANER, N. C. ; STEINBACH, P. A. ; TSIEN, R. Y.: A guide to choosing fluorescent proteins. In: *Nat Meth* 2 (2005), S. 905–909. – ISSN 1548–7091 [→ Seite ]
- [186] WAGGONER, A.: Fluorescent labels for proteomics and genomics. In: *Current Opinion in Chemical Biology* 10 (2006), S. 62–66. – ISSN 1367–5931 [→ Seite ]
- [187] GIEPMANS, B. N. G. ; ADAMS, Stephen R. ; ELLISMAN, M. H. ; TSIEN, R. Y.: The Fluorescent Toolbox for Assessing Protein Location and Function. In: *Science* 312 (2006), S. 217–224 [→ Seite ]
- [188] RESCH-GENGER, U. ; GRABOLLE, M. ; CAVALIERE-JARICOT, S. ; NITSCHKE, R. ; NANN, T.: Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. In: *Nat Meth* 5 (2008), S. 763–775. – ISSN 1548–7091 [→ Seiten 30]
- [189] GORDON, M. P. ; HA, T. ; SELVIN, P. R.: Single-molecule high-resolution imaging with photobleaching. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101 (2004), S. 6462–6465 [→ Seiten 30]
- [190] HOOGENBOOM, J. P. ; DIJK, E. M. H. P. ; HERNANDO, J. ; HULST, N. F. ; GARCIA-PARAJO, M. F.: Power-Law-Distributed Dark States are the Main Pathway for Photobleaching of Single Organic Molecules. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 097401 [→ Seite ]
- [191] WIDENGREN, J. ; CHMYROV, A. ; EGGELING, C. ; LÖFDAHL, P. ; SEIDEL, C. A. M.: Strategies to Improve Photostabilities in Ultrasensitive Fluorescence Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), S. 429–440 [→ Seite ]
- [192] VOGELANG, J. ; KASPER, R. ; STEINHAEUER, C. ; PERSON, B. ; HEILEMANN, M. ; SAUER, M. ; TINNEFELD, P.: A Reducing and Oxidizing System Minimizes Photobleaching and Blinking of Fluorescent Dyes. In: *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008), S. 5465–5469. – ISSN 14337851 [→ Seiten 30]
- [193] LIDKE, K. ; RIEGER, B. ; JOVIN, T. ; HEINTZMANN, R.: Superresolution by localization of quantum dots using blinking statistics. In: *Optics Express* 13 (2005), S. 7052–7062 [→ Seiten 30]
- [194] RAMAN, C. V. ; KRISHNAN, K. S.: A new type of secondary radiation. In: *Nature* 121 (1928), S. 501 [→ Seiten 30]
- [195] RAMAN, C. V.: A new radiation. In: *Ind. J. Phys.* 2 (1928), S. 387 [→ Seiten 30]
- [196] SMEKAL, A.: Zur Quantentheorie der Dispersion. In: *Naturwissenschaften* 11 (1923), S. 873 [→ Seite ]
- [197] LANDSBERG, G. ; MANDELSTAM, L.: Eine neue Erscheinung bei der Lichtstreuung in Krystallen. In: *Naturwissenschaften* 16 (1928), S. 557 [→ Seiten 30]
- [198] SHAFER-PELTIER, Karen E. ; HAYNES, Christy L. ; GLUCKSBERG, Matthew R. ; DUYNE, R. P. V.: Toward a Glucose Biosensor Based on Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), S. 588–593 [→ Seiten 31]
- [199] STUART, D. A. ; YUEN, J. M. ; SHAH, N. ; LYANDRES, O. ; YONZON, C. R. ; GLUCKSBERG, M. R. ; WALSH, J. T. ; DUYNE, R. P. V.: In Vivo Glucose Measurement by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In: *Analytical Chemistry* 78 (2006), S. 7211–7215 [→ Seiten 31]

- [200] ENG, L. H. ; SCHLEGEL, V. ; WANG, D. ; NEUJAHN, H. Y. ; STANKOVICH, M. T. ; COTTON, T.: Resonance Raman Scattering and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Studies of Oxido-Reduction of Cytochrome c3. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 3055–3059 [→ Seiten 31 und 86]
- [201] LECOMTE, Sophie ; WACKERBARTH, Hainer ; SOULIMANE, Tewfik ; BUSE, Gerhard ; HILDEBRANDT, P.: Time-Resolved Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy for Studying Electron-Transfer Dynamics of Heme Proteins. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), S. 7381–7382 [→ Seite ]
- [202] ETCHEGOIN, P. ; LIEM, H. ; MAHER, R. C. ; COHEN, L. F. ; BROWN, R. J. C. ; MILTON, M. J. T. ; GALLOP, J. C.: Observation of dynamic oxygen release in hemoglobin using surface enhanced Raman scattering. In: *Chemical Physics Letters* 367 (2003), S. 223–229. – ISSN 0009–2614 [→ Seiten 31]
- [203] BELL, S. E. J. ; SIRIMUTHU, N. M. S.: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Sub-Micromolar Detection of DNA/RNA Mononucleotides. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 15580–15581 [→ Seiten 31]
- [204] DOUGAN, J. A. ; MACRAE, Douglas ; GRAHAM, Duncan ; FAULDS, Karen: DNA detection using enzymatic signal production and SERS. In: *Chemical Communications* (2011). – ISSN 1359–7345 [→ Seiten 31]
- [205] ACKERMANN, K. R. ; HENKEL, T. ; POPP, J.: Quantitative Online Detection of Low-Concentrated Drugs via a SERS Microfluidic System. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), S. 2665–2670. – ISSN 14394235 [→ Seiten 31]
- [206] WANG, Y. ; LI, Y. ; J.WU ; ZHANG, Z. ; AN, D.: Surface-enhanced Raman spectra of some anti-tubercle bacillus drugs. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56 (2000), S. 2637–2644. – ISSN 1386–1425 [→ Seiten 31]
- [207] CHEN, Kui ; LEONA, Marco ; VO-DINH, Kim-Chi ; YAN, Fei ; WABUYELE, Musundi B. ; VO-DINH, Tuan: Application of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for the identification of anthraquinone dyes used in works of art. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006), S. 520–527. – ISSN 0377–0486 [→ Seiten 31]
- [208] LEONA, Marco ; STENGER, Jens ; FERLONI, Elena: Application of surface-enhanced Raman scattering techniques to the ultrasensitive identification of natural dyes in works of art. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006), S. 981–992. – ISSN 0377–0486 [→ Seiten 31]
- [209] KEREN, S. ; ZAVALATA, C. ; CHENG, Z. ; ZERDA, A. de l. ; GHEYSSENS, O. ; GAMBHIR, S. S.: Noninvasive molecular imaging of small living subjects using Raman spectroscopy. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105 (2008), S. 5844–5849 [→ Seiten 31]
- [210] FAULDS, Karen ; BARBAGALLO, Romina P. ; KEER, Jacquie T. ; SMITH, W. E. ; GRAHAM, Duncan: SERRS as a more sensitive technique for the detection of labelled oligonucleotides compared to fluorescence. In: *The Analyst* 129 (2004), S. 567. – ISSN 0003–2654 [→ Seiten 31]

- [211] RU, E. C. L. ; ETCHEGOIN, Pablo G.: *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*. Elsevier, 2008. – ISBN 9780444527790 [→ Seiten 31, 32 und 33]
- [212] KATO, Y. ; TAKUMA, H.: Absolute Measurement of Raman-Scattering Cross Sections of Liquids. In: *Journal of the Optical Society of America* 61 (1971), S. 347–350 [→ Seiten 33]
- [213] RU, E. C. L. ; ETCHEGOIN, P. G. ; GRAND, J. ; FÉLIDJ, N. ; AUBARD, J. ; LÉVI, G.: Mechanisms of Spectral Profile Modification in Surface-Enhanced Fluorescence. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), S. 16076–16079 [→ Seiten 35]
- [214] JENSEN, Lasse ; SCHATZ, George C.: Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated Using Time-Dependent Density Functional Theory. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), S. 5973–5977 [→ Seiten 36]
- [215] MORTON, Seth M. ; JENSEN, Lasse: Understanding the Molecule-Surface Chemical Coupling in SERS. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), S. 4090–4098 [→ Seiten 36]
- [216] SÖNNICHSEN, C. ; GEIER, S. ; HECKER, N.E. ; PLESSEN, G.von ; FELDMANN, J. ; DITLBACHER, H. ; LAMPRECHT, B. ; KRENN, J.R. ; AUSSENEGER, F.R. ; CHAN, V.Z.-H. ; SPATZ, J.P. ; MOELLER, M.: Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000.), S. 29492951 [→ Seiten 37]
- [217] TATON, T.A. ; LU, G. ; MIRKIN, C.A.: Two-Color Labelling of Oligonucleotide Arrays via Size-Selective Scattering of Nanoparticle Probes. In: *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001), S. 51645165 [→ Seiten 37]
- [218] SCHULTZ, S. ; SMITH, D.R. ; MOCK, J.J. ; SCHULTZ, D.A.: Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97 (2000.), S. 9961001 [→ Seiten 37]
- [219] YGUERABIDE, J. ; YGUERABIDE., E. E.: Light-Scattering Submicroscopic Particles as Highly Fluorescent Analogs and Their Use as Tracer Labels in Clinical and Biological Applications. In: *Analytical Biochemistry* 262 (1998), S. 157176 [→ Seite ]
- [220] DULKEITH, E. ; NIEDEREICHHOLZ, T. ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J. ; PLESSEN, G. von ; GITTINS, D. I. ; MAYYA, K. S. ; CARUSO, F.: Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles. In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 205424 [→ Seiten 37]
- [221] SÖNNICHSEN, C.: *Plasmons in metal nanostructures*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Diss., 2001 [→ Seiten 40]
- [222] GHENUCHE, Petru ; CHERUKULAPPURATH, Sudhir ; TAMINIAU, Tim H. ; HULST, Niek F. ; QUIDANT, Romain: Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), S. 116805 [→ Seiten 43]
- [223] BAKKER, R. M. ; BOLTASSEVA, A. ; LIU, Z. ; PEDERSEN, R. H. ; GRESILLON, S. ; KILDISHEV, A. V. ; DRACHEV, V. P. ; SHALAEV, V. M.: Near-field exci-

- tation of nanoantenna resonance. In: *Optics Express* 15 (2007), S. 13682–13688 [→ Seiten 43]
- [224] RANG, M. ; JONES, A. C. ; ZHOU, F. ; LI, Z. ; WILEY, B. J. ; XIA, Y. ; RASCHKE, M. B.: Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 3357–3363 [→ Seiten 43]
- [225] SANDTKE, M. ; KUIPERS, L.: Slow guided surface plasmons at telecom frequencies. In: *Nat Photon* 1 (2007), S. 573–576. – ISSN 1749–4885 [→ Seiten 43]
- [226] GARCIA-ETXARRI, A. ; ROMERO, I. ; ABAJO, F. J. G. ; HILLENBRAND, R. ; AIZPURUA, J.: Influence of the tip in near-field imaging of nanoparticle plasmonic modes: Weak and strong coupling regimes. In: *Physical Review B* 79 (2009), S. 125439 [→ Seiten 43]
- [227] CINCHETTI, M. ; GLOSKOVSKII, A. ; NEPJIKO, S. A. ; SCHOENHENSE, G. ; ROCHHOLZ, H. ; KREITER, M.: Photoemission Electron Microscopy as a Tool for the Investigation of Optical Near Fields. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 047601 [→ Seiten 43, 45, 66 und 69]
- [228] DOUILLARD, L. ; CHARRA, F. ; FIORINI, C. ; ADAM, P. M. ; BACHELOT, R. ; KOSTCHEEV, S. ; LERONDEL, G. ; CHAPELLE, M. L. I. ; ROYER, P.: Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 083518. – ISSN 00218979 [→ Seiten 43, 44, 45, 66 und 69]
- [229] DOUILLARD, L. ; CHARRA, F. ; KORCZAK, Z. ; BACHELOT, R. ; S.KOSTCHEEV ; LERONDEL, G. ; ADAM, P.-M. ; ROYER, P.: Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 935–940 [→ Seite ]
- [230] KUBO, Atsushi ; ONDA, Ken ; PETEK, Hrvoje ; SUN, Zhijun ; JUNG, Yun S. ; KIM, Hong K.: Femtosecond Imaging of Surface Plasmon Dynamics in a Nanostructured Silver Film. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 1123–1127 [→ Seiten 43]
- [231] MUNZINGER, M ; WIEMANN, C ; ROHMER, M ; GUO, L ; AESCHLIMANN, M ; BAUER, M: The lateral photoemission distribution from a defined cluster/substrate system as probed by photoemission electron microscopy. In: *New Journal of Physics* 7 (2005), S. 68–68. – ISSN 1367–2630 [→ Seiten 45]
- [232] LEHMANN, J. ; MERSCHDORF, M. ; PFEIFFER, W. ; THON, A. ; VOLL, S. ; GERBER, G.: Surface Plasmon Dynamics in Silver Nanoparticles Studied by Femtosecond Time-Resolved Photoemission. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), S. 2921 [→ Seiten 45]
- [233] MONCHICOURT P, H S. Raynaud M. M. Raynaud M. ; KUPERSZTYCH, J: Resonant electron emission of silver spheroids induced by laser surface plasmon excitation. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), S. 5765 [→ Seiten 45]
- [234] HANSEN, LT ; KUHLE, A ; SORENSEN, AH ; BOHR, J ; LINDELOF, PE: A technique for positioning nanoparticles using an atomic force microscope. In: *Nanotechnology* 9 (1998), S. 337–342. – ISSN 0957–4484 [→ Seiten 46 und 98]
- [235] JUNNO, T. ; DEPPERT, K. ; MONTELIUS, L. ; SAMUELSON, L.: Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope. In: *Applied Physics*

- Letters* 66 (1995), S. 3627. – ISSN 00036951 [→ Seite ]
- [236] RUBIO-SIERRA, FJ ; HECKL, WM ; STARK, RW: Nanomanipulation by atomic force microscopy. In: *Advanced Engineering Materials* 7 (2005), S. 193–196. – ISSN 1438–1656 [→ Seiten 100]
- [237] SCHAEFER, D. M. ; REIFENBERGER, R. ; PATIL, A. ; ANDRES, R. P.: Fabrication of two-dimensional arrays of nanometer-size clusters with the atomic force microscope. In: *Applied Physics Letters* 66 (1995), S. 1012. – ISSN 00036951 [→ Seiten 46 und 98]
- [238] TABOR, Christopher ; MURALI, Raghunath ; MAHMOUD, Mahmoud ; EL-SAYED, M. A.: On the Use of Plasmonic Nanoparticle Pairs As a Plasmon Ruler: The Dependence of the Near-Field Dipole Plasmon Coupling on Nanoparticle Size and Shape. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009), S. 1946–1953 [→ Seiten 46 und 117]
- [239] FUNSTON, A. M. ; NOVO, C.a ; DAVIS, T. J. ; MULVANEY, P.I: Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries. In: *Nano Letters* 9 (2009), S. 1651–1658 [→ Seiten 46, 112 und 118]
- [240] JAIN, P. K. ; EUSTIS, S. ; EL-SAYED, M. A.: Plasmon Coupling in Nanorod Assemblies: Optical Absorption, Discrete Dipole Approximation Simulation, and Exciton-Coupling Model. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 18243–18253 [→ Seite ]
- [241] SHAO, Lei ; WOO, Kat C. ; CHEN, Huanjun ; JIN, Zhao ; WANG, Jianfang ; LIN, Hai-Qing: Angle- and Energy-Resolved Plasmon Coupling in Gold Nanorod Dimers. In: *ACS Nano* 4 (2010), S. 3053–3062 [→ Seite ]
- [242] SLAUGHTER, Liane S. ; WU, Yanpeng ; WILLINGHAM, Britain A. ; NORDLANDER, P. ; LINK, Stephan: Effects of Symmetry Breaking and Conductive Contact on the Plasmon Coupling in Gold Nanorod Dimers. In: *ACS Nano* 4 (2010), S. 4657–4666 [→ Seite ]
- [243] TABOR, Christopher ; HAUTE, Desiree V. ; EL-SAYED, M. A.: Effect of Orientation on Plasmonic Coupling between Gold Nanorods. In: *ACS Nano* 3 (2009), S. 3670–3678 [→ Seiten 46 und 108]
- [244] BINNIG, G. ; QUATEAND, C. F. ; GERBER, C.: Atomic force microscope. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), S. 30–933 [→ Seiten 46]
- [245] ESUMI, Kunio ; MATSUHISA, Keiichi ; TORIGOE, Kanjiro: Preparation of Rodlike Gold Particles by UV Irradiation Using Cationic Micelles as a Template. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 3285–3287 [→ Seiten 50]
- [246] ZHOU, Y. ; WANG, C. Y. ; ZHU, Y. R. ; CHEN, Z. Y.: A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature. In: *Chemistry of Materials* 11 (1999), S. 2310–2312 [→ Seiten 50]
- [247] ZANDE, Bianca M. I. d. ; BOEHMER, Marcel R. ; FOKKINK, Lambertus G. J. ; SCHOENENBERGER, C.: Colloidal Dispersions of Gold Rods: Synthesis and Optical Properties. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 451–458 [→ Seiten 50]
- [248] WIRTZ, M. ; M., C.R.: Template-Fabricated Gold Nanowires and Nanotubes. In: *Advanced Materials* 15 (2003), S. 455–458. – ISSN 09359648 [→ Seiten 50]

- [249] YENER, Doruk O. ; SINDEL, J. ; RANDALL, Clive A. ; ADAIR, James H.: Synthesis of Nanosized Silver Platelets in Octylamine-Water Bilayer Systems. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 8692–8699 [→ Seiten 50]
- [250] ZHANG, J. ; LIU, H. ; WANG, Z. ; MING, N.: Shape-Selective Synthesis of Gold Nanoparticles with Controlled Sizes, Shapes, and Plasmon Resonances. In: *Advanced Functional Materials* 17 (2007), S. 3295–3303. – ISSN 1616301X [→ Seiten 50]
- [251] JANA, N.R. ; GEARHEART, L. ; MURPHY, C. J.: Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 4065–4067 [→ Seiten 50 und 51]
- [252] WIESNER, J. ; WOKAUN, A.: Anisometric gold colloids. Preparation, characterization, and optical properties. In: *Chemical Physics Letters* 157 (1989), S. 569–575. – ISSN 0009–2614 [→ Seiten 50]
- [253] OVERBEEK, J.Th.G.: Monodisperse colloidal systems, fascinating and useful. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 15 (1982), S. 251–277. – ISSN 0001–8686 [→ Seite ]
- [254] BROWN, K. R. ; WALTER, D. G. ; NATAN, M. J.: Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape. In: *Chemistry of Materials* 12 (2000), S. 306–313 [→ Seiten 50]
- [255] MURPHY, C. J. ; SAU, Tapan K. ; GOLE, A. M. ; ORENDORFF, C. J. ; GAO, J. ; GOU, L. ; HUNYADI, S. E. ; LI, T.: Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 13857–13870 [→ Seiten 50]
- [256] GRZELCZAK, M. ; PEREZ-JUSTE, J. ; MULVANEY, P. ; LIZ-MARZAN, L. M.: Shape control in gold nanoparticle synthesis. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), S. 1783. – ISSN 0306–0012 [→ Seiten 51 und 53]
- [257] NEHL, C. L. ; HAFNER, J. H.: Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles. In: *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008), S. 2415. – ISSN 0959–9428 [→ Seite ]
- [258] SAU, Tapan K. ; ROGACH, Andrey L.: Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. In: *Advanced Materials* 22 (2010), S. 1781–1804. – ISSN 09359648 [→ Seiten 50]
- [259] LIU, M. ; GUYOT-SIONNEST, P.: Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 22192–22200 [→ Seiten 51 und 52]
- [260] GOLE, A. ; MURPHY, C. J.: Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. In: *Chemistry of Materials* 16 (2004), S. 3633–3640 [→ Seiten 94]
- [261] YU, Kefeng ; KELLY, K. L. ; SAKAI, Nobuyuki ; TATSUMA, Tetsu: Morphologies and Surface Plasmon Resonance Properties of Monodisperse Bumpy Gold Nanoparticles. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 5849–5854 [→ Seite ]
- [262] XIA, Younan ; XIONG, Yujie ; LIM, Byungkwon ; SKRABALAK, S.E.: Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? In: *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2008), S. 60–103. –

- ISSN 14337851 [→ Seiten 51]
- [263] JANA, N. R. ; GEARHEART, L. ; MURPHY, C. J.: Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. In: *Advanced Materials* 13 (2001), S. 1389–1393. – ISSN 0935–9648 [→ Seiten 51]
- [264] CHEN, H. M. ; LIU, R. ; TSAI, D. P.: A Versatile Route to the Controlled Synthesis of Gold Nanostructures. In: *Crystal Growth & Design* 9 (2009), S. 2079–2087 [→ Seiten 51, 52 und 53]
- [265] SAU, Tapan K. ; MURPHY, C. J.: Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 8648–8649 [→ Seiten 52]
- [266] CHEN, H. M. ; LIU, R. ; ASAKURA, K. ; JANG, L.-Y. ; J.LEE: Controlling Length of Gold Nanowires with Large-Scale: X-ray Absorption Spectroscopy Approaches to the Growth Process. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), S. 18550–18557 [→ Seiten 52 und 53]
- [267] AHMED, W. ; KOUIJ, E. S. ; SILFHOUT, A. van ; POELSEMA, B.: Controlling the morphology of multi-branched gold nanoparticles. In: *Nanotechnology* 21 (2010), S. 125605. – ISSN 0957–4484 [→ Seiten 54]
- [268] DAY, Hugo A. ; BARTCZAK, Dorota ; FAIRBAIRN, Natasha ; MCGUIRE, Eva ; ARDAKANI, Mahmoud ; PORTER, Alexandra E. ; KANARAS, Antonios G.: Controlling the three-dimensional morphology of nanocrystals. In: *CrystEngComm* 12 (2010), S. 4312–4316. – ISSN 1466–8033 [→ Seiten 52, 53 und 54]
- [269] NIKOBAKHT, Babak ; EL-SAYED, M. A.: Evidence for Bilayer Assembly of Cationic Surfactants on the Surface of Gold Nanorods. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 6368–6374 [→ Seiten 55 und 56]
- [270] NIKOBAKHT, Babak ; WANG, Jianping ; EL-SAYED, M. A.: Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on gold nanorods: off-surface plasmon resonance condition. In: *Chemical Physics Letters* 366 (2002), S. 17–23. – ISSN 0009–2614 [→ Seiten 55 und 86]
- [271] ORENDORFF, Christopher J. ; GOLE, A. ; SAU, Tapan K. ; MURPHY, C. J.: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Self-Assembled Monolayers: Sandwich Architecture and Nanoparticle Shape Dependence. In: *Analytical Chemistry* 77 (2005), S. 3261–3266 [→ Seiten 55, 56, 57, 80 und 94]
- [272] CREAGER, Stephen E. ; STEIGER, Christine M.: Conformational Rigidity in a Self-Assembled Monolayer of 4-Mercaptobenzoic Acid on Gold. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 1852–1854 [→ Seite ]
- [273] GOLE, A. ; ORENDORFF, C. J. ; MURPHY, C. J.: Immobilization of Gold Nanorods onto Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers via Electrostatic Interactions. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 7117–7122 [→ Seiten 57]
- [274] WEISSLEDER, Ralph: A clearer vision for in vivo imaging. In: *Nat Biotech* 19 (2001), S. 316–317. – ISSN 1087–0156 [→ Seiten 59]
- [275] FECHER, Gerhard H. ; SCHMIDT, Oliver ; HWU, Yeukuang ; SCHÖNHENSE, Gerd: Multiphoton photoemission electron microscopy using femtosecond laser radiati-

- on. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 126 (2002), S. 77–87. – ISSN 0368–2048 [→ Seiten 66]
- [276] GIRARDEAU-MONTAUT, J. P. ; GIRARDEAU-MONTAUT, C. ; MOUSTAIZIS, S. D. ; FOTAKIS, C.: Dependence of femtosecond single-photon photoemission from gold on laser beam incidence and polarization. In: *Applied Physics Letters* 63 (1993), S. 699. – ISSN 00036951 [→ Seiten 66]
- [277] HUANG, C. ; BOUHELIER, A. ; BERTHELOT, J. ; FRANCS, G. C. ; FINOT, E. ; WEEBER, J.-C. ; DEREUX, A. ; KOSTCHEEV, S. ; BAUDRION, A.-L. ; PLAIN, J. ; BACHELOT, R. ; ROYER, P. ; WIEDERRECHT, G. P.: External control of the scattering properties of a single optical nanoantenna. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), S. 143116. – ISSN 00036951 [→ Seiten 73]
- [278] MUELLER, J. ; SOENNICHSEN, C. ; POSCHINGER, H. von ; PLESSEN, G. von ; KLAR, T. A. ; FELDMANN, J.: Electrically controlled light scattering with single metal nanoparticles. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), S. 171. – ISSN 00036951 [→ Seite ]
- [279] ZHANG, Jiayi ; ATAY, Tolga ; NURMIKKO, Arto V.: Optical Detection of Brain Cell Activity Using Plasmonic Gold Nanoparticles. In: *Nano Letters* 9 (2009), S. 519–524 [→ Seiten 73 und 74]
- [280] MESSINGER, Barbara J. ; RABEN, K. U. ; CHANG, R. K. ; BARBER, P. W.: Local fields at the surface of noble-metal microspheres. In: *Physical Review B* 24 (1981), S. 649 [→ Seiten 74 und 75]
- [281] HE, Guang S. ; ZHU, Jing ; YONG, Ken-Tye ; BAEV, A. ; CAI, Hong-Xing ; HU, Rui ; CUI, Yiping ; ZHANG, Xi-He ; PRASAD, P. N.: Scattering and Absorption Cross-Section Spectral Measurements of Gold Nanorods in Water. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 2853–2860 [→ Seiten 74]
- [282] ZULOAGA, J. ; NORDLANDER, P.: On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems. In: *Nano Letters* 11 (2011), S. 1280–1283 [→ Seiten 74]
- [283] ROSS, Benjamin M. ; LEE, Luke P.: Comparison of near- and far-field measures for plasmon resonance of metallic nanoparticles. In: *Optics Letters* 34 (2009), S. 896–898 [→ Seiten 74 und 75]
- [284] BOCA, S. ; RUGINA, D. ; PINTEA, A. ; BARBU-TUDORAN, L. ; ASTILEAN, S.: Flower-shaped gold nanoparticles: synthesis, characterization and their application as SERS-active tags inside living cells. In: *Nanotechnology* 22 (2011), S. 055702. – ISSN 0957–4484 [→ Seiten 79]
- [285] GOLE, A. ; SAINKAR, S. R. ; SASTRY, M.: Electrostatically Controlled Organization of Carboxylic Acid Derivatized Colloidal Silver Particles on Amine-Terminated Self-Assembled Monolayers. In: *Chemistry of Materials* 12 (2000), S. 1234–1239 [→ Seiten 80]
- [286] HABISREUTINGER, Severin: *Plasmonische Eigenschaften von Gold-Nanosternen nach kontinuierlicher Laserbestrahlung*, Ludwig-Maximilians-Universitaet Muenchen, Fakultae fuer Physik, Diplomarbeit, 2009 [→ Seiten 82 und 93]

- [287] MICHOTA, A. ; BUKOWSKA, J.: Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold substrates. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 34 (2003), S. 21–25. – ISSN 0377–0486 [→ Seiten 83]
- [288] SUH, J. S. ; MOSKOVITS, M.: Surface-enhanced Raman spectroscopy of amino acids and nucleotide bases adsorbed on silver. In: *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986), S. 4711–4718 [→ Seiten 86]
- [289] FROMM, D. P. ; SUNDARAMURTHY, A. ; KINKHABWALA, A. ; SCHUCK, P. J. ; KINO, G. S. ; MOERNER, W. E.: Exploring the chemical enhancement for surface-enhanced Raman scattering with Au bowtie nanoantennas. In: *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006), S. 061101. – ISSN 00219606 [→ Seiten 86, 87, 88, 91 und 92]
- [290] KHOURY, J. M. E. ; ZHOU, X. ; QU, L. ; DAI, L. ; URBAS, A. ; LI, Q.: Organosoluble photoresponsive azo thiol monolayer-protected gold nanorods. In: *Chemical Communications* 16 (2009), S. 2109. – ISSN 1359–7345 [→ Seiten 87 und 94]
- [291] RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J. ; PEREZ-JUSTE, J. ; MULVANEY, P. ; LIZ-MARZAN, L. M.: Spatially-Directed Oxidation of Gold Nanoparticles by Au(III)-CTAB Complexes. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 14257–14261 [→ Seiten 87 und 94]
- [292] DIERINGER, Jon A. ; LETTAN, Robert B. ; SCHEIDT, Karl A. ; DUYN, R. P. V.: A Frequency Domain Existence Proof of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), S. 16249–16256 [→ Seiten 87]
- [293] JÄCKEL, F. ; KINKHABWALA, A.A. ; MOERNER, W.E.: Gold bowtie nanoantennas for surface-enhanced Raman scattering under controlled electrochemical potential. In: *Chemical Physics Letters* 446 (2007), S. 339–343. – ISSN 0009–2614 [→ Seiten 88 und 95]
- [294] GIANNINI, V. ; SANCHEZ-GIL, J. A.: Calculations of light scattering from isolated and interacting metallic nanowires of arbitrary cross section by means of Green's theorem surface integral equations in parametric form. In: *Journal of the Optical Society of America A* 24 (2007), S. 2822–2830 [→ Seiten 90]
- [295] LINK, S. ; BURDA, C. ; NIKOOBAKHT, B. ; EL-SAYED, M. A.: How long does it take to melt a gold nanorod?: A femtosecond pump-probe absorption spectroscopic study. In: *Chemical Physics Letters* 315 (1999), S. 12–18. – ISSN 0009–2614 [→ Seiten 92]
- [296] LINK, S. ; WANG, Z. L. ; EL-SAYED, M. A.: How Does a Gold Nanorod Melt. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), S. 7867–7870 [→ Seiten 92]
- [297] HARRIS, Nadine ; FORD, M. J. ; CORTIE, M. B.: Optimization of Plasmonic Heating by Gold Nanospheres and Nanoshells. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 10701–10707 [→ Seiten 92]
- [298] RICHARDSON, H. H. ; HICKMAN, Z. N. ; GOVOROV, A. O. ; THOMAS, A. C. ; ZHANG, W. ; KORDESCH, M. E.: Thermo-optical Properties of Gold Nanoparticles Embedded in Ice: Characterization of Heat Generation and Melting. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 783–788 [→ Seite ]

- [299] GOVOROV, A. O. ; R. SON, Hugh H.: Generating heat with metal nanoparticles. In: *Nano Today* 2 (2007), S. 30–38. – ISSN 1748–0132 [→ Seiten 92]
- [300] HRELESCU, C.: *Optothermisches DNA-Schmelzen in Gold-Nanopartikel-Aggregaten*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Diss., 2007 [→ Seiten 92]
- [301] URBAN, A.: *Optothermal Manipulation of Phospholipid Membranes with Gold Nanoparticles*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Diss., 2010 [→ Seiten 92]
- [302] BENSEBAA, F. ; ELLIS, T. H. ; BADIA, A. ; LENNOX, R. B.: Thermal Treatment of n-Alkanethiolate Monolayers on Gold, As Observed by Infrared Spectroscopy. In: *Langmuir* 14 (1998), S. 2361–2367 [→ Seiten 93]
- [303] BUFFAT, P. ; BOREL, J-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles. In: *Physical Review A* 13 (1976), S. 2287 [→ Seiten 93]
- [304] CASWELL, K. K. ; WILSON, James N. ; BUNZ, U. H. F. ; MURPHY, C. J.: Preferential End-to-End Assembly of Gold Nanorods by Biotin-Streptavidin Connectors. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), S. 13914–13915 [→ Seiten 94]
- [305] TONG, Lianming ; ZHU, Tao ; LIU, Zhongfan: Atomic force microscope manipulation of gold nanoparticles for controlled Raman enhancement. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008). – ISSN 0003–6951 [→ Seiten 98]
- [306] RAO, A ; GNECCO, E ; MARCHETTO, D ; MOUGIN, K ; SCHNENBERGER, M ; VALERI, S ; MEYER, E: The analytical relations between particles and probe trajectories in atomic force microscope nanomanipulation. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 115706. – ISSN 0957–4484 [→ Seite ]
- [307] KIM, S. ; SHAFIEI, F. ; RATCHFORD, D. ; LI, X.: Controlled AFM manipulation of small nanoparticles and assembly of hybrid nanostructures. In: *Nanotechnology* 22 (2011), S. 115301. – ISSN 0957–4484 [→ Seiten 98]
- [308] TRANVOUEZ, E. ; BOER-DUCHEMIN, E. ; COMTET, G. ; DUJARDIN, G.: Active drift compensation applied to nanorod manipulation with an atomic force microscope. In: *Review Of Scientific Instruments* 78 (2007). – ISSN 0034–6748 [→ Seiten 98]
- [309] TRANVOUEZ, E ; ORIEUX, A ; BOER-DUCHEMIN, E ; DEVILLERS, C H. ; HUC, V ; COMTET, G ; DUJARDIN, G: Manipulation of cadmium selenide nanorods with an atomic force microscope. In: *Nanotechnology* 20 (2009), S. 165304. – ISSN 0957–4484 [→ Seite ]
- [310] GNECCO, Enrico ; RAO, Akshata ; MOUGIN, Karine ; CHANDRASEKAR, Govindasamy ; MEYER, Ernst: Controlled manipulation of rigid nanorods by atomic force microscopy. In: *Nanotechnology* 21 (2010), S. 215702. – ISSN 0957–4484 [→ Seite ]
- [311] MORADI, M. ; FEREIDON, A. H. ; SADEGHZADEH, S.: Aspect ratio and dimension effects on nanorod manipulation by atomic force microscope. In: *Micro & Nano Letters* 5 (2010), S. 324–327. – ISSN 1750–0443 [→ Seiten 98 und 100]
- [312] DIETZEL, Dirk ; MOENNINGHOFF, Tristan ; HERDING, Carina ; FELDMANN, M. ; FUCHS, H. ; STEGEMANN, Bert ; RITTER, Claudia ; SCHWARZ, Udo D. ; SCHIRMEISEN, Andre: Frictional duality of metallic nanoparticles: Influence of particle

- morphology, orientation, and air exposure. In: *Physical Review B* 82 (2010). – ISSN 1098–0121 [→ Seiten 100]
- [313] MOUGIN, K. ; GNECCO, E. ; RAO, A. ; CUBERES, M. T. ; JAYARARNAN, S. ; MCFARLAND, E. W. ; HAIDARA, H. ; MEYER, E.: Manipulation of gold nanoparticles: Influence of surface chemistry, temperature, and environment (vacuum versus ambient atmosphere). In: *LANGMUIR* 24 (2008), S. 1577–1581. – ISSN 0743–7463 [→ Seiten 100]
- [314] RITTER, Claudia ; HEYDE, M.us ; STEGEMANN, Bert ; RADEMANN, Klaus ; SCHWARZ, Udo: Contact-area dependence of frictional forces: Moving adsorbed antimony nanoparticles. In: *Physical Review B* 71 (2005), S. 2005. – ISSN 1098–0121 [→ Seiten 100 und 102]
- [315] DING, Weiqiang: Micro/nano-particle manipulation and adhesion studies. In: *Journal of Adhesion Science And Technology* 22 (2008), S. 457–480. – ISSN 0169–4243 [→ Seiten 100]
- [316] BOER-DUCHEMIN, E. ; TRANVOUEZ, E. ; DUJARDIN, G.: The interaction of an atomic force microscope tip with a nano-object: a model for determining the lateral force. In: *Nanotechnology* 21 (2010), S. 455704. – ISSN 0957–4484 [→ Seiten 100]
- [317] WU, S.: *Swichable Hot Spots in Bipyrmaid-Nanoresonators*, Ludwig-Maximilians-Universitaet Muenchen, Fakultaet fuer Physik, Diplomarbeit, 2010 [→ Seiten 100]
- [318] KELLER, D.: Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite-size tips. In: *Surface Science* 253 (1991), S. 353–364. – ISSN 0039–6028 [→ Seiten 101]
- [319] ANDERSON, L. J. E. ; MAYER, K. M. ; FRALEIGH, R. D. ; YANG, Y. ; LEE, S. ; HAFNER, J. H.: Quantitative Measurements of Individual Gold Nanoparticle Scattering Cross Sections. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), S. 11127–11132 [→ Seiten 105]
- [320] MAYER, Kathryn M. ; HAO, Feng ; LEE, Seunghyun ; NORDLANDER, P. ; HAFNER, Jason H.: A single molecule immunoassay by localized surface plasmon resonance. In: *Nanotechnology* 21 (2010), S. 255503. – ISSN 0957–4484 [→ Seiten 106]
- [321] NOME, Rene A. ; GUFFEY, Mason J. ; SCHERER, Norbert F. ; GRAY, Stephen K.: Plasmonic Interactions and Optical Forces between Au Bipyrmidal Nanoparticle Dimers. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009), S. 4408–4415 [→ Seiten 106 und 117]
- [322] JAIN, P. K. ; EL-SAYED, M. A.: Universal Scaling of Plasmon Coupling in Metal Nanostructures: Extension from Particle Pairs to Nanoshells. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 2854–2858 [→ Seiten 112 und 118]



# Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik der Ludwig-Maximilians-Universität München angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen, die mich während der Entstehung dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben, herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, **Prof. Dr. Jochen Feldmann**, für die Möglichkeit, diese spannende Arbeit in seinem Institut unter exzellenten wissenschaftlichen und experimentellen Rahmenbedingungen anfertigen zu können. Ebenso bedanke ich mich für seine Unterstützung, die ich von ihm in jeder Hinsicht bekommen habe. Seine vielen wertvollen Anregungen, seine mitreißende Begeisterung und sein Blick für das Wesentliche habe ich sehr zu schätzen gelernt. Aber vor allem für das entgegengebrachte Vertrauen möchte ich mich an dieser Stelle besonders bedanken.

**Dr. Frank Jäckel**, für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und Denkanstöße, neuen Ideen und die richtigen Fragen als entscheidende Impulse für den Fortgang und das Gelingen der Arbeit, seine mitreißende Begeisterung und vor allem für die mir gewährten Freiheiten selbständig zu arbeiten und meine eigenen Ideen umzusetzen. Unseren stetigen Ideenaustausch empfand ich als sehr bereichernd.

**Dr. Ludovic Douillard** und **Guillaume Laurent** von der CEA Saclay in Frankreich für die hervorragende Zusammenarbeit, die exzellenten Experimente und kompetente Unterstützung, ohne die diese Arbeit in dieser Form nicht hätte entstehen können.

**Dr. Tapan Sau**, **Dr. Andrei Sussha**, **Dr. Andrei Rogach**, die mich in die Geheimnisse der Herstellungsmethoden von Nanopartikeln eingeweiht haben und zu jeder Zeit mit gutem Rat und Tat geholfen haben.

**Dr. Fernando Stefani**, **Dr. Andrey Lutich**, **Dr. Srujan Dondapati**, **Dr. Enrico Da Como** und **Dr. Andras Deak** für die anregenden Diskussionen und den Ideenaustausch.

Allen meinen Kollegen und Freunden für die gemeinsame Zeit am Lehrstuhl für ihre Hilfsbereitschaft, fortwährende Unterstützung und die netten und bereichernden Diskussionen über Physik und die Welt. Ein besonderer Dank gilt **Dr. Jessica Rodri-**

---

guez Fernandez, Ilka Kriegel, Silke Kirchner, Raphael Tautz, Maxi Berr, Tom Limmer für ihre nahezu unerschütterliche gute Laune, für die aufmunternden Worte an manchen schwierigen Tagen. Dr. Christian Mauser und Dr. Alexander Urban danke dass ihr von Anfang an für mich immer da gewesen seid und natürlich für die unvergessliche Zeit. Ein weiteres Dankeschön geht an Cordula Fuchs, Stefan Fischbach und Tom Becker, für ihre Zuverlässigkeit und Schnelligkeit hinsichtlich des Korrekturlesens der vorliegenden Arbeit. Alexander Ohlinger und Michael Fedoruk für die stets kompetente Hilfe bei Problemen rund um das Programmieren und für ihre Hilfe und Unterstützung bei Computerproblemen aller Art. Dank gebührt auch Stefan Niedermaier und Christian Holopierek für ihre Unterstützung bei allen technischen Fragen und Anna Helfrich für ihre Hilfe im Chemielabor.

Meiner Familie möchte ich natürlich besonders danken, im Speziellen meinen Eltern für ihre Unterstützung während der Studienzzeit und all den Jahren an der LMU.