

Oberflächenplasmonenresonanz von passivierten Silberschichten: Polarisation und Anisotropie der Lichtemission bei Kopplung an fluoreszierende und Raman-streuende Moleküle

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Gereon D. Isfort

aus Düsseldorf

Düsseldorf
2005

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Univ.-Prof. Dr. Klaus Schierbaum

Korreferent: Univ.-Prof. Dr. Thomas Heinzel

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 2005

für Marion

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Optische Spektroskopie an Oberflächen	5
2.1	Übersicht.....	5
2.2	Oberflächenplasmonen.....	11
2.3	Quantitativer Vergleich der Evaneszentfelder	17
2.4	Raman-Spektroskopie.....	20
2.4.1	Klassische und quantentheoretische Behandlung	20
2.4.2	Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie	28
2.5	Fluoreszenzspektroskopie	31
2.5.1	Oberflächenplasmonen-angeregte Fluoreszenz	36
3	Experimentelles.....	38
3.1	Herstellung der Ag-Schichten und der SAM	38
3.1.1	Glassubstrate.....	38
3.1.2	Vakuumapparatur	40
3.1.3	Schwingquarzmethode	43
3.1.4	Tolansky-Mikroskopie	44
3.1.5	Selbstassemblierende Monoschichten	46
3.2	Optische Aufbauten	50
3.2.1	Reflektivität der Ag-Schichten	50
3.2.2	Winkelabhängige Streulichtdetektion	55
3.2.3	Küvettenanordnung	62
3.2.4	Transmissionsmessung.....	63
3.2.5	Lichtleistungsmessung	64
3.3	Raman- und Fluoreszenzspektrometer.....	66
3.3.1	Vormonochromator	67
3.3.2	Polychromator.....	68
3.3.3	CCD-Kamera	70

4	Ergebnisse und Diskussion	71
4.1	Topographie, Dicke und Stabilität der Ag-Schichten	71
4.1.1	Charakterisierung der Glassubstrate	71
4.1.2	Schichtdickenbestimmung.....	73
4.1.3	Topographie der Ag-Schichten	77
4.1.4	Stabilität der Ag-Schichten.....	81
4.2	Oberflächenplasmonenresonanz der Ag-Schichten	83
4.2.1	Berechnung der Reflexionsgrade.....	83
4.2.2	Passivierung der Ag-Schichten mit Alkanthiolaten	85
4.3	Streulicht bei Oberflächenplasmonenanregung	91
4.3.1	Der SP-Streulichtring	91
4.3.2	Polarisation des SP-Streulichtrings.....	93
4.3.3	SP-angeregte Fluoreszenzspektroskopie	98
4.4	SP-angeregte Raman-Spektroskopie	111
4.4.1	Cytochrom c	113
4.4.2	Kristallviolett.....	115
4.4.3	Hexadekanthiol.....	119
5	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	127
6	Literaturverzeichnis	130

1 Einleitung

Die Verwendung von Oberflächenplasmonen (SP) und insbesondere die Technik der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) hat für eine Reihe von optischen und spektroskopischen Analysetechniken, beispielsweise Reflektivitätsmessungen oder der SP-verstärkten Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie (hier speziell die „Surface Enhanced Raman Spectroscopy“, SERS mit Verstärkungsfaktoren für den Raman-Streuquerschnitt von bis zu 10^7 , aber auch starker Lokalisierung bzw. sehr geringer Reichweite [1-3], wenn die SP's mit rauen Metallfilmen erzeugt werden [4]) zu bemerkenswerten Anwendungen in der biochemischen Analytik geführt [5-9]. Beispiele gibt es aus dem Bereich der Gassensoren, Biosensoren und Immunosensoren. Man unterscheidet im Wesentlichen drei verschiedene Methoden für die Erzeugung von Oberflächenplasmonen: Gitter, Lichtwellenleiter und Prismen mit interner Totalreflexion, die in unterschiedlicher Weise angeordnet werden können.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Oberflächenplasmonen in dünnen Silberaufdampffilmen, die mit selbstassemblierenden Alkanthiolat-Monoschichten passiviert wurden, durch interne Totalreflexion zu erzeugen und die Kopplung zwischen SP's und fluoreszenzfähigen sowie Raman-streuenden Molekülen zu untersuchen. Die Anregung der SP's erfolgt daher mit p-polarisiertem Laserlicht im sichtbaren Wellenlängenbereich bei $\lambda = 514,5$ nm. Eine wichtige Fragestellung ist dabei, ob an diesen Systemen, die keinen SERS-Effekt zeigen, Oberflächenplasmonen (bzw. das zugehörige evaneszente elektrische Wechselfeld) strahlungslos die Fluoreszenz bzw. den Raman-Effekt auslösen. Im ersten Fall erwartet man eine entsprechende Erhöhung der Fluoreszenzintensität, wie man sie auch schon an ultraglaten Au-Filmen gefunden hat [10]. Auch im zweiten Fall kann man erwarten, daß das elektrische Feld der Oberflächenplasmonen einen nennenswerten Einfluß auf den Raman-Streuquerschnitt hat und man dies für SP-angeregte Raman-Spektroskopie ausnutzen kann. Eine weitere Fragestellung betrifft die nachfolgenden Abregungsprozesse der

fluoreszenzangeregten Moleküle: sie können durch Emission von Photonen und/oder durch Anregung von SP's in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Der letztgenannte Vorgang kann als Konkurrenzprozeß angesehen werden: er verringert die Fluoreszenzintensität, führt aber dazu, daß das so angeregte Oberflächenplasmon bei strahlendem Zerfall Streulichtkomponenten enthält, die wiederum spektrale Informationen tragen sollten. Analoge Überlegungen gelten auch für den Raman-Effekt. Um dies zu klären, sollte das emittierte Licht bei Kopplung an fluoreszierende bzw. Ramanstreuende Moleküle bezüglich seiner Anisotropie, Polarisation und spektralen Information untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Das Kapitel 2 gibt einen Überblick über optische Spektroskopie zur Untersuchung von Schichtsystemen auf Oberflächen, sowie Raman- und Fluoreszenzspektroskopie und Grundlagen der Oberflächenplasmonen-Technik. Eine Einführung in die Präparationstechnik und allgemeine Eigenschaften der selbstassemblierenden Monolagen schließt daran an. In Kapitel 3 werden die Präparationsverfahren und spektroskopischen Meßtechniken vorgestellt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 beschrieben. In Abschnitt 4.1 wird die Schichtdicke der Silberschichten mit Hilfe der Tolansky-Mikroskopie bestimmt, die Topographie mit REM und AFM abgebildet und die Probleme der Stabilität dokumentiert. In Abschnitt 4.2 werden Berechnungen zur Oberflächenplasmonenresonanz und umfangreiche SPR-Messungen zur Resonanzverschiebung und Passivierung der Silberschichten durch Alkanthiolat-Monolagen vorgestellt. Abschnitt 4.3 zeigt dann die Ergebnisse zur Charakterisierung des durch Oberflächenplasmonen angeregten Emissionslichts: Aus den Messungen zur Polarisation und Anisotropie des Streu- bzw. Fluoreszenzlichts ergeben sich interessante Aspekte zur Wechselwirkung der Oberflächenplasmonen. Die Raman-Spektren, die unter Einfluß der Oberflächenplasmonen aufgenommen wurden, werden in Abschnitt 4.4 vorgestellt und mit Spektren konventioneller ATR-Technik verglichen. Eine Zusammenfassung und Schlußfolgerungen erfolgen in Kapitel 5.

2 Optische Spektroskopie an Oberflächen

2.1 Übersicht

Für die optische Spektroskopie von Molekülen und Schichten auf Oberflächen im sichtbaren und den angrenzenden Wellenlängenbereichen kommen üblicherweise zwei verschiedene Anordnungen zur Anwendung, die externe und die interne Reflexion (Abb. 2-1).

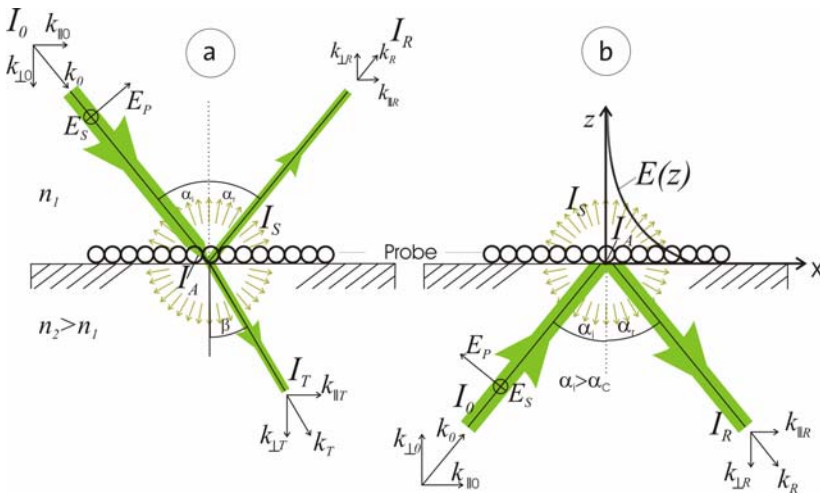


Abb. 2-1

Schematischer Aufbau zur externen (a) und internen Reflexionsspektroskopie (b). Kontrollierte Einstellung der Komponenten des einfallenden elektrischen Feldvektors E_s (senkrechte Polarisation) und E_p (parallele Polarisation) bezüglich der Einfallsebenen, n_1 Brechungsindex des optisch dünneren Mediums, n_2 Brechungsindex des optisch dichteren Mediums. α_c = der Totalreflexion, $E(z)$ = evaneszentes elektrisches Feld. Weitere Erläuterungen, siehe Text.

Das einfallende Licht mit der Intensität I_0 wird bei diesen Probenanordnungen mit Materie prinzipiell im unterschiedlichen Maße transmittiert (I_T), reflektiert (I_R), absorbiert (I_A) und elastisch gestreut (I_S) werden. Dabei ist die Summe aller Teilintensitäten gleich der eingestrahlenen Intensität I_0 :

$$I_0 = I_T + I_R + I_A + I_S \quad (2-1)$$

bzw.

$$1 = \frac{I_T}{I_0} + \frac{I_R}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_S}{I_0} = \tau + \rho + \alpha + \sigma, \quad (2-2)$$

wobei τ der Transmissions-, ρ der Reflexionsgrad, α der Absorptionsgrad und σ der Streugrad des einfallenden Lichts ist. Die Intensität des reflektierten und transmittierten Lichts kann in der Regel wegen des einfachen Strahlengangs meßtechnisch leicht bestimmt werden. Wenn der Anteil des gestreuten Lichts I_S gegenüber dem Gesamtanteil $I_T + I_R + I_A$ vernachlässigbar klein ist (z.B. bei hinreichend glatten Oberflächen), kann bei bekannter eingestrahelter Leistung I_0 die Intensität des absorbierten Lichts I_A aus I_R und/oder I_T bestimmt werden; das ist notwendig, weil I_A durch direkte Messung nicht erhalten werden kann.

Die Intensitätsverteilung zwischen reflektiertem und transmittiertem Licht an einer ebenen Grenzfläche eines schwach absorbierenden Mediums basiert auf der Maxwellschen Theorie des elektromagnetischen Feldes im ruhenden Medium und kann aus den Fresnelschen Gleichungen bestimmt werden. Diese ergeben für die polarisationsabhängigen Amplitudenkoeffizienten $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$:

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \beta + n_1 \cos \alpha} \quad (2-3)$$

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_2 \cos \beta + n_1 \cos \alpha} \quad (2-4)$$

Die Reflektivität ρ ist dann:

$$\rho = \left| r_{\parallel} + r_{\perp} \right|^2 = \frac{I_R}{I_0} \quad (2-5)$$

Zusammen mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz $n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta$ ergibt sich, daß bei dem speziellen Einfallswinkel $\alpha_{\text{Br}} = 90^\circ - \beta$, dem Brewster-Winkel, kein parallel polarisiertes Licht reflektiert wird,

$$\alpha_{\text{Br}} = \arctan \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (2-6)$$

Im Vergleich mit der externen Reflexion kann bei interner Reflexion die Transmission vollständig unterdrückt werden, und zwar, wenn bei Einfallswinkeln $\alpha > \alpha_C = \arcsin(n_1/n_2)$ Totalreflexion erfolgt.

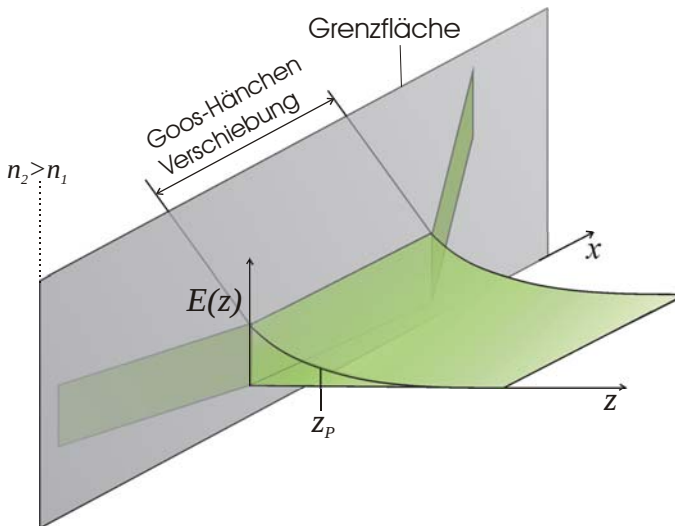


Abb. 2-2

Verhalten der Feldstärke des totalreflektierten Lichts senkrecht zur Grenzfläche vom optisch dichten zum optisch dünnen Medium. Man beobachtet die sogenannte Goos-Hänchen Verschiebung

Die wellentheoretische Behandlung zeigt, daß sich dabei längs der Grenzfläche eine Welle ausbildet, deren Amplitude im Medium mit dem kleineren Brechungsindex n_1 exponentiell mit dem Abstand von der Grenzfläche abnimmt. Es gilt:

$$E(\alpha, z) = E_0 e^{-\frac{2\pi n_2}{\lambda} z \sqrt{\sin^2 \alpha - \sin^2 \alpha_c}} \quad (2-7)$$

Die Eindringtiefe des evaneszenten elektromagnetischen Feldes beträgt daher etwa eine halbe Wellenlänge. Zusätzlich tritt im Gegensatz zu den Vorhersagen der geometrischen Optik eine räumliche Verschiebung des reflektierten Strahls auf (siehe Abb. 2-2). Diese sogenannte Goos-Hänchen-Verschiebung beträgt ebenfalls etwa eine halbe Wellenlänge [11,12]. Wenn aus diesem Feld Energie in die Freiheitsgrade der Probe abgegeben wird, erfolgt Energiedissipation mit irreversibler Umwandlung in Wärmeenergie. Zur Spektroskopie wird jedoch eine Wechselwirkung mit der Probe angestrebt, wobei selektiv Energie absorbiert werden kann, die dann der Intensität des reflektierten Strahls I_R fehlt. Diese Methoden tragen die Bezeichnung abgeschwächte Totalreflexion (ATR, „attenuated total reflection“).

Die Wechselwirkung des Lichts mit Materie durch Absorption und resonanter Streuung können zwar qualitativ innerhalb der klassischen Elektrodynamik erklärt werden, bedürfen allerdings der quantentheoretischen Behandlung, um auch quantitativ korrekt beschrieben zu werden. Hier erst werden Aussagen über die spektrale Energieverteilung mit Hilfe von Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten möglich.

Das Zustandekommen des evaneszenten Feldes bei der internen Totalreflexion auch durch den quantenmechanischen Tunneleffekt beschrieben werden kann, man spricht daher auch vom optischen Tunneln [13]. Die Photonen haben eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch jenseits der Grenzfläche. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nimmt analog zur wellentheoretischen Betrachtung exponentiell mit dem Abstand ab. Diese spektroskopischen Verfahren werden in der Regel mit gasförmigen,

flüssigen oder festen „Volumenproben“ durchgeführt. Wichtige Oberflächenverfahren sind z.B. ATR-Infrarot- und Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS). Demnach sind die dort stattfindenden Wechselwirkungen im evaneszenten Feld Photonenprozesse, wie sie in Abb. 2-3 skizziert sind.

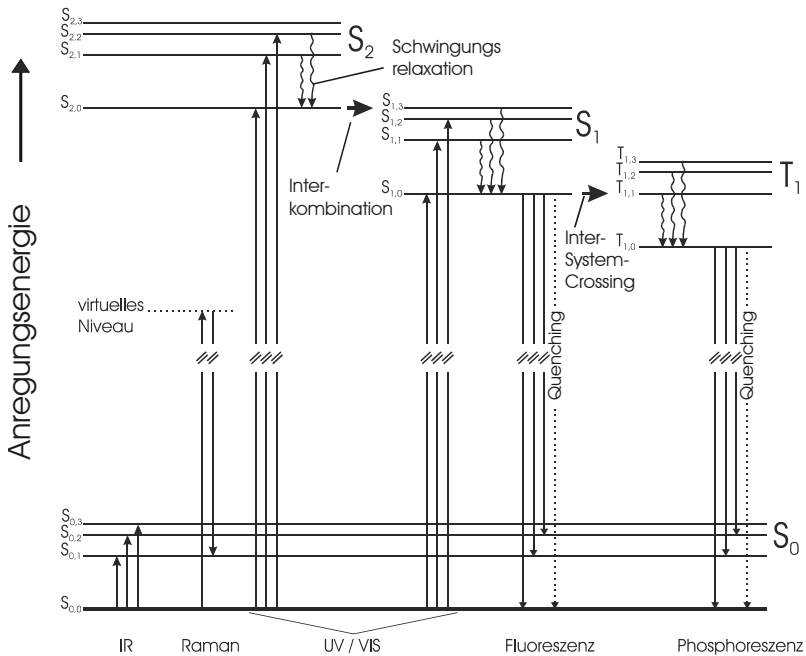


Abb. 2-3

Termschemata vibronischer und elektronischer Zustände. IR ($\lambda=1\text{mm}...0,78\mu\text{m}$): Absorption durch Anregung eines vibronischen Zustands, Raman: kurzlebige Anregung eines virtuellen Zustands und strahlende Abregung in einen vibronischen Zustand, UV(380 nm...10 nm)/VIS(780nm...380 nm)-Absorption: Anregung elektronischer Zustände, Fluoreszenz und Phosphoreszenz: strahlender Übergang in vibronisch angeregten Grundzustand, Quenching: strahlungslose Abregung

Die Abb. 2-3 gibt eine Übersicht über einige, im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtige Anregungs- und Folgeprozesse in einem mikrophysikalischen System bei der Absorption, Streuung und Emission

von Photonen. Die Termschemata zeigen die mit den Auswahlregeln verträglichen Übergänge innerhalb der Termsysteme (hier Singulett S_0 , S_1 und S_2 und Triplett T_1) bei vibronischer Anregung (Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie) und elektronischer Anregung (UV/VIS-Spektroskopie). Die Fluoreszenz erfolgt typischerweise 10^{-9} s bis 10^{-6} s nach Anregung. Wegen des Interkombinationsverbots ist die Phosphoreszenz ein verbotener Übergang, der aber durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht werden kann und erst nach bis zu 100s nach Anregung erfolgt.

2.2 Oberflächenplasmonen

An der Oberfläche eines Metalls können die Leitungselektronen zu kollektiven longitudinalen Schwingungen angeregt werden, die entlang der Oberfläche propagieren. Diese transversal magnetischen Wellen (TM) werden als Oberflächenplasmawellen bezeichnet. Das elektromagnetische Feld einer solchen Elektronendichteschwankung ist eine Lösung der Maxwell'schen Gleichungen an der Grenzfläche zwischen einem Metall, für das der Realteil der dielektrischen Funktion ε_1 negativ ist, und einem anderen Medium mit positivem Realteil der dielektrischen Funktion ε_2 (vgl. Abb. 2-4).

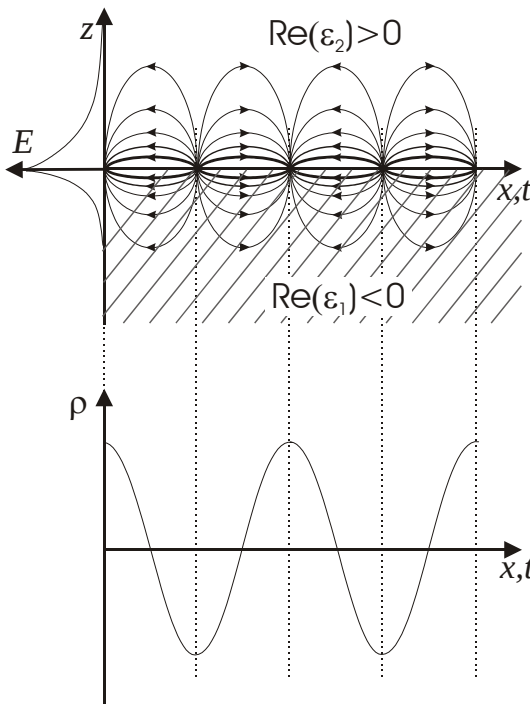


Abb. 2-4

Oben: Feldverlauf der Oberflächenplasmawelle unten: Elektronendichte an der Grenzschicht

$$\vec{E} = E_0 e^{-i(\omega t - kx)} \begin{cases} \left(1, 0, \frac{ik}{\sqrt{k^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2}} \right) e^{-\sqrt{k^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2} z} & \text{für } z < 0 \\ \left(1, 0, \frac{-ik}{\sqrt{k^2 - \varepsilon_2 \omega^2 / c^2}} \right) e^{-\sqrt{k^2 - \varepsilon_2 \omega^2 / c^2} z} & \text{für } z > 0 \end{cases} \quad (2-8)$$

$\vec{E}$ ist eine harmonische Welle in x-Richtung mit der Frequenz ω und dem Wellenvektor k [14]. Die Bedingung

$$k^2 - \varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} > 0 \quad (2-9)$$

bedeutet, daß die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenwelle geringer ist als die einer ebenen Welle innerhalb eines der dielektrischen Medien, außerdem fällt das elektrische Feld in $\pm z$ -Richtung exponentiell ab. In Abb. 2-4 sind qualitativ der Verlauf des elektrischen Feldes, das evaneszente Verhalten der elektrischen Intensität, und der Verlauf der ursächlichen Elektronendichte einer Oberflächenplasmawelle gezeigt. Die Dispersionsrelation einer Oberflächenplasmawelle an der Grenzfläche zweier Dielektrika ε_1 und ε_2 läßt sich aus der Stetigkeitsbedingung

$$\varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2} \quad (2-10)$$

des elektrischen Feldes (siehe Gleichung (2-8)) an der Grenzfläche ableiten:

$$\frac{\varepsilon_1^2}{\sqrt{k^2 - \varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2}}} = \frac{\varepsilon_2^2}{\sqrt{k^2 - \varepsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2}}} \Rightarrow \omega = c \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2}} k \quad (2-11)$$

Um Aussagen über die konkrete Anregbarkeit der Oberflächenplasmawelle treffen zu können, muß allerdings auch hier die Quantentheorie bemüht werden, in der die Oberflächenwelle in den Oberflächenplasmonen quantisiert wird. In der Literatur gibt es für

dieses Quasiteilchen leicht voneinander abweichende Bezeichnungen. Wenn es durch die Wechselwirkung mit Licht entsteht, wird es auch Oberflächenplasmon-Polariton [15-17] genannt. Im engeren Sinne versteht man unter einem Polariton jedoch den gekoppelten Zustand von Photon und transversal optischem Phonon versteht [18]. Weil dies in unserem Fall strenggenommen nicht vorliegt, wird in dieser Arbeit ausschließlich von Oberflächenplasmonen (surface plasmons, SP) gesprochen.

Oberflächenplasmonen lassen sich wie Plasmonen innerhalb eines Metalls, durch Elektronenstoß anregen. Hierbei betrachtet man die Metalloberfläche mit Elektronen der Energie $\hbar\omega$ und des Impulses $\hbar k$. Dabei wird ein Teil ihrer Energie und ihres Impulses auf die Leitungselektronen des Metalls übertragen. Die Anregung mit Photonen dar, die ja ebenfalls Energie und Impuls auf die Leitungselektronen übertragen könnten, soll hier eingehender diskutiert werden. Der Impuls der Photonen im Vakuum ist relativ zu ihrer Energie zu klein, um ein Plasmon anzuregen. Die Dispersionsrelation von Photonen im Vakuum lautet:

$$\omega = ck \tag{2-12}$$

Um den Impuls eines Photons im Verhältnis zu seiner Energie zu vergrößern, leitet man es in ein Medium der dielektrischen Funktion $\varepsilon_m(\omega)$. Hier verlangsamt sich zunächst die Ausbreitungsgeschwindigkeit, doch erhöht sich trotzdem das Verhältnis Impuls zu Energie. Ein Impulsanstieg bei geringerer Geschwindigkeit kann nur mit einer entsprechenden Massenzunahme stattfinden: Anders als im Vakuum wird das Photon im Medium nicht mehr als ruhemasselos betrachtet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit geht quadratisch in die Energie des Photons ein. Dadurch erhöht sich das Verhältnis von Impuls zur Energie. Nähere theoretische Untersuchungen über die Lichtausbreitung in einem transparenten Medium unter dem Gesichtspunkt der Energie- und Impulserhaltung wurden u. a. von Houstoun und Süßmann [19,20] durchgeführt.

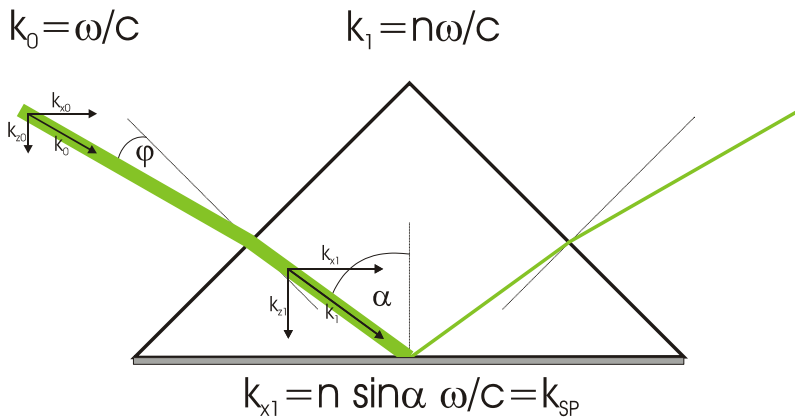


Abb. 2-5
Schema des ATR Aufbaus

Trifft ein Lichtstrahl mit der (Kreis-) Frequenz ω_0 und dem Wellenvektor k_0 aus der Luft in ein Medium M der optischen Dichte n , so vergrößert sich der Betrag des Wellenvektors um den Faktor $n = \sqrt{\epsilon_M}$ und seine Komponenten verändern sich wegen der Lichtbrechung wie in Abb. 2-6 gezeigt wird. Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, daß die Komponente k_{x1} den gleichen Wert besitzt wie das Oberflächenplasmon (siehe Abb. 2-7): Resonante Anregung erfolgt am Schnittpunkt der Dispersionsrelationen, wenn $k_{x1} = k_{SP}$ ist. k_{SP} ist der Wellenvektor des Oberflächenplasmons, der ausschließlich einen Impuls parallel zur Oberfläche hat. Somit kann an Hand des Einfallswinkels φ , die Steigung der Dispersionsrelation zwischen unendlich und der in der Abb. 2-6 dargestellten Geraden b) variiert werden. Der Winkel, der mindestens nötig ist, um die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons zu schneiden, ergibt sich aus:

$$\sqrt{\epsilon_M} \sin(\alpha_C) = 1 \quad (2-13)$$

α_C ist gleichfalls der Winkel der Totalreflexion. Oberflächenplasmonen können daher an einer unstrukturierten Oberfläche nur von total-

reflektiertem Licht angeregt werden. Diese Methode trägt ebenfalls die Bezeichnung attenuated total reflection, abgekürzt ATR. Da hier die Anregung von Oberflächenplasmonen zur Abschwächung des total reflektierten Lichts führt, wird diese Methode insgesamt mit ATR-SP bezeichnet.

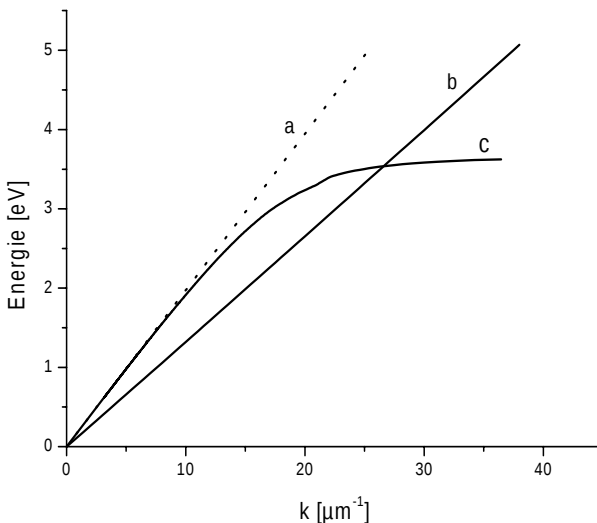


Abb. 2-6

Dispersionsrelationen von: a Licht im Vakuum, b Licht im Medium, c Oberflächenplasmon an Silber/Vakuum Grenzfläche (Da die dielektrischen Konstanten aus einem Tabellenwerk [21] stammen, erfolgte die Berechnung mit einem Tabellenkalkulationsprogramm)

Der total reflektierte Strahl wird unter dem Winkel, bei dem das Oberflächenplasmon angeregt wird, stark geschwächt, weil fast sämtliche Photonen ihre Energie an die erzeugten Oberflächenplasmonen abgegeben haben. Der Winkel α_{SPR} heißt SP-Resonanzwinkel. Bei ihm zeigt die Reflektivität ein Minimum (siehe Abb. 2-7).

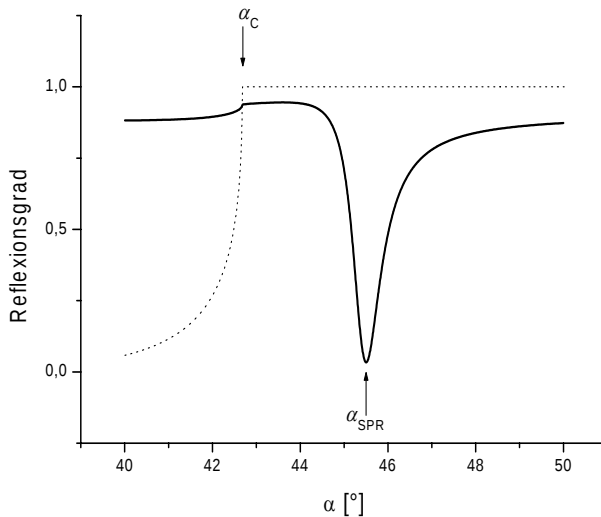


Abb. 2-7

Reflexionsgrad bei interner Reflexion an einer Silberschicht ($d=50\text{nm}$) auf Borfloatglas, berechnet für $\epsilon_{\text{glas}}=2,176$, $\epsilon_{\text{luft}}=1$ und $\epsilon_{\text{Ag}}=-10,61+i0,793$. Die gestrichelte Linie zeigt den Reflexionsgrad bei der internen Reflexion an der unbeschichteten Oberfläche des Borfloatglases

Die Abb. 2-7 zeigt den berechneten Reflexionsgrad für $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ einer mit 50 nm Silber bedampften Borfloatglasoberfläche als Funktion des Einfallswinkels. Es ergeben sich: $\alpha_{\text{C}}=42,68^\circ$ und $\alpha_{\text{SPR}}=45,50^\circ$. In dieser Arbeit diente das Programm „ATR“ von Andreas Bruckbauer [22] zur Berechnung der Reflexionsgrade der verwendeten Mehrschichten. Es bedient sich der Transfer-Matrix-Methode, die auf Arbeiten von C. E. Reed et. al. [23] zurückgeht und im nächsten Abschnitt beschrieben und angewendet wird.

2.3 Quantitativer Vergleich der Evaneszentfelder

In der Näherung für ebene Wellen lassen sich die elektrischen Felder an einem beliebigen Ort innerhalb eines Systems paralleler Schichten berechnen. Die Schichten werden durch ihre komplexe Dielektrizitätszahl $\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu)$ (sie ist von der Frequenz des Lichtes ν abhängig) und ihre Schichtdicke d beschrieben.

An jeder Schichtgrenze wird die einfallende Welle in Abhängigkeit ihres Einfallswinkels, ihrer Polarisierung und ihrer Frequenz teilweise reflektiert und teilweise transmittiert. Die Berechnung erfolgt jeweils nach den Fresnelschen Gleichungen, die durch die imaginären Anteile der Dielektrizitätszahl die Dämpfung der Wellen berücksichtigt. Auf dieser Grundlage läßt sich für jede Feldkomponente an jeder Schicht eine sogenannte Transfermatrix aufstellen. Durch Matrizenmultiplikation lassen sich dann die Anteile der auf eine Schichtgrenze zulaufenden und sich von ihr fortbewegenden Welle verknüpfen [24]. Der Zusammenhang zwischen lokalem Feld innerhalb einer Mehrschicht und einfallendem Feld kann so durch eine einzige Matrix dargestellt werden. Daraus lassen sich die lokalen Felder sowie der Transmissions- und Reflexionsgrad eines Schichtsystems bestimmen.

Für diese Arbeit sind auch quantitative Angaben für die Intensitäten der lokalen elektrischen Feldstärken $I_{\text{lok}} = |\underline{E}_{\text{lok}}|^2$, wie sie maximal bei den Evaneszentfeldern der Totalreflexion und der Oberflächenplasmonen auftreten können, von Interesse. Die relativen Intensitäten beziehen sich hierbei jeweils auf die Intensität des einfallenden Lichts $I_{\text{ein}} = |\underline{E}_{\text{ein}}|^2$. Diese Berechnungen sind ebenfalls mit dem oben beschriebenen Programm berechnet worden unter Verwendung folgender dielektrischer Konstanten:

Material	Realteil	Imaginärteil
Borosilikat	2,176	0
Lanthanschwerflint	3,470	0
Wasser	1,781	0
Luft	1	0
Silber	-10,610	0,793

Das ergibt folgende Werte für $I_{\text{lok}}/I_{\text{ein}}$

Grenzfläche	Einfallswinkel	$I_{\text{lok}}/I_{\text{ein}}$
Borosilikat/Luft	43,0°	8,5
Silber/Luft	45,5	66
Lanthanschwerflint/Wasser	46,1	7,6
Silber/Wasser	51,9	56

Für die Eindringtiefe der Oberflächenplasmawelle gilt:

$$z_{p1} = \frac{c\sqrt{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|}}{\omega\varepsilon_1} \quad \text{für } z < 0$$

$$z_{p2} = \frac{c\sqrt{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2|}}{\omega\varepsilon_2} \quad \text{für } z > 0$$
(2-14)

Der Verlauf der Evaneszentfelder von Oberflächenplasmawellen und des totalreflektierten Lichts für die in dieser Arbeit untersuchten Modellsysteme zeigt die Abb. 2-8. Die Eindringtiefe hängt stark von den dielektrischen Konstanten ab. Das Feld wird in positiver z-Richtung im optisch dünneren Medium Luft weniger stark gedämpft. Daß auch die Eindringtiefe in den Silberfilm an der Grenzfläche Silber/Wasser geringer ausfällt fällt nicht besonders ins Gewicht. Verglichen mit der Eindringtiefe des totalreflektierten Lichts an den Grenzflächen Glas/Luft und Glas/Wasser ergeben sich keine nennenswerten Unterschiede:

Aus (2-7) ergibt sich für die Eindringtiefe des evaneszenten elektrischen Felds bei der Totalreflexion:

$$z_P = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\varepsilon_2}\sqrt{\sin^2 \alpha - \sin^2 \alpha_C}} \quad (2-15)$$

Sie ein Maximum für Einfallswinkel, die wenig größer sind als der kritische Winkel der Totalreflexion. Die Berechnungen sind in Abb. 2-8 dargestellt.

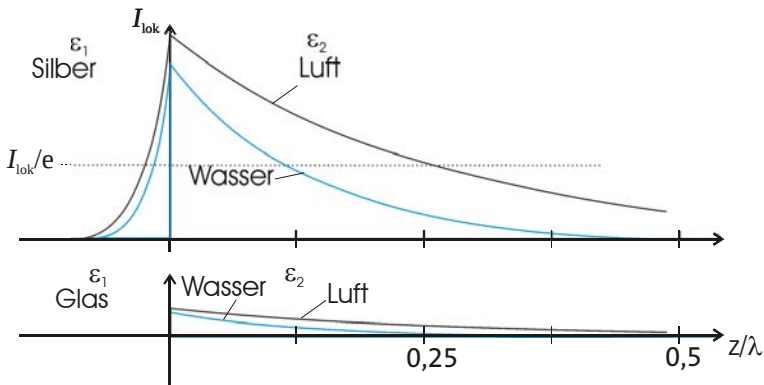


Abb. 2-8

Evaneszenz der Intensität der Feldstärke einer Oberflächenplasmawelle an den Grenzflächen Silber – Luft und Silber – Wasser (oben) und von totalreflektiertem Licht an den Grenzflächen Glas – Luft und Glas – Wasser

2.4 Raman-Spektroskopie

2.4.1 Klassische und quantentheoretische Behandlung

Die Raman-Spektroskopie, die die von A. G. S. Smekal [25] 1923 vorausgesagte und 1928 von C. V. Raman [26] nachgewiesene, als Raman-Effekt bezeichnete inelastische Streuung von Photonen an Materie benutzt, wird heute vorwiegend zur Bestimmung der Schwingungs- und Rotationsspektren von Molekülen und der Gitterschwingungen von Festkörpern eingesetzt [27,28]. Daraus lassen sich wichtige Strukturinformationen gewinnen [29]. Für die vorliegende Arbeit ist besonders der Schwingungs-Raman-Effekt von Bedeutung, weil die Rotation von an Grenzflächen adsorbierten bzw. in Wasser gelösten Molekülen behindert und damit vernachlässigt werden kann.

Im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung werden beim Raman-Effekt Energie und Impuls zwischen dem einfallenden Photon und dem streuenden Medium ausgetauscht. Dieser Prozeß kann durch die klassische Elektrodynamik beschrieben werden. Das elektrische Feld $\underline{E}$ induziert im Molekül ein Dipolmoment $\underline{\mu}$, das sich in allgemeiner Form in einer Potenzreihe nach $\underline{E}$ entwickeln läßt.

$$\underline{\mu} = \alpha \underline{E} + \frac{1}{2} \beta \underline{E}^2 + \frac{1}{6} \gamma \underline{E}^3 + \dots \quad (2-16)$$

Hierin bezeichnet α den Polarisierbarkeitstensor, β den Hyperpolarisierbarkeitstensor und γ den Hyperpolarisierbarkeitstensor. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind β und γ nicht wichtig, da die Komponenten von β um 10 Größenordnungen und die von γ um 21 Größenordnungen kleiner als die von α sind [30]. Dementsprechend treten Effekte höherer Ordnung erst bei wesentlich größeren elektrischen Feldstärken auf. Anschaulich kann die Polarisierbarkeit als ein Maß dafür angesehen werden, wie leicht sich im E-Feld die

Elektronenhülle relativ zum Kern verschiebt. Sie ist der Quotient aus dem induzierten elektrischen Dipolmoment und der elektrischen Feldstärke. In einem Molekül kann die Richtung des induzierten Dipols aber von der Richtung des elektrischen Feldes abweichen. Dies läßt sich auf Grundlage der Punktgruppensymmetrie des Moleküls plausibilisieren, worauf hier aber nicht eingegangen wird. Daher ist α auch in der Regel kein Skalar, sondern ein symmetrischer und realer Tensor zweiter Stufe.

Der Schwingungs-Raman-Effekt wird vereinfachend mit der während der Schwingung veränderten Molekülgeometrie und der dadurch meist veränderten Polarisierbarkeit erklärt. In einer genauen Behandlung können die Komponenten a_{ij} des Tensors α nach den Normalkoordinaten q_k der Schwingung in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$a_{ij} = a_{ij}(\dots q_k \dots) = (a_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ij}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_{q_k=q_l=0} q_k q_l + \dots \quad (2-17)$$

Wir vernachlässigen auch hier wieder die Entwicklungsterme ab der zweiten Ordnung. Beschränkt man sich auf eine Normalschwingung k mit der Normalkoordinate q_k und der Frequenz ω_k , d.h. auf

$$q_k(t) = q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2-18)$$

mit der Zeit t und der Phaseverschiebung δ_k , so ergibt sich die Polarisierbarkeit $\alpha_k(t)$ unter Einfluß dieser Schwingung.

$$\underline{\underline{\alpha_k}}(t) = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{\alpha_0}}} + \underbrace{\begin{pmatrix} a'_{11} & a'_{12} & a'_{13} \\ a'_{21} & a'_{22} & a'_{23} \\ a'_{31} & a'_{32} & a'_{33} \end{pmatrix}}_{\underline{\underline{\alpha'_k}}} q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2-19)$$

$$\text{mit } a'_{ij} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial q_k}$$

Hierin ist α_0 der Polarisierbarkeitstensor des ruhenden Moleküls. α'_k ist der sogenannte Raman-Tensor, der ebenfalls symmetrisch und reell ist.

Wirkt Licht der periodisch veränderten elektrischen Feldstärke $\underline{E} = \underline{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ auf dieses Molekül ein, so wird in ihm in erster Ordnung das zeitabhängige Dipolmoment $\underline{\mu}(t)$ induziert. Unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung ist

$$\underline{\mu}(t) = \underline{\alpha}(t) \underline{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2-20)$$

Setzt man in diese Gleichung für $\underline{\alpha}(t)$ den Ausdruck für die Polarisierbarkeit während der Schwingung ω_k , erhält man

$$\underline{\mu}(t) = \underline{\alpha}_0 \underline{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \underline{\alpha}'_k \underline{E}_0 q_{k0} \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2-21)$$

Mit Hilfe der trigonometrischen Identität

$$\cos \varphi \cos \psi = \frac{1}{2} \{ \cos(\varphi + \psi) + \cos(\varphi - \psi) \} \quad (2-22)$$

folgt daraus

$$\begin{aligned} \underline{\mu}(t) = & \underline{\alpha}_0 \underline{E}_0 \cos(\omega_0 t) + && \text{Rayleigh} \\ & \frac{1}{2} \underline{\alpha}'_k \underline{E}_0 \cos\{(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k\} + && \text{Anti-Stokes} \\ & \frac{1}{2} \underline{\alpha}'_k \underline{E}_0 \cos\{(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k\}, && \text{Stokes} \end{aligned} \quad (2-23)$$

wobei der erste Term die Rayleigh-Streuung, der zweite und dritte Term die Anti-Stokes- bzw. Stokes-Linie der Ramanstreuung beschreibt. Im klassischen Bild der Elektrodynamik enthält die ausgesandte elektromagnetische Strahlung (Streustrahlung) des oszillierenden Dipols bei der Normalschwingung k drei verschiedene Frequenzen in unterschiedlicher Intensität: Rayleigh-Streulicht mit gleicher Frequenz wie das einfallende Licht ω_0 und der größten Intensität, die Stokes-

Linie bei der Frequenz $(\omega_0 - \omega_k)$ (das Photon überträgt Energie auf den Streupartner) und die Anti-Stokes-Linie der Frequenz $(\omega_0 + \omega_k)$ (unter Zerfall der Anregung gibt der thermisch angeregte Streupartner Energie ab). Die Intensität des Raman-Streulichts ist dabei wesentlich geringer als die des Rayleigh-Streulichts. Auch die Aktivität der verschiedenen Normalschwingungen für den Raman-Effekt ist im klassischen Bild der Elektrodynamik möglich. Sie läßt sich gruppentheoretisch behandeln, wobei innerhalb der Punktgruppe des Moleküls die Symmetrierassen der Normalschwingungen bezüglich ihrer IR- und Raman-Aktivität eingeteilt werden können. In der Regel bewirken symmetrische Schwingungen intensive Raman-Linien, während antisymmetrische Schwingungen geringere Intensität zeigen. So sind antisymmetrische Schwingungen von Molekülen mit Symmetriezentrum überhaupt nicht Raman-aktiv, sondern ausschließlich IR-aktiv, während für die symmetrischen Schwingungen der selben Moleküle das Gegenteil gilt („Alternativ-Verbot“). Auch die Depolarisation einzelner Raman-Linien hängt mit der Symmetrie der Molekülschwingung eng zusammen.

Geht es aber um ein quantitatives Verständnis des Wirkungsquerschnitts (Streuquerschnitts) der Raman-Streuung und damit um die Intensitäten von Stokes- und Anti-Stokes-Linien müssen quantentheoretische Übergangswahrscheinlichkeiten, Besetzungsniveaus und Auswahlregeln ermittelt werden.

Im Rahmen der Quantentheorie wird die Raman-Streuung als inelastische Streuung eines Photons $\hbar\omega_0$ an einem Molekül im Anfangszustand $|A\rangle$ mit der Energie $E_A = \hbar\omega_A$ aufgefaßt. Das Molekül geht hierbei in einen Zustand $|E\rangle$ höherer (Stokes-Linie) oder niedriger Energie (Anti-Stokes-Linie) über, während das Photon mit der Frequenz $\omega_S = \omega_0 + (\omega_E - \omega_A)$ emittiert wird. Die Energiedifferenz $\Delta E = \hbar(\omega_E - \omega_A)$ wird im „Stokes“-Fall $\omega_E > \omega_A$ in Rotations- oder Schwingungsenergie des Moleküls umgewandelt, im „Anti-Stokes-Fall“ $\omega_E < \omega_A$ wird die Rotations- oder Schwingungsenergien des Moleküls an das Photon abgegeben. Der Zustand $|V\rangle$ mit der Energie $E_V = E_A + \hbar\omega_0$, den das aus Molekül und Photon zusammengesetzten System während des Streuprozesses eingenommen hat, wird formal als „virtueller Zustand“ bezeichnet. Unter ganz speziellen Bedingungen,

wenn der „virtuelle Zustand“ mit einem wirklichen, elektronischen Zustand des Moleküls zusammenfällt, tritt sogenannte Resonanz-Raman-Streuung auf.

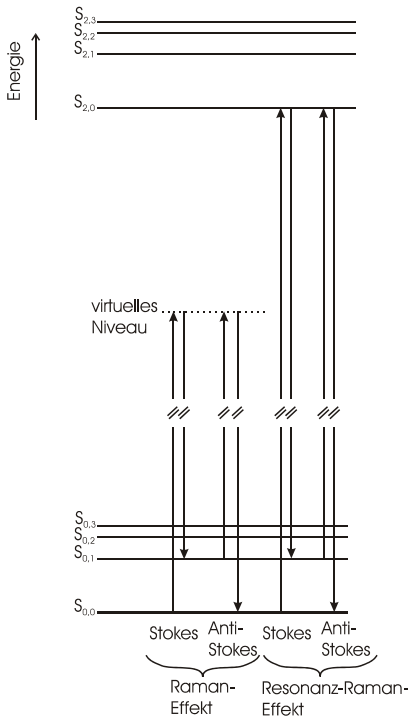


Abb. 2-9

Termschema zur Erklärung des Raman-Effekts (links) und des Resonanz-Raman-Effekts (rechts) mit Entstehung der Stokes- und Anti-Stokes-Linien

Ursache für den wesentlich geringeren Wirkungsquerschnitt für die Anti-Stokes-Raman-Linie ist die Besetzungsdichte der beteiligten elektronischen Niveaus. Die Besetzung der Schwingungsterme nimmt mit steigender Energie entsprechen der Maxwell-Boltzmann-Verteilung exponentiell ab:

$$\frac{I_{Anti}}{I_{Stokes}} = e^{-\frac{hc\bar{\omega}_s}{kT}} ; \quad (2-24)$$

so ist sie bei $T = 300 \text{ K}$ und $\bar{\omega}_s = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ungefähr e^{-7} , d.h. nur 0,7%. Für den Anti-Stokes-Fall stehen sehr viel weniger Moleküle zur Verfügung als für die Raman-Streuung im Stokes-Fall. Diese Gleichgewichtsverteilung kann allerdings durch Temperaturerhöhung oder andere Anregungsformen für bestimmte Anwendungen (z.B. CARS [31,32]) entsprechend verändert werden.

Zur Bestimmung der Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten müssen die Erwartungswerte der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors mit Hilfe der molekularen Eigenfunktionen im Anfangszustand $|A\rangle$ und Endzustand $|E\rangle$ berechnet werden.

Allgemein wird die Rate $\mathfrak{R}$ eines Zwei-Photonen-Übergangs durch die Kramers-Heisenberg-Formel beschrieben. Sie ist das Ergebnis einer zeitunabhängigen Störungsrechnung zweiter Ordnung unter Vernachlässigung der nichtlinearen Elektron-Photon-Wechselwirkung:

$$\mathfrak{R} = \frac{2\pi}{\hbar^4} \sum_{\omega_E} \sum_{\underline{k}_s} \left| \frac{\sum_Z \frac{\langle N-1,1,E | \hat{H}_{e,s} | N-1,0,Z \rangle \langle N-1,0,Z | \hat{H}_{e,0} | N,0,A \rangle}{\omega_Z - \omega_0 - i\gamma_Z}}{\langle N-1,1,E | \hat{H}_{e,0} | N,1,Z \rangle \langle N,1,Z | \hat{H}_{e,s} | N,0,A \rangle} + \frac{\langle N-1,1,E | \hat{H}_{e,0} | N,1,Z \rangle \langle N,1,Z | \hat{H}_{e,s} | N,0,A \rangle}{\omega_Z + \omega_s - i\gamma_Z} \right|^2 \cdot \delta(\omega_0 - (\omega_s + \omega_E - \omega_A)) \quad (2-25)$$

Hierin bezeichnen E, Z und A End-, Zwischen- und Anfangszustand. Die Anzahl der anregenden Photonen ist N . $\hat{H}_{e,0}$ und $\hat{H}_{e,s}$ sind die Operatoren für die lineare Wechselwirkung zwischen Elektron und anregendem bzw. gestreutem Photon. Die Frequenzen ω_0 , ω_s , ω_E und ω_Z gehören zum anregenden bzw. gestreuten Photon bzw. zum End- und Zwischenzustand des Moleküls; γ_Z ist die Halbwertsbreite.

In Gleichung (2-25) wird über alle Wellenvektoren k_s des gestreuten Photons und über alle Energieniveaus des Elektrons in den End- (E) oder Zwischenzuständen (Z) summiert. Dabei muß der Energiesatz nicht erfüllt sein. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ kann das Elektron jeden seiner Zustände besetzen, jedoch nur über eine entsprechend endliche Zeitspanne, somit steht der Ausdruck im Nenner jeweils für die maximale Verweildauer im Zwischenzustand Z . Der erste Bruch beschreibt die Wechselwirkung von anregendem Licht und Elektron, beginnend mit dem Matrixelement des Übergangs vom Anfangszustand A in einen Zwischenzustand Z (rechte Klammer), wobei von den N beteiligten Photonen der Frequenz ω_0 ein Photon wechselwirkt, aber kein gestreutes Photon emittiert wird. Die linke Klammer beschreibt den Übergang von diesem Zwischenzustand Z in einen Endzustand E unter Emission des Photons der Frequenz ω_s . Der zweite Bruch berücksichtigt, daß jeder Zustand eingenommen werden kann, wobei der Übergang aus dem Anfangszustand vom gestreuten Photon der Frequenz ω_s bewirkt wird und beim weiteren Übergang in den Endzustand ein anregendes Photon beteiligt ist. Hierbei liegt der Endzustand E über dem Zwischenzustand Z . Die Wechselwirkungsoperatoren $\hat{H}_{e,0}$ und $\hat{H}_{e,s}$ geben die Übergangswahrscheinlichkeiten an und die Einführung der δ -Funktion bewirkt die Gültigkeit des Energieerhaltungssatzes.

Virtuelle Niveaus kommen in dieser Beschreibung nicht mehr vor. Dieser Begriff steht für die Summation über alle möglichen Zwischenzustände; er reicht für die Interpretation des Raman-Effekts in der Regel aus. Der Resonanz-Raman-Effekt läßt sich jetzt so verdeutlichen: Existiert ein reales Energieniveau um $\hbar\omega_0$ über dem Anfangszustand, so sind die Matrixelemente der entsprechenden Übergänge sehr groß und der Ausdruck im Nenner des ersten Bruchs (die „inverse Aufenthaltsdauer“) ist sehr klein. Dadurch erhöht sich die Übergangswahrscheinlichkeit für den Resonanz-Raman-Effekt im Vergleich zum einfachen Raman-Effekt enorm. Dies kann man praktisch ausnutzen, um eine signifikante Verstärkung der Raman-Streuung zu erreichen. Weil sowohl Proteine und alle Peptide als auch DNA und RNA mit ultravioletttem Licht elektronisch angeregt werden können, wird die

UV-Resonanz-Raman-Spektroskopie in der Biologie oft eingesetzt [33-35].

2.4.2 Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie

1974 wurde die sogenannte „Oberflächen-verstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) erstmals von Fleischmann, Hendra und McQuillan [36] beschrieben. In der Folgezeit wurde sie in vielen Untersuchungen zur Charakterisierung von Adsorbaten auf aufgerauhten Elektroden aus Silber, Gold, Kupfer und Platin sowie an metallischen Inselfilmen und Metallkolloiden eingesetzt [37-40]. Die Ursache der Verstärkung wird in der Literatur nicht einheitlich erklärt. Albrecht und Creighton führen sie auf eine komplexe chemische und physikalische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche zurück [41,42], wofür aber in jedem Fall eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche notwendig ist. Nach diesen Theorien sollen an bestimmten Spitzen, d.h. an Orten mit geeigneter Morphologie, bei Lichteinfall stark erhöhte, elektromagnetische Felder entstehen. Verstärkt wird das Raman-Spektrum der Moleküle, die sich gerade an diesen sogenannten „hot spots“ befinden. Dadurch ist die Reichweite dieses Effekts auf die unmittelbar an diesen Stellen gebundenen oder adsorbierten Moleküle [2] begrenzt: SERS ist ein lokaler Effekt. Aus diesem Grund wird SERS auch in der Einzelmolekülspektroskopie eingesetzt [1,3]. Die hohen elektromagnetischen Felder werden auf lokalisierte Oberflächenplasmonen zurückgeführt [43] und auf den sogenannten Spitzen- oder „lightning rod“- Effekt, der auf der Konzentration elektromagnetischer Feldlinien in Oberflächenbereichen hoher Krümmung beruht [44]. Dieser Effekt bewirkt beispielsweise, daß Moleküle auf einer Metallnadelspitze höhere Raman-Intensitäten zeigen als an der Flanke [45]. Elektromagnetische Wechselwirkungen allein können die hohen Verstärkungsfaktoren jedoch nicht erklären. Semi-quantentheoretische Überlegungen wurden daher zur Erklärung des SERS-Effekts vorgeschlagen [46]: Zwischen Metall und Adsorbaten könnte demnach Ladung ausgetauscht werden und so ein gekoppelter Zustand entstehen, der durch Licht resonant angeregt werden kann. Der Verstärkungsprozeß ließe sich so mit dem Resonanz-Raman-Effekt vergleichen [47-49]. Eine endgültige Theorie zum SERS-Effekt steht aber trotz intensiver Forschungsarbeiten noch aus [50-54].

Um die Wechselwirkungen der Oberflächenplasmonen mit Raman-streuenden Molekülen ohne die Beteiligung des SERS-Effektes untersuchen zu können, werden in der vorliegenden Arbeit möglichst glatte Ag-Schichten hergestellt und durch die Bedeckung mit einer Monoschicht Alkanthiolat eine direkte Kopplung der Probenmoleküle mit der Ag-Schicht vermieden.

Die Kopplung des Oberflächenplasmons an Raman-streuende Moleküle wird in der Literatur stets über die Anregung von Dipolschwingungen durch das elektromagnetische Feld der Oberflächenplasmonen beschrieben [55,56]. Das induzierte Dipolmoment berechnet sich demnach wie in (2-20) aus dem lokalen elektrischen Feld und dem Raman-Tensor.

$$\underline{\underline{\mu}}(t) = \underline{\underline{\alpha}}(t) \underline{E}_{\text{lok}} \quad (2-26)$$

Zur Berechnung der Strahlung des induzierten Dipols wird das Lorentzsche Reziprozitätstheorem herangezogen.

$$\underline{E}_1(r_2) \underline{\mu}_2 = \underline{E}_2(r_1) \underline{\mu}_1 \quad (2-27)$$

Befinden sich in einem beliebig inhomogenen und anisotropen Medium zwei Dipole $\underline{\mu}_1$ und $\underline{\mu}_2$ an den Orten r_1 und r_2 , die jeweils die elektrischen Felder $\underline{E}_1$ und $\underline{E}_2$ erzeugen, so läßt sich damit die Aussage über das Feld des einen Dipols am Ort des anderen Dipols machen. Wenn $\underline{\mu}_1$ der strahlende Dipol des Raman-streuenden Moleküls an der Silberoberfläche ist, so erlaubt das Theorem durch Einführung eines zusätzlichen fiktiven Dipols $\underline{\mu}_2$ am Ort r_2 des Detektors, das unbekannte Feld des strahlenden Dipols am Ort des Detektors zu berechnen. Nach [57] läßt sich die vom Dipol $\underline{\mu}$ abgestrahlte Leistung berechnen:

$$P = \int d\Omega \frac{\left| \underline{\mu} \cdot \underline{E}_{\text{lok}} \right|^2}{\left| \underline{E}_{\text{ein}} \right|^2} \quad (2-28)$$

Die Integration muß über den gesamten Raumwinkelbereich durchgeführt werden. Damit läßt sich die Gesamtverstärkung durch das elektromagnetische Feld der Oberflächenplasmonen berechnen.

2.5 Fluoreszenzspektroskopie

Unter Fluoreszenz versteht man die Luminiszenz von Stoffen, die nach Anregung mit Licht, UV-Licht, Röntgen und γ -Strahlung innerhalb sehr kurzer Zeit (typisch 10^{-6} s) zur Lichtemission gleicher Wellenlänge (Resonanzfluoreszenz) oder längerer Wellenlänge führt. Fluoreszenzspektren können durch Emissions- (Anregung mit Licht konstanter Wellenlänge und Bestimmung der Fluoreszenz über einen weiten Spektralbereich) oder Anregungsfluoreszenzspektroskopie (Fluoreszenzintensität bei einer Wellenlänge wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichts registriert) bestimmt werden. Die beobachteten Fluoreszenzintensitäten lassen sich mit dem Franck-Condon-Prinzip erklären;

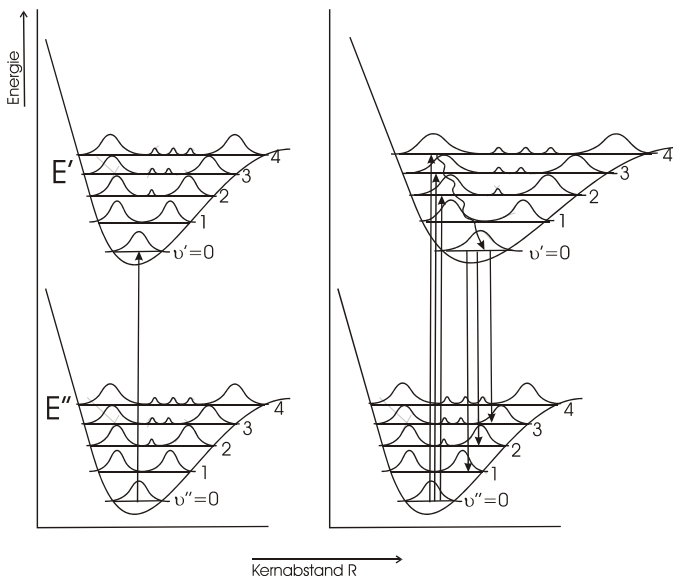


Abb. 2-10

Franck-Condon-Prinzip bei gleichbleibenden (l.) und verschobenem (re.) Kernabstand eines zweiatomigen Moleküls

dies soll an Hand der Abb. 2-10 erläutert werden, wobei die Rotationsterme zunächst vernachlässigt werden. Es macht in sehr anschaulicher Weise von der Tatsache Gebrauch, daß die Elektronenbewegung schnell im Vergleich zur Kernbewegung erfolgt. Während eines elektronischen Überganges werden sich deshalb Lage und Geschwindigkeit der Kernkoordinaten kaum ändern. Elektronenübergänge erfolgen dementsprechend überwiegend bei konstantem Kernabstand und mit größter Wahrscheinlichkeit zwischen Maximalwerten der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne am größten ist. Weil letztere aber über einen gewissen Bereich „verschmiert“ ist, gibt es jedoch nicht einen scharfen Übergang mit definierter Schwingungsanregung, sondern man erhält mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit Übergänge zu benachbarten Schwingungsniveaus. Die quantentheoretische Formulierung besagt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit durch das Franck-Condon-Integral bestimmt wird:

$$\int \xi_{v'}(R) \xi_{v''}(R) dV_{\text{Kerne}} \quad (2-29)$$

d.h. das Überlappungsintegral der Kernschwingungs-Funktion $\xi_{v''}$, die mit dem elektronischen Grundzustand E'' verknüpft ist, mit der Funktion $\xi_{v'}$, die zum elektronischen Anregungszustand E' gehört, bei der Auslenkung R , integriert über das gesamte Molekül-Volumen. Im speziellen Fall, daß sich bei der Elektronen-Anregung der Kernabstand nicht ändert $R_e'' = R_e'$, liegen die beiden Potentialkurven mit ihren Minima senkrecht übereinander. Der senkrechte Übergang vom Grundzustand $v'' = 0$ zu Zustand $v' = 0$ ist dann am stärksten. Alle anderen vibronischen Übergänge sind schwächer, wenn wir annehmen, daß das Molekül sich anfänglich im elektronischen Grundzustand mit $v'' = 0$ befindet (siehe Abb. 2-10 links).

Meistens ist jedoch der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand größer als im Grundzustand: $R_e'' < R_e'$. Dies bedeutet eine Lockerung der Bindung beim Übergang. Wenn im elektronischen Grundzustand nur der Ausgangszustand $v'' = 0$ besetzt ist, erhält man Übergänge von $v'' = 0$ in mehrere v' -Niveaus des elektronischen Anregungszustand entsprechend den Überlappungsintegralen (siehe Abb. 2-10 rechts).

Wenn mit der Absorption eine Bindungsverfestigung verbunden ist ($R_e'' > R_e'$), dann ergibt sich ein ähnliches Bandenspektrum.

Das Franck-Condon-Prinzip erklärt die unterschiedlichen Bandenspektren mit der Änderung des Kernabstands bei elektronischer Anregung. Besonders wichtig sind die beiden Extremfälle: Moleküle ohne Kernabstandsänderung bei Anregung zeigen ein sogenanntes „Gruppenspektrum“, während Moleküle mit sehr großer Kernabstandsänderung ein sogenanntes „Reihenspektrum“ zeigen.

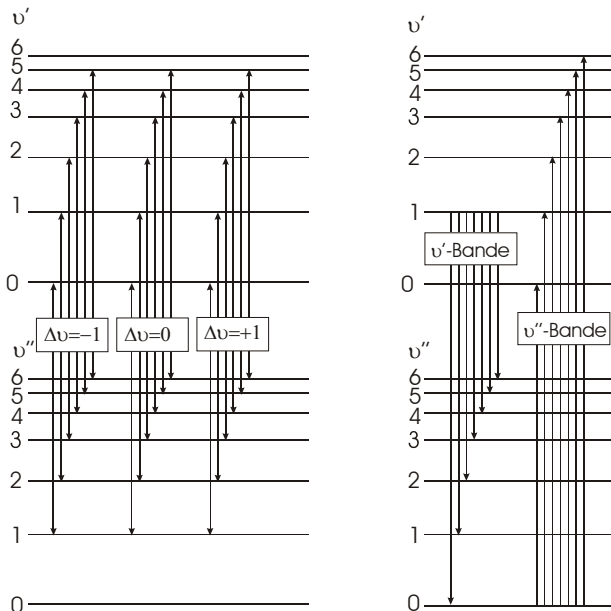


Abb. 2-11

Links: Beispiel für ein „Gruppenspektrum“ (Kernabstände des Moleküls differieren in beiden elektronischen Zuständen kaum). Rechts: Beispiel für ein „Reihenspektrum“ (Kernabstände des Moleküls differieren in beiden elektronischen Zuständen kaum).

Im Fall $R_e'' = R_e'$ erhält man ein in Abb. 2-11 links gezeigtes Gruppenspektrum: Es besteht aus den Übergängen $\Delta v = 0$ und den weniger intensiven Übergängen $\Delta v \pm 1$. Das Spektrum besteht aus wenigen Gruppen eng beieinander liegender Banden (z.B. CN und C). Im Fall $R_e'' < R_e'$ erhält man dagegen in Absorption bevorzugt eine Bande mit gleichem unteren Zustand, in Emission eine dagegen verschobene mit gleichem oberen Zustand. Ein solches zum Beispiel beim J_2 -Molekül zu

beobachtendes Reihenspektrum ist schematisch in Abb. 2-11 rechts schematisch dargestellt. Die Abstände zwischen den Banden ergeben direkt die Größe der Schwingungsquanten in den verschiedenen elektronischen Zuständen.

Man kann so aus der Intensitätsverteilung innerhalb der vibronischen Komponenten des Spektrums, also innerhalb eines Bandenspektrums Rückschlüsse darauf ziehen, ob und wie sich der Gleichgewichtsabstand R_e der Kerne im Molekül zwischen Grund- und Anregungszustand ändert.

In Emission beobachtet man im Prinzip die gleichen Bandenspektren wie in Absorption. Auch hier gilt das Franck-Condon-Prinzip und man erhält „senkrechte“ Übergänge von der höheren Potentialkurve zu derjenigen des Grundzustands wie in Abb. 2-10 rechts gezeigt. Allerdings ist der Ausgangspunkt der Emission nicht notwendiger Weise mit dem Endpunkt eines Absorptionsprozesses. Die Ankopplung des durch Absorption erreichten angeregten Zustands an das Strahlungsfeld ist häufig relativ schwach, so daß durch Stöße mit anderen Molekülen zwischen Absorption und Emission eine Relaxation innerhalb des angeregten Moleküls, verbunden mit einer Einstellung auf den neuen Gleichgewichtsabstand, stattfinden kann. Wie schnell eine solche Relaxation im Anregungszustand und eine neue Thermalisierung abläuft, hängt entscheidet von der Wechselwirkungs-Möglichkeit mit der Umgebung, z.B. in Gasen vom Druck ab. Bei einem Molekül in kondensierter Phase geschieht die Thermalisierung in einigen Picosekunden. Das Emissionsspektrum eines Moleküls hängt also nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch von der Möglichkeit des Moleküls, Schwingungsquanten abzugeben, bevor eine Emission bevorzugt aus dem Zustand $v' = 0$ erfolgt. So läßt sich auch eine Art Spiegelbildlichkeit zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum mit dem Übergang ($v' = v'' = 0$) als Mitte erklären.

Auf Grund des Franck-Condon-Prinzip und der Lösungsmittelverbreiterung erhält man auch bei der Anregung des in Wasser gelösten Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin 6G mit monochromatischem Licht des Argon-Lasers ($\lambda = 514,5\text{nm}$) ein breites kontinuierliches Emissionsspektrum sehr breit. Dieses wurde in dieser Arbeit genutzt,

um intensives Licht verschiedener Wellenlänge zur Verfügung zu haben, das durch Wechselwirkung des Rhodamins 6G mit Oberflächenplasmonen emittiert wurde.

Fluoreszenzfarbstoffe werden seit 1966 in Farbstofflasern eingesetzt, die das breite Emissionsspektrum nutzen, um eine Laserwellenlänge präzise innerhalb eines möglichst großen Bereiches einstellen zu können [58]. Inzwischen werden Farbstofflaser kommerziell vertrieben bedienen einen großen Anwendermarkt in Medizin und Unterhaltung. Eine weitere Anwendung von Fluoreszenzfarbstoffen ist das „Labeling“. Dieses Verfahren kommt in der modernen Biologie sehr häufig zum Einsatz. Moleküle können mit fluoreszierenden Stoffen markiert werden, um ihr Verhalten zum Beispiel im Lasermikroskop verfolgen zu können [59,60].

2.5.1 Oberflächenplasmonen-angeregte Fluoreszenz

In einer Arbeit von Vasilev, Knoll und Kreiter [10] wird die Fluoreszenz-Anregung des organischen Fluorophors (1,1',3,3',3'-hexamethylindodicarbocyanin) DiIC1(5) durch Oberflächenplasmonen in einem „ultraglatten“ (Rauigkeit ≤ 1 nm) Au-Film auf Glimmer beschrieben; solche glatten Filme werden mit einer speziellen Methode erzeugt. Die Verbindung DiIC1(5) hat nur eine kleine Oszillatorstärke und besitzt keine Übergangsdipolmomente mit definierter Richtung. Die SP's werden in einer Kretschmann-Anordnung mit linear polarisiertem He-Ne Laserlicht ($\lambda = 632.8$ nm) angeregt und die Reflektivität und die Fluoreszenzintensität von DiIC1(5) als Funktion des Winkels (in einem Bereich von 25° in der Nähe des Resonanzwinkels) sowie für unterschiedliche Polarwinkel der Emission bestimmt. Dabei wird sowohl die Emission in den luftgefüllten Halbraum als auch die Emission durch das Prisma erfaßt. Der Au-Film ist mit einem als „Spacer“ dienenden Polymer definierter Schichtdicke (1 bis 60 nm) bedeckt, der durch chemische Kopplungsreaktionen mit Poly(allylamin) und Poly(styrolsulfonat) hergestellt wird und der ebenfalls sehr glatt ist (Rauigkeit ≤ 3 nm). Die Polarisationsanisotropie des emittierten Lichts wurde mit einem Polarisator vor dem Detektor bestimmt.

Diese Ergebnisse dieser Experimente werden durch einen Ansatz im Rahmen der klassischen elektromagnetischen Theorie beschrieben. Die Fluoreszenz-Intensität I_f wird über die Gleichung

$$I_f = P_{\text{ex}} \frac{P_{\text{rad,det}}}{P_{\text{rad,tot}} + P_{\text{nr}}} \quad (2-30)$$

beschrieben, wobei P_{ex} die Anregungsrate, $P_{\text{rad,det}}$ die vom Detektor bestimmte Rate der Photonen ist, die unter dem Polarwinkel emittiert werden, $P_{\text{rad,tot}}$ die gesamte elektromagnetische Zerfallsrate und P_{nr} die Rate des strahlungslosen Zerfalls bedeuten.

Diese Raten sind durch

$$P_{ex} = |\mu_{ex} \cdot E_{ex}|^2 \quad (2-31)$$

und

$$P_{rad,tot} = P_{rad,0} \left(1 + \frac{6\pi\epsilon_0 n_{Luft}^2}{\mu_{em}^2 k_{Luft}^3} \text{Im}(E_{br} \cdot \mu_{em}^*) \right) \quad (2-32)$$

gegeben.

Weiterhin wird auch die Intensität eines Ensembles aus Fluorophoren (an der Grenzfläche zwischen Luft und Polymer lokalisiert) angegeben, unter der Annahme, daß die Anregungs- und Abregungs-Übergangsdipolmomente jede Orientierung annehmen können, aber der Winkel $\beta_{em,ex}$ zwischen ihnen einen konstanten Wert hat.

$$I_{gemessen} \sim \int d\Omega_{\mu,em} \left[\cos(\beta_{em,ex}) I_f(\hat{\mu}_{ex} = \hat{\mu}_{em}) + \frac{\sin(\beta_{em,ex})}{\sqrt{2}} I_f \left(\hat{\mu}_{ex} = \frac{\hat{\mu}_{em} \times \hat{y}}{|\hat{\mu}_{em} \times \hat{y}|} \right) \right] \quad (2-33)$$

Die Integration muß hier über alle möglichen Orientierungen des Emissionsdipols durchgeführt werden. $\hat{y}$ ist der kartesische Einheitsvektor senkrecht zur Einfallsebene.

Die Kopplung von Oberflächenplasmonen an Fluorophore wird in der Literatur demnach ebenfalls auf die Induzierung eines Dipols durch das elektromagnetische Feld der Oberflächenplasmonen zurückgeführt, analog zur Kopplung an Raman-streuende Moleküle.

3 Experimentelles

3.1 Herstellung der Ag-Schichten und der SAM

3.1.1 Glassubstrate

Für die Herstellung der Silberschichten wurden planparallele Substrate aus Borosilikatglas ($n=1,475$, Maße: $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$) und Lanthanschwerflintglas ($n=1,7$, $10 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$) eingesetzt.

Verschiedene Reinigungsprozeduren kamen zur Anwendung. Die besten Reinigungsergebnisse wurden mit speziellen Glasreinigungsmitteln erzielt: Deconex® und Neodisher® N. Deconex ist ein mildalkalisches Reinigungskonzentrat mit Kaliumhydroxid und Aktivchlor, das die organischen Verbindungen aus der Glasproduktion von der Substratoberfläche entfernt ohne die sie anzugreifen. Zur Neutralisation und Ablösung der verbleibenden alkalischen Substanzen dient Neodisher® N. Der komplette Reinigungszyklus gestaltet sich wie folgt: Jeweils 15 min im Ultraschallbad bei 70°C (außer Aceton bei 50°C):

Vorreinigung	Hauptreinigung
1) Aceton p.a.	4) Deconex®
2) Ethanol p.a.	5) Neodisher®
3) Reinstwasser	6) Reinstwasser
	7) Aceton p.a.

Um eine möglichst rückstandsfreie Trocknung zu gewährleisten, wird das Glassubstrat während der Reinigungsschritte in einem speziell angefertigten doppelten Glasröhrchen aufbewahrt.

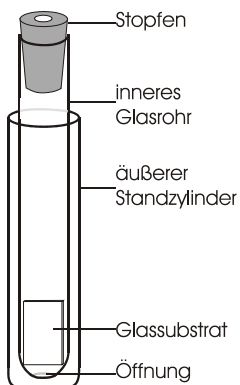


Abb. 3-1
Doppeltes Glasrohr zur Reinigung der Glassubstrate

Die Abb. 3-1 zeigt zwei ineinander gesteckte Röhrchen. Der Durchmesser des inneren Röhrchens ($d=16\text{ mm}$) ist gerade so bemessen, daß die Glasplättchen aufrecht stehen. Unten befindet sich eine Öffnung, aus der Glassubstrat nicht hinausfallen kann. Die in das innere Röhrchen gefüllte Reinigungsflüssigkeit strömt durch dieses Loch ebenso in den äußeren Standzylinder. Mit diesem einfachen System lassen sich einerseits die Flüssigkeiten leicht austauschen, ohne das Substrat zu berühren, andererseits ermöglicht es eine schnelle rückstandsfreie Verdunstung des Acetons im letzten Reinigungsschritt: An das innere Röhrchen wird über einen Stopfen Stickstoff 4.0 eingeleitet. Das erhitzte Aceton wird auf diese vom Stickstoff verdrängt und es entstehen perfekte Trocknungsergebnisse.

Die Behandlung mit Caroscher Säure (eine Mischung aus 30 %igem Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure), wie es oft zur Glasreinigung eingesetzt wird, greift das Lanthanschwerflintglas auch bei kurzer Einwirkdauer ($t < 60\text{ s}$) stark an. Aus diesem Grund wurde auf dieses Verfahren verzichtet.

3.1.2 Vakuumapparatur

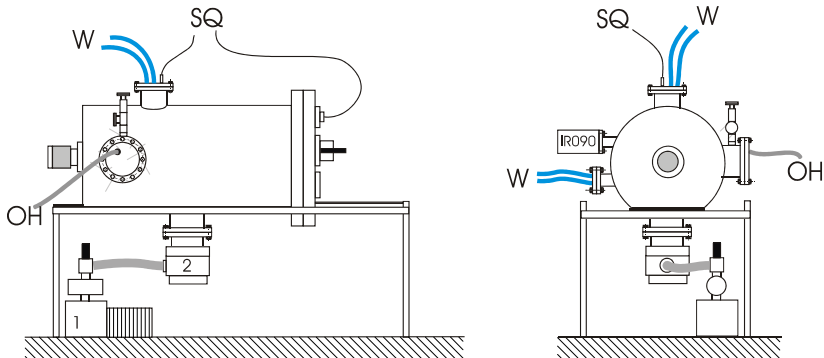


Abb. 3-2

Aufdampfpräzipient W: Kühlwasserleitungen, SQ: Meßleitung Schwingquarz, OH: Stromversorgung ohmsche Heizung

Die Abb. 3-2 zeigt den schematischen Aufbau der Vakuumapparatur für die Herstellung der Ag-Aufdampfschichten. Gepumpt wird mit einer Drehschieberpumpe 1 (Alcatel Pascal 2021 SD); Feinvakuum $\sim 10^{-3}$ mbar und mit einer Turbomolekularpumpe 2 (Pfeiffer TMU 260 mit Steuergerät TCP 121), die ein Hochvakuum ($\sim 10^{-7}$ mbar) erzeugt. Der Druck wird mit einem System der Firma Leybold bestehend aus dem Meßkopf IRO90 und dem Steuerungs- und Anzeigegerät Combivac IT23 gemessen. Hierbei handelt es sich um ein kombiniertes Druckmeßgerät, das zwischen 10^{-9} mbar und Atmosphärendruck lückenlos arbeitet.

Bei einem Druck von etwa 1×10^{-7} bar wird ein 0,1 mm dickes und 7 mm breites Wolframschiffchen Ws (siehe Abb. 3-3 und Abb. 3-4) mit typischen Stromstärken im Bereich von 45 A bis 55 A (Netzgerät: Evapatrol Veeco VES770) auf Temperaturen zwischen 1000 und 1500 °C erhitzt. Die Stromstärke wird induktiv mit einer Stromzange SZ gemessen. Das im Wolframschiffchen befindliche Metall (Silber, Gold oder Aluminium) schmilzt und verdampft. Die freie Flugbahn der Metallatome wird durch eine Blende auf einen Bereich um das Glassubstrat (Probe) und den Schwingquarzen Sq1 und Sq2 begrenzt,

die die aufgedampfte Schichtdicke kontrollieren. Der Schwingquarz Sq1 ist direkt neben dem Glassubstrat positioniert, so daß von möglichst gleichen Aufdampfraten auf dem Schwingquarz und dem Glassubstrat ausgegangen werden kann. Mit den Schließblechen Sb1 und Sb2, die von außen verschoben werden können, kann sowohl die Aufdampfquelle, als auch das Glassubstrat abgedeckt werden.

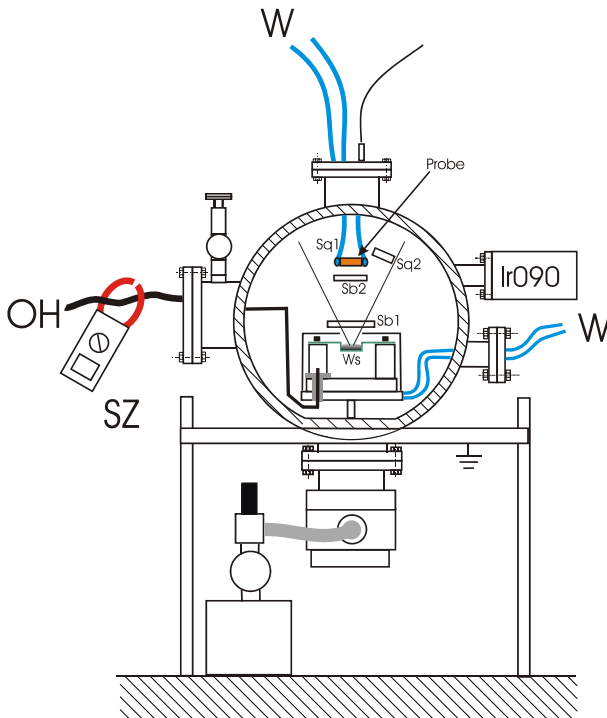


Abb. 3-3
Skizze 1 zum
Aufdampfen von
Silberschichten

Um Verunreinigungen aus dem Aufdampfmaterial zu entfernen, wird es zuvor mindestens eine Stunde lang bei ca. 30 A auf einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur gehalten. Währenddessen sind die Schließbleche geschlossen. Bei geöffnetem Schließblech Sb1 werden die Schwingquarze Sq1 und Sq2 bedampft und es kann die gewünschte Aufdampfrate eingestellt werden. Anschließend wird bei

geschlossenem Schließblech Sb1 Schließblech Sb2 geöffnet, um schließlich den eigentlichen Aufdampfprozeß durch Schließblech Sb1 beginnen und beenden zu können.

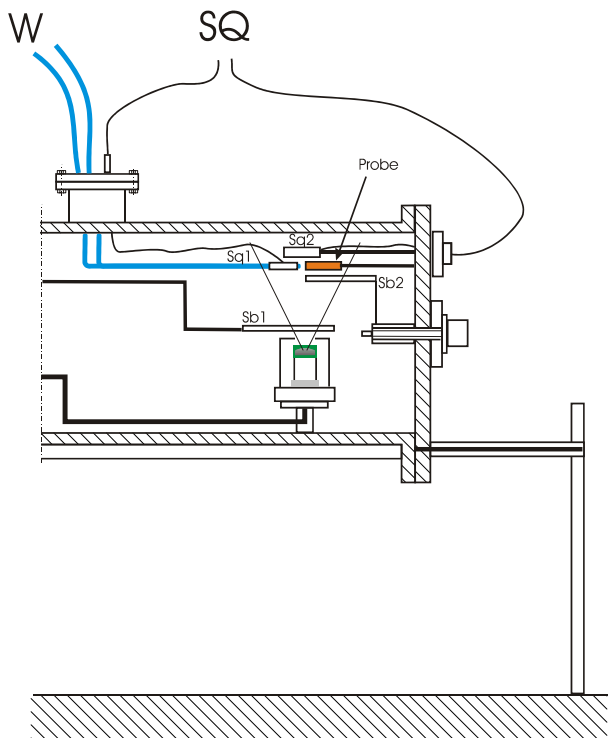


Abb. 3-4

Skizze 2 zum Aufdampfen von Silberschichten

3.1.3 Schwingquarzmethode

Zur Schichtdickenbestimmung während des Aufdampfprozesses werden zwei Schwingquarze eingesetzt. Sie schwingen – angeregt durch eine selbstgefertigte Oszillatorschaltung - in der von ihrer Masse abhängigen Resonanzfrequenz im Bereich von 5 MHz. Die Änderung der Resonanzfrequenz Δf des Quarzplättchens ist proportional zur Massenänderung Δm und damit auch zur Schichtdickenänderung Δd , solange $\Delta m \ll m_0$ bzw. $\Delta d \ll d_0$ gilt.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta m}{m_0} = -\frac{\Delta d}{d_0} \quad (3-1)$$

Wird auf den Schwingquarz der Dichte ρ_Q ein Material bekannter Dichte ρ_M aufgebracht, kann dessen Schichtdicke d_M wie folgt aus der Resonanzverschiebung bestimmt werden:

$$d_M = \Delta f \frac{\rho_Q d_0}{\rho_M f_0} \quad (3-2)$$

Eine typische Fehlerquelle ist die Temperaturabhängigkeit der Resonanz des Schwingquarzes. Die den Schwingquarz erhitzende Strahlung des dampfenden Materials läßt sich nicht vermeiden, aus diesem Grund wird die Halterung des Schwingquarzes mit einer Kühlleitung wassergekühlt. Mit einem Frequenzzähler (TTi TF830) wird die Schwingfrequenz mit einem Fehler von ± 1 Hz gemessen.

3.1.4 Tolansky-Mikroskopie

Die Kalibrierung der Frequenzverschiebung Δf bezüglich d_M erfolgte mit einem Mikroskop-Interferometer nach Tolansky. Es besteht aus einem Michelson-Interferometer, das durch einen kippbaren Spiegel unterschiedlicher Reflektivitäten erweitert wird. Monochromatisches Licht der Wellenlänge λ bestrahlt, nachdem es eine Streuscheibe passiert hat, über einen Strahlteiler M1 die reflektierende Probe und einen kippbaren Spiegel M2. Die auf diese Weise diffus beleuchteten Stellen der Probe und des Spiegels M2 bilden Interferenzmuster in der Kamera K.

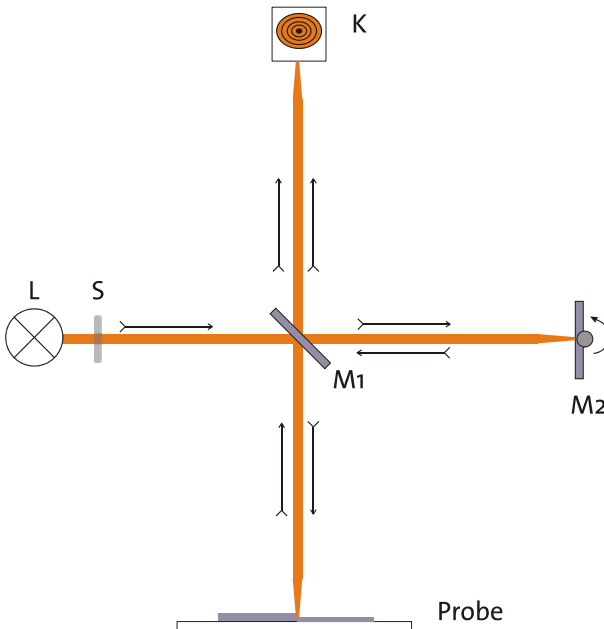


Abb. 3-5
Skizze zum Tolansky-
Interferometer

Wenn weder Probe noch Spiegel M2 eine Kante aufweisen, lassen sich die Interferenzringe durch entsprechende Vergrößerung als parallel verlaufende Streifen abbilden. Die Verkippung des Spiegels M2 zur

Probe verändert die optische Weglänge auf dem Hin- und Rückweg um eine Strecke von insgesamt $d = 2a \sin(\varphi/2)$. Hierin ist a der Abstand vom Kippunkt zum Bildpunkt. Zwei nebeneinander liegende Interferenzminima weisen einen optischen Gangunterschied von λ auf. Bei senkrechter Stellung der Probe im Strahlengang sind zwei Punkte des Spiegels M2, die mittig auf benachbarten Interferenzstreifen abgebildet werden, in Richtung der optischen Achse um $d = \lambda/2$ gegeneinander verschoben.

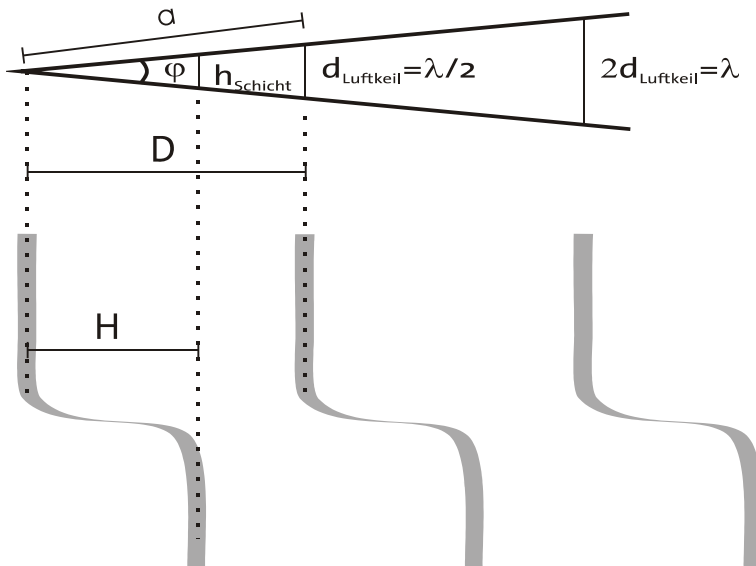


Abb. 3-6

Prinzip der Schichtdickenbestimmung aus dem Interferogramm

Wird eine Probenkante in der Kamera abgebildet, sind die Interferenzstreifen an dieser Stelle verschoben, weil nun der optische Weg dies- und jenseits der Kante unterschiedlich ist. Die tatsächliche Höhe der Kante lässt sich mit dem Strahlensatz bestimmen. Das Verhältnis des Abstands der unverschobenen Interferenzstreifen D zur

Verschiebung der Streifen H ist gleich dem Verhältnis der halben Wellenlänge zur Kantenhöhe der Probe:

$$\frac{D}{H} = \frac{d}{h} = \frac{\lambda}{2h} \Leftrightarrow h = \frac{\lambda}{2} \frac{H}{D} \quad (3-3)$$

Mit der verwendeten Na-Dampflampe mit ihren Doppellinien bei 589,6 nm und 589,0 nm lassen sich daher Schichtdicken oberhalb von 100 nm problemlos bestimmen. Bei kleineren Schichtdicken wird die Auflösung zunehmend schlechter. Zur Kalibrierung des Aufdampfprozesses wurden Schichtdicken von ~150 nm verwendet. Zur Rauschunterdrückung wurde ein Interferenzbild mit einer CCD-Kamera bis zu 50 mal aufgenommen und anschließend summiert.

3.1.5 Selbstassemblierende Monoschichten

Durch die sehr einfache Technik der Selbstassemblierung von langkettigen Molekülen zu Monolagen („self-assembled monolayers“, SAM's) lassen sich auf oxidischen und metallischen Oberflächen ultradünne Schichten aus organischen, dicht gepackten Molekülen präparieren. Bisher wurden im Wesentlichen drei Systeme untersucht: Silane auf oxidischen Oberflächen, Fettsäuren auf Aluminiumoxid und Schwefelverbindungen auf Edelmetallen [61-75]. Die Moleküle, die in der Monolage abgeschieden werden, zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine funktionelle Gruppe für die Bindung zum Substrat tragen und eine weitere Funktionalität am anderen Ende, die sich nach dem Selbstorganisationsprozeß an der Oberfläche des Substrats befindet. Diese Funktionalität kann als Templat zur selektiven Abscheidung von anorganischen Materialien genutzt werden. Als Beispiel sei hier eine Schwefelfunktionalität, nämlich die Thiol-(SH)-Gruppe genannt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle mit Selbst-Assemblierungseigenschaften sind Alkanthiole. Diese bestehen in ihrer einfachsten Form aus einer Alkylkette, die an einem Ende von einer Methyl-Gruppe

(CH₃) und an ihrem anderen Ende von einer Thiol-Gruppe (-SH) terminiert wird. Die kovalente Bindung zum Substrat geschieht nach Abspaltung des Wasserstoffs über die Schwefelatome durch Thiolatbildung. Die hohe Ordnung der Alkanthiolat-Monolagen resultiert aus den intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten. Alkanthiolate lassen sich in verschiedenen Längen synthetisieren (dies hat einen direkten Einfluß auf die Stärke der Van-der-Waals Kräfte) und mit anderen Gruppen anstelle der Methylreste terminieren (Funktionalisierung). Auch innerhalb der Alkanketten können andere (z.B. aromatische) Molekülgruppen eingebaut werden. Da deren Platzbedarf im Allgemeinen jedoch größer ist, führt diese Substitution zu einer Herabsetzung des Ordnungsgrades und ist aus diesem Grund nicht berücksichtigt worden.

Nur kurz soll auf einige wenige Untersuchungen zur geometrischen Struktur der SAM eingegangen werden. Die bevorzugte Anbindung der Thiolate über den Schwefel zeigt sich in Photoelektronenspektren (XPS) charakterisiert [76]. Details der Struktur wurden durch X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spektroskopie, X-ray Photoelectron Diffraction (XPD) und Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht [77-80]. Hierbei zeigte sich, daß die gemittelte Orientierung der Alkylketten einen spezifischen, substratabhängigen Kipp- oder tilt-Winkel besitzen, der z.B. für Gold und InP(110) 34° und für Silber ca. 15° von der Normalen abweicht. Dieser Winkel resultiert aus den Abständen der möglichen Absorptionsplätze des jeweiligen Substrats und dem Bestreben der Alkylketten einen definierten, energetisch optimalen Abstand einzunehmen wie er von den Van-der-Waals Radien bestimmt wird.

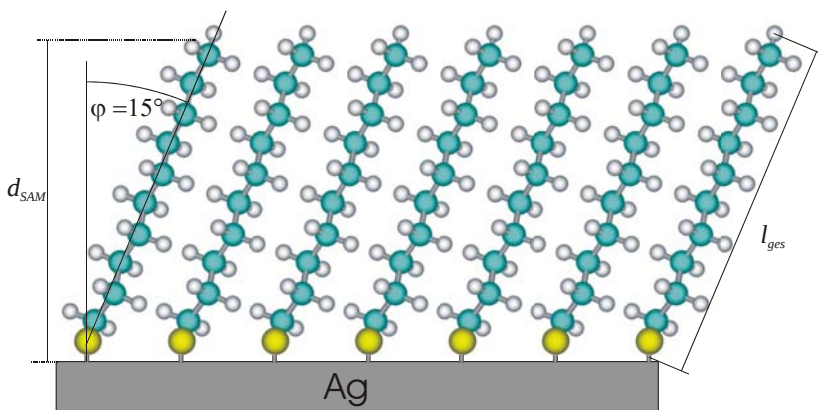


Abbildung 3-7

Schematische Darstellung der Orientierung einer Monolage Dekanthiolat auf Silber

Die Alkanthiolat-Monolagen bilden folgende Schichtdicken:

$$d_{SAM}(n) = l_{ges} \cos \varphi \quad (3-4)$$

mit $l_{ges} = l_{CH_3S} + n l_{CH_2}$. Die Länge des Methanthiolat-Moleküls beträgt $l_{CH_3S} = 458 \text{ pm}$ und die Länge eines einzelnen Alkylglieds $l_{CH_2} = 126 \text{ pm}$. Die Anzahl der Alkylglieder ist n [81]. Damit ergeben sich für die in dieser Arbeit verwendeten Alkanthiolate folgende Schichtdicken: Dodekanthiolat $d_{SAM} = 1,9 \text{ nm}$, Hexadekanthiolat $d_{SAM} = 2,4 \text{ nm}$ und Oktadekanthiolat $d_{SAM} = 2,6 \text{ nm}$.

Die Präparation der Monolagen erfolgt üblicherweise, indem eine μmolare bis mmolare Konzentration eines Alkanthiols in einem geeigneten, hochreinen Lösungsmittel (geeignet sind unter anderem Ethanol und Isooktan) aufgelöst wird. Das Substrat (z.B. eine Silberoberfläche) wird für ca. 36 h in die Lösung gelegt, herausgenommen, mit dem gleichen Lösungsmittel abgespült und in einem Stickstoffstrom getrocknet. Das Resultat ist eine hochgeordnete und stabile Monolage des Alkanthiols auf dem Substrat mit definierter Schichtdicke [75].

In der vorliegenden Arbeit ist es wichtig, daß die SAM das Silber vollständig abdecken; damit kann die Fluoreszenzspektroskopie angewendet werden, die sonst durch Ag gelöscht wird.

3.2 Optische Aufbauten

3.2.1 Reflektivität der Ag-Schichten

Zur Bestimmung der Reflektivität der Ag-Schichten als Funktion des Einfallswinkels und insbesondere des Winkels, bei dem Oberflächenplasmonen im Silber angeregt werden („Resonanzwinkel“) dient der in Abb. 3-9 skizzierte optische Aufbau mit einem konventionellen ϑ - 2ϑ -Drehtisch. Auf ihm ist in der Mitte ein als Reflexionsprisma dienendes einfaches, rechtwinkliges Umlenkprisma aus Borfloatglas ($n=1,475$ bei $\lambda=514,5$ nm) montiert, auf das das Borfloatglassubstrat mit der Ag-Schicht gepreßt wird (siehe Abb. 3-8).

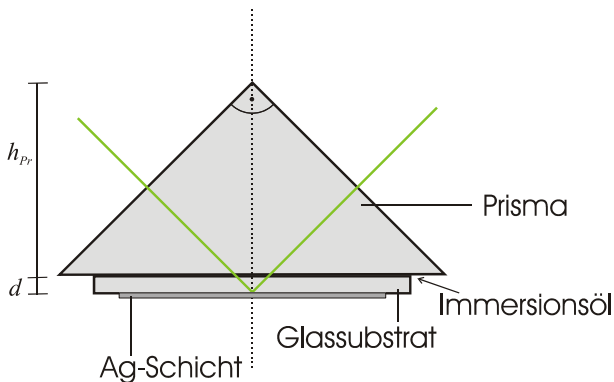


Abb. 3-8
Anordnung des
Ag-beschichteten
Glassubstrats am
Prisma

Die Ag-Schicht befindet sich dabei auf der äußeren Seite des Substrats; der Zwischenraum zum Prisma ist mit einer „Indexmatching“-Flüssigkeit ($n_0=1,515$) gefüllt. Die Abb. 3-8 verdeutlicht, daß diese Anordnung im

Prinzip nur die Prismenhöhe h_{pr} um die Dicke d des Glassubstrats erhöht. Daher wird bei den folgenden Skizzen aus Übersichtsgründen das Glassubstrat weggelassen werden.

In Abb. 3-9 wird gezeigt, wie der ankommende Lichtstrahl aus einer festen Richtung genau über die Mitte der Drehachse des Tisches gelenkt wird. Die reflektierende Fläche der Probe wird ebenfalls mit zwei Mikrometertischen exakt über der Drehachse positioniert. Auf dem äußeren Drehring des Tisches wird wahlweise ein Laserleistungsmesser oder eine Photodiode montiert, um die Intensität des reflektierten Lichts zu messen. Beide Meßinstrumente sind über eine serielle Schnittstelle mit dem Rechner verbunden, der ebenso den Schrittmotor 1 ansteuert, der den ϑ - 2ϑ -Drehtisch betreibt.

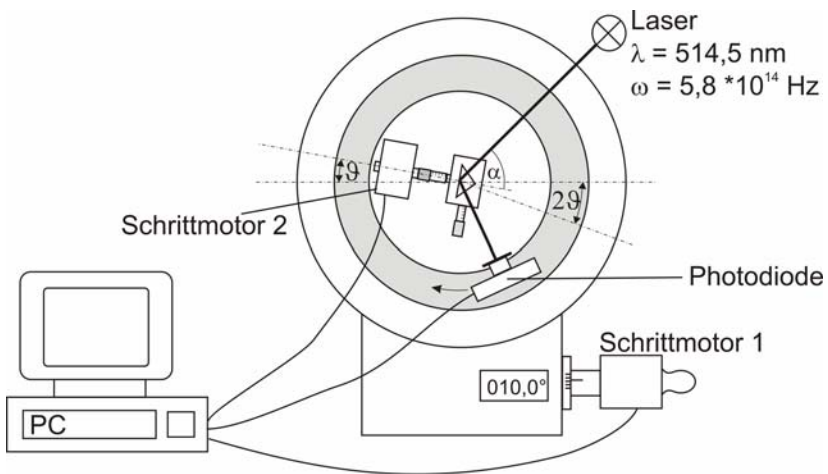


Abb. 3-9
Aufbau des modifizierten Drehtischs

Wie im Folgenden ausführlich gezeigt wird, verändert die Drehung des Umlenkprismas jedoch durch die Lichtbrechung die Symmetrie des Strahlenverlaufs. Nur bei senkrechtem Einfall des Laserstrahls auf einer

der Kathetenflächen und seiner Reflexion an der Hypotenusenfläche verläßt er das Prisma auf der anderen Kathetenfläche im Winkel von 90° zu ihr. Wird das Prisma aber beispielsweise um den Winkel $\vartheta=15^\circ$ mit der Drehachse im Reflexionspunkt P (siehe Abb. 3-10), senkrecht zur Papierebene gedreht, kommt der Lichtstrahl unter einem Winkel $\varphi=15^\circ$ auf die Kathetenseite und wird nach dem Snelliusschen Gesetz $\sin \varphi / \sin \psi = n$ gebrochen. Aus dem Brechungsindex $n= 1,475$ erhält man für den Wert von ψ $10,1^\circ$, d.h. der Lichtstrahl wird nicht mehr am ursprünglichen Reflexionspunkt P reflektiert und er verläßt das Prisma parallelverschoben, als ob er durch einen entsprechend gedrehten Spiegel M reflektiert worden wäre. Der um $2\vartheta=30^\circ$ gedrehte Detektor wird daher vom Laserstrahl nicht mehr getroffen.

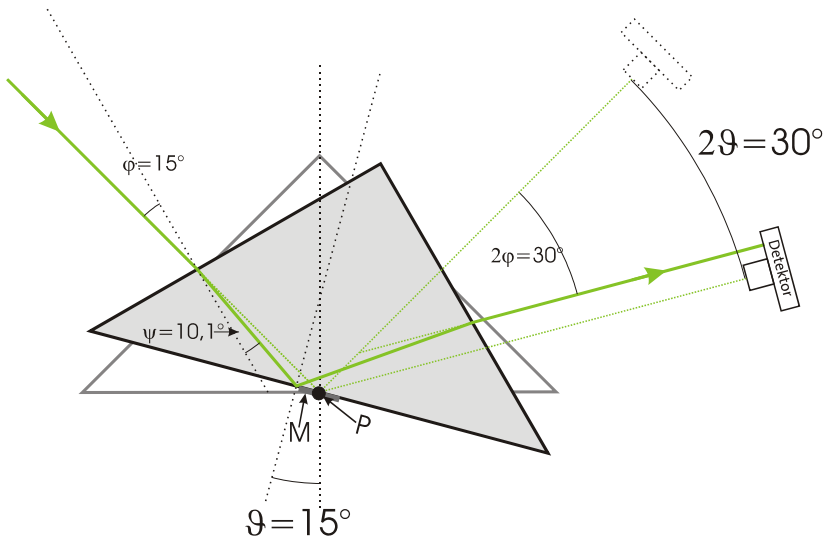


Abb. 3-10

Strahlenverlauf am gedrehten Umlenkprisma: Bei einem Einfallswinkel von 15° wird der Detektor verfehlt

Wird nun das Prisma um Δz senkrecht zur Hypotenusenfläche verschoben, läßt sich die Lichtbrechung kompensieren. Der Wert von Δz ergibt sich aus einfachen geometrischen Konstruktionen

$$\Delta z = h \frac{\cos(\varphi)}{\cos(45-\varphi)} \left[\frac{\cos(45+\psi)}{\cos(\psi)} - \frac{\cos(45+\varphi)}{\cos(\varphi)} \right] \quad (3-5)$$

mit $\varphi = \vartheta$, $\psi = \arcsin(\sin(\varphi)/n)$ und h als Höhe der Querschnittsfläche des Prismas.

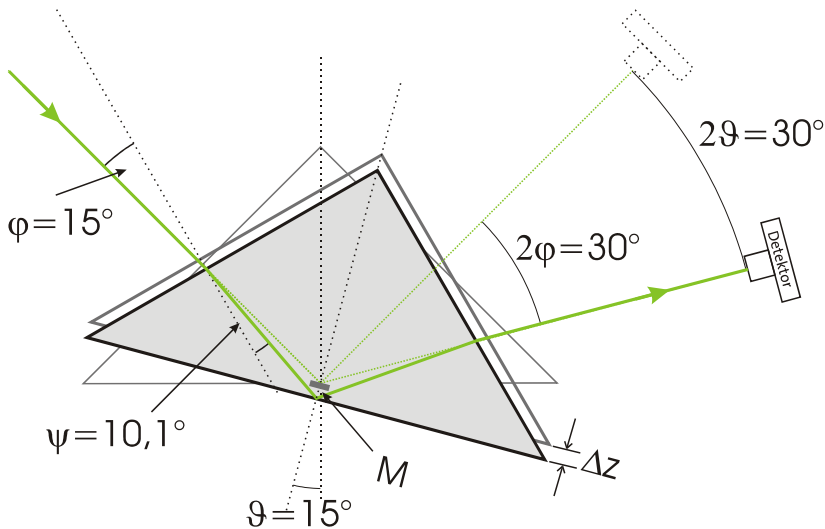


Abb. 3-11

Strahlenverlauf durch das Umlenkprisma mit Translationskorrektur Δz zur Kompensation Lichtbrechungseffekten

Die Abb. 3-11 zeigt den Strahlenverlauf nach Verschiebung des Prismas um Δz . Der Laserstrahl trifft den Detektor mittig, als wäre er vom Spiegel M reflektiert worden. Diese Verschiebung wird durch einen auf dem Innenteil des Drehtischs montierten Linearverschiebetisch erreicht, der von einem Schrittmotor 2 (siehe Abb. 3-9) betrieben wird. Mit diesem Aufbau lassen sich SPR-Messungen mit einer relativen Winkelgenauigkeit von $0,01^\circ$ durchführen. Weil ein Klemmechanismus zur Fixierung des Prismas verwendet werden muß, wird die absolute

Winkelposition mit Hilfe des Winkels der Totalreflexion für jede Messung festgelegt werden. Dies ist möglich, weil der Winkel der Totalreflexion im SPR-Spektrum der Ag-Schicht noch gut zu erkennen ist (vgl. Abb. 2-7) und nicht von der Silberschicht beeinflusst wird (siehe Abschnitt 4.2). Der Einfallswinkel α ist im weiteren stets der Winkel zur Normalen der Hypotenusenfläche des Umlenkprismas:

$$\alpha = 45^\circ - \arcsin\left(\frac{1}{n} \sin \vartheta\right) \quad (3-6)$$

3.2.2 Winkelabhängige Streulichtdetektion

Bei bisherigen Arbeiten zur SP-verstärkten Raman-Streuung wurden Optiken eingesetzt, deren Akzeptanzwinkel groß waren, um möglichst viel Streulicht zu sammeln [15,56]. Die Akzeptanzwinkel wurden stets größer gewählt als der doppelte SP-Resonanzwinkel. Die effiziente Einkopplung dieses Streulichts in ein Spektrometer gestaltet sich aber sehr schwierig, weil Spektrometer üblicherweise mit Akzeptanzwinkeln unter 10° arbeiten: Wenn eine Sammeloptik in der Lage ist, Licht unter einem Akzeptanzwinkel von beispielsweise 90° zu erfassen und ihn unter einem Akzeptanzwinkel von 10° abzubilden, so bewirkt die Abbildung unter Vernachlässigung von Abbildungsfehlern eine mehr als 11-fache Vergrößerung.

Diese einfachen strahlenoptischen Überlegungen und die besondere Anisotropie des SP-induzierten Streulichts (siehe Abb. 3-1) waren die Gründe für eine winkelabhängige Untersuchung des SP-induzierten Emissionslicht mit der Fragestellung: Hängen der Einfallswinkel des Laserstrahls, der für die Anregung der Oberflächenplasmonen gewählt werden muß, und die Abstrahlcharakteristik des durch Oberflächenplasmonen angeregten Emissionslichts miteinander zusammen? Und wenn ja: Gibt es Vorzugsrichtungen für die Emission von Raman-Streu- oder Fluoreszenzlicht?

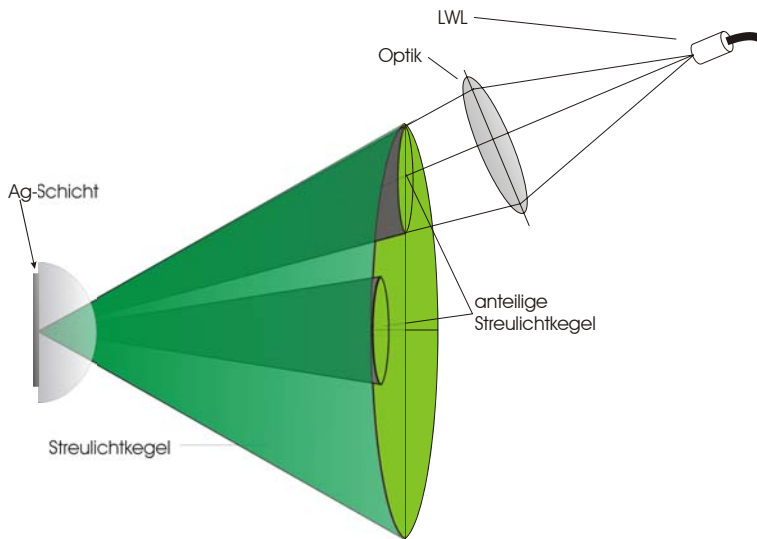


Abb. 3-12

Skizze zum Konzept der winkelabhängigen Streulichtdetektion

Für die winkelabhängige Untersuchung des SP-induzierten Emissionslichts, wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, dessen Prinzip in der Abb. 3-12 dargestellt ist. Sie zeigt beispielhaft einen von Oberflächenplasmonen in einer Ag-Schicht induzierten Streulichtkegel, dessen Öffnungswinkel durch den SP-Resonanzwinkel gegeben sein soll. In dieser Arbeit wurde das Streulicht innerhalb der „anteiligen“ Streulichtkegel gemessen. Der Einsatz eines flexiblen Lichtwellenleiters (LWL) ermöglichte hierbei die Aufnahme des Streulichts aus verschiedenen Richtungen.

Die Geometrien zur Beschreibung des Streulichts wird in zwei unterschiedlichen Betrachtungen erfolgen: Mit Geometrie 1 (siehe Abb. 3-13) kann die spezielle Symmetrie der Ausbreitung der Lichtemission bei Kopplung an Oberflächenplasmonen („SP-Streulicht“) sehr einfach beschrieben werden. Geometrie 2 ergibt sich aus dem Aufbau zur winkelabhängigen Streulichtdetektion. In beiden Fällen liegt die Rückseite bzw. Hypotenusenfläche des Prismas in der x-y-Ebene. Die z-Achse verläuft in positiver Richtung durch das Prisma.

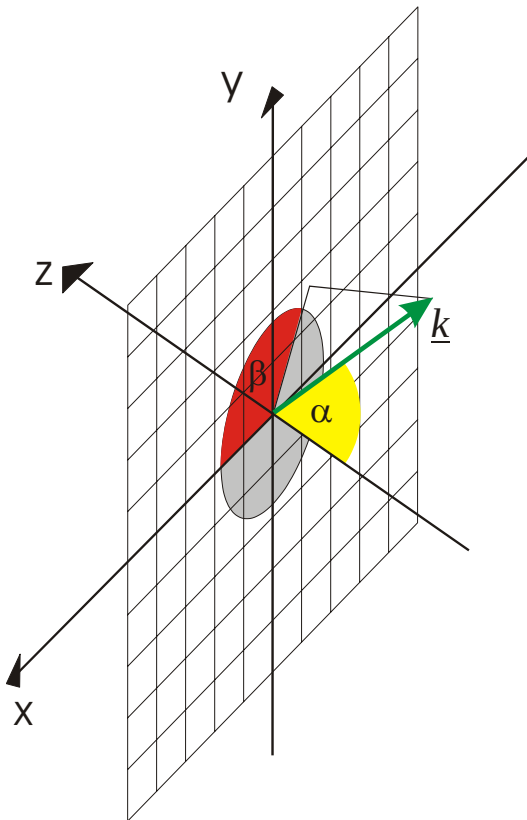


Abb. 3-13

Geometrie 1: Polarwinkel α und Azimutwinkel β des $\underline{k}$ -Vektors des gestreuten Lichts

In Geometrie 1 wird die Richtung des Streulichts ($\underline{k}$ -Vektor) einerseits durch den Polarwinkel α , der von der negativen z-Achse und der Streurichtung $\underline{k}$ eingeschlossen wird, und durch den Azimutwinkel β , der in der x-y-Ebene liegt und von x-Achse und der Projektion der Streurichtung $\underline{k}$ auf die x-y-Ebene eingeschlossen wird, beschrieben.

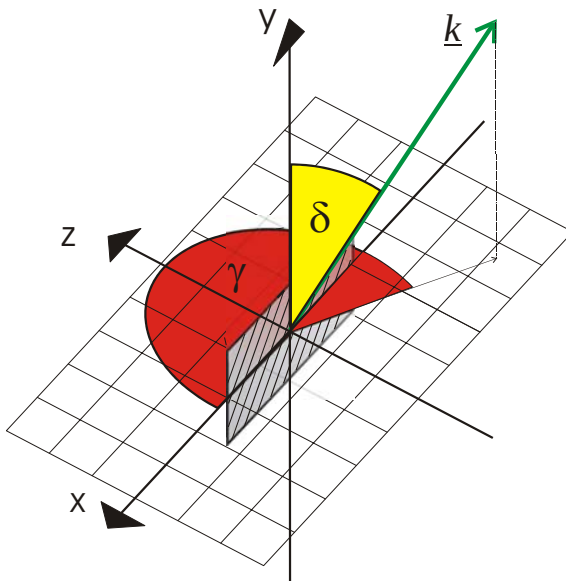


Abb. 3-14

Geometrie 2: Polarwinkel δ und Azimutwinkel γ des Aufbaus zur Streulichtdetektion

In Abb. 3-14 ist die Bezugsebene die x-z-Ebene als Bezugsebene. Wenn der Laserstrahl in dieser Ebene auf die mittig eingezeichnete Fläche fällt und von dieser reflektiert wird, bildet die y-Achse die Normale der Reflexionsebene. Die Richtung des Streulichts bzw. die Stellung des Objektivs kann somit durch zwei andere charakteristische Winkel beschrieben werden: Zum einen der Polarwinkel δ , der von der y-Achse und der Streurichtung $\underline{k}$ eingeschlossen wird, zum anderen der Azimutwinkel γ , der auf der Reflexionsebene liegt und von x-Achse und der Projektion der Streurichtung $\underline{k}$ auf die x-z-Ebene eingeschlossen wird.

Die Abb. 3-16 und Abb. 3-17 zeigen Photographien des Versuchsaufbaus. Der Streulichtdetektionsaufbau kann auf dem modifizierten 9-29-Drehtisch montiert werden. Auf beiden Abbildungen ist das Gehäuse zu erkennen, in dem sich die Photodiode und die Elektronik zur SPR-Detektion befinden. In der Abb. 3-15 ist der Aufbau skizziert, mit dem die SPR-Spektren sowie die winkelaufgelösten Raman- und Fluoreszenzspektren bestimmt wurden.

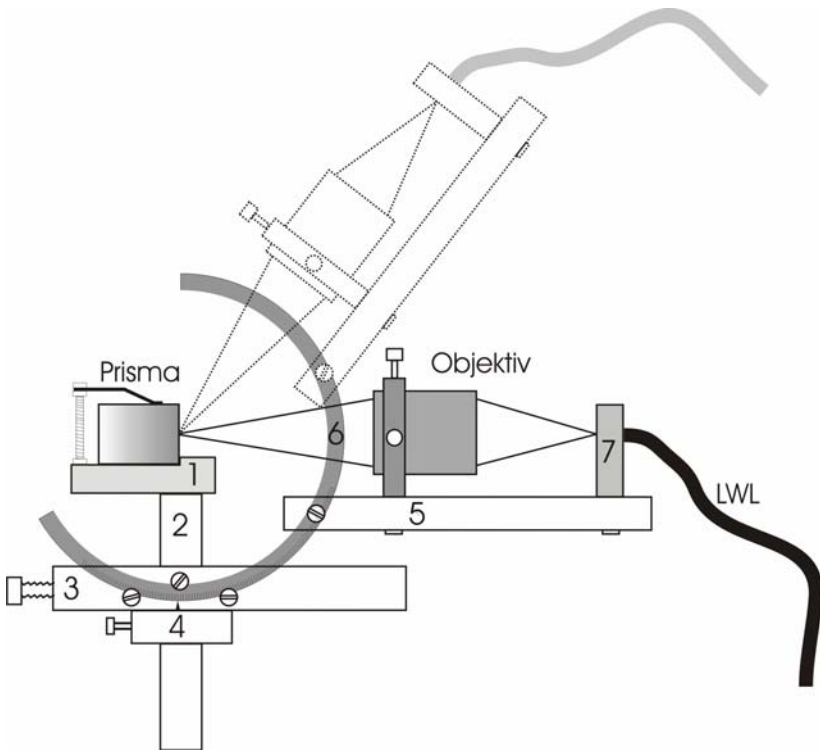


Abb. 3-15

Skizze zum Versuchsaufbau, Erklärungen sind im Text angegeben

Das Umlenkprisma wird durch einen Federstahl so auf der Aluminiumplatte 1 fixiert, daß seine Hypotenusenfläche über der

Stativstange 2 liegt, an die die Aluminiumplatte fixiert ist. Die zweite Platte 3 mit exakt passender Bohrung ist um die Stativstange drehbar. Die Höhenarretierung erfolgt mit dem Ring 4, der mit einer Schraube an der Stativstange fixiert wird. Die drehbare Platte 3 ist ebenfalls arretierbar. An dieser Platte ist der flache Teilring 5 mit drei Schrauben befestigt, dessen Mittelpunkt exakt auf der Hypotenusenseite des Prismas liegt. Der Teilring trägt die Platte 6 mit dem Objektiv und der Aufnahme 7 für den Lichtwellenleiter (LWL). Das Objektiv bildet den Reflexionspunkt an der Hypotenusenseite auf den Eingang des LWLs ab. Die optische Achse dieser Abb. entspricht der Richtung des detektierten Streulichts. Durch Verschieben des Teilrings 6 kann der Höhenwinkel δ variiert werden. Die drehbare Platte 3 variiert den Azimutwinkel γ .

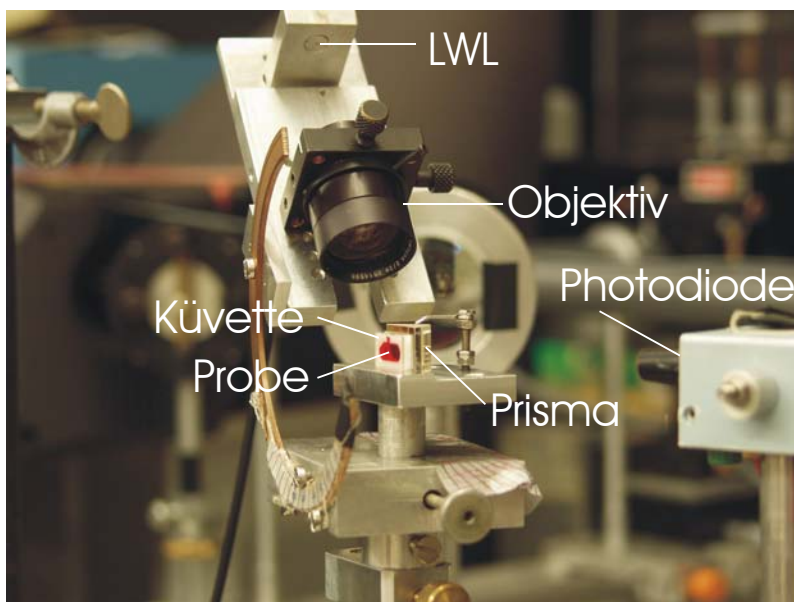


Abb. 3-16
Seitenansicht des Versuchsaufbaus

Das Streulicht wird auf den Eingang des LWLs fokussiert, der das Licht dadurch zum Eingang des Spektrometers leitet. Es wird ein LWL der Firma Ceramoptec® verwendet, bei dem die Fasern am Eingang zu einem Spot von 1mm^2 Fläche gebündelt sind. Am Ausgang sind die Fasern spaltförmig angeordnet. Dies ermöglicht die direkte Einkopplung in den Vormonochromator ohne zusätzliche Optik. Die numerische Apertur des LWLs beträgt $NA=0,20$. Das entspricht einem Akzeptanzwinkel von über 20° und ist damit mehr als ausreichend, da das Spektrometer mit seinen Akzeptanzwinkel von $8,5^\circ$.

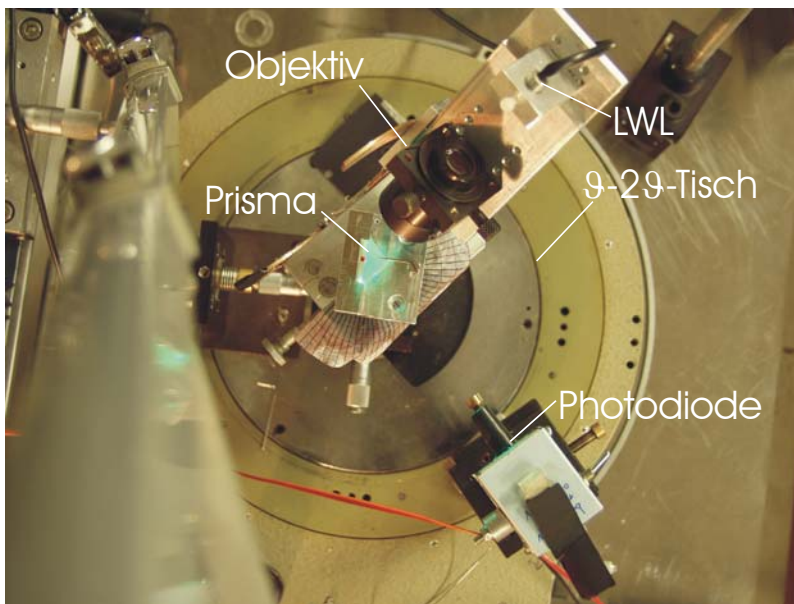


Abb. 3-17

Draufsicht des Versuchsaubaus

Alle verwendeten Aufbauten werden in einem optischen Labor betrieben, in dem die Raumtemperatur auf $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten wird.

3.2.3 Küvettenanordnung

Wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen war das Verhalten der Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche zwischen einem Metall und wäßrigen Lösungen. Hierzu wurde folgende Anordnung verwendet: Ein flacher Teflonring (2 mm dick) wird mit einer dünnen Schicht Vakuum-Silikonfett (Vacuum Grease Silicone®, Beckmann Instruments, Inc., Palo Alto, USA) sehr vorsichtig auf die Metalloberfläche gedrückt. Auf den Teflonring kommt wiederum eine dünne Fettschicht, auf die dann ein Glassubstrat gedrückt wird. Auf diese Weise wurde eine Küvette realisiert mit einem Volumen von ungefähr 150 μl und einer Kontaktfläche zur Metallschicht von 75 mm^2 . Befüllbar ist die Küvette durch eine Aussparung des Teflonringes, durch den hindurch die wäßrige Lösung mit einer Pipette eingelassen werden kann.

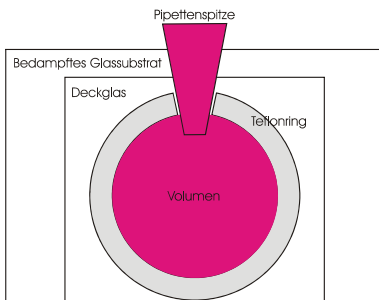


Abb. 3-18

Skizze der Teflonküvette am Glassubstrat

Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, daß auf die Metallschicht keine großen mechanischen Kräfte ausgeübt werden müssen, wie es bei anderen Anordnungen leicht auftreten kann. Die Gefahr der Verunreinigung der wäßrigen Lösung konnte wegen der Unlöslichkeit des Silikonfetts als vernachlässigbar eingestuft werden.

Die Abb. 3-19 zeigt eine Küvettenanordnung, bei der eine Glasküvette mechanisch an die Prismenrückseite gedrückt wird, wobei die Dichtheit mit einem Dichtungsring (Viton®) erzielt wurde. Hierbei kann es schnell zu sichtbaren Schäden an der Metallschicht kommen, was den Schluß

nahe legt, daß sehr leicht kleine Beschädigungen erfolgen, die nicht bemerkt werden.

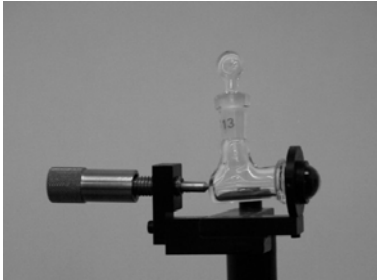


Abb. 3-19

Küvette aus Glas mit Dichtring und Spülöffnung.
Rechts ist das Prisma.

3.2.4 Transmissionsmessung

Die Schichtdicke der Ag-Schichten wurde mit einer einfachen Transmissionsmessung überprüft. Hierzu wurde das Licht des Argon-Ionen-Lasers mit der Wellenlänge 514,5 nm durch das Ag-beschichtete Glassubstrat geleitet. Das Verhältnis der transmittierten Leistung zur Eingangsleistung des Lasers ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ein Maß für Schichtdicke:

$$I(d) = I_0 e^{-\varepsilon d} \quad (3-7)$$

Die Intensität des Lichts beim Durchgang durch ein dielektrisches Medium mit der Dämpfungskonstante ε sinkt exponentiell mit der Schichtdicke d .

3.2.5 Lichtleistungsmessung

Für die Leistungsmessung des Lasers, die Transmissionsmessung zur Schichtdickenkontrolle und für die SPR-Messungen kam ein Laserleistungsmeßgerät der Firma Ophir® zum Einsatz. Um die dünnen Metallschichten bei der SPR-Messung zu schonen, wurde jedoch mit Laserleistungen kleiner als μW gearbeitet. Dies machte den Einsatz einer Photodiode notwendig.

Das Laserleistungsmeßgerät besteht aus einem thermischen Meßkopf (Ophir 2A) und dem Steuer- und Anzeigegerät Laserstar. Der Meßkopf absorbiert Licht zwischen 190 nm und 20 μm . Mit einer Apertur von 10mm Durchmesser mißt er zuverlässig Lichtleistungen zwischen 100 μW und 2W. Das Anzeigegerät kann die Meßwerte über die serielle Schnittstelle an einen Rechner übertragen. Für die Datenübertragung wurde ein Programm in Pascal geschrieben, das die Schrittmotorsteuerung und die Leistungsmessung kombiniert, um die SPR-Messung zu automatisieren.

Mit einer handelsübliche Photodiode des Typs BPX61 mit einer im Spektralbereich 400 nm bis 1100 nm photosensitiven Fläche von 7 mm² wurde ein Lichtdetektor gebaut, der Lichtleistungen im pW-Bereich zu messen in der Lage war. Bei der SPR-Messung kam es nicht auf absolute Leistungsmessung an, sodaß eine Leistungskalibrierung nicht notwendig wurde. Die geringen Laserleistungen wurden mit Graufiltern eingestellt.

In der Photodiode werden Ladungen auf Grund des photoelektrischen Effekts getrennt, die dadurch entstandene Spannung wird mit einer invertierenden Verstärkerschaltung meßbar gemacht (siehe Abb. 3-20). Die verwendeten Bauteile sind neben dem Operationsverstärker CA3140E der verstärkungsbestimmende Widerstand $R_v = 5\text{M}\Omega$, der stabilisierende Kondensator $C_v = 1\text{nF}$ sowie die zwei Stützkondensatoren $C_B = 1\text{ }\mu\text{F}$.

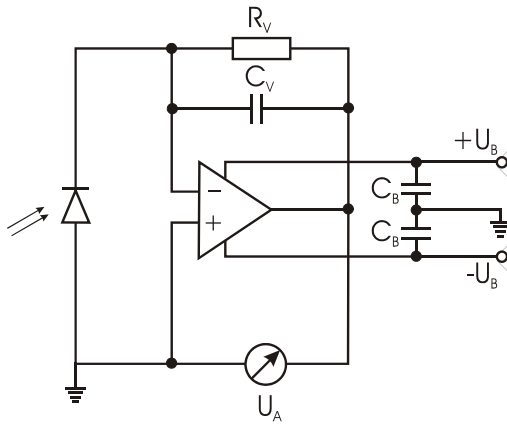


Abb. 3-20
Beschaltung der Photodiode

3.3 Raman- und Fluoreszenzspektrometer

Die Raman- und Fluoreszenzspektren wurden mit einem Spektrometersystem aufgenommen, das im Institut für Physik der kondensierten Materie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf entwickelt worden ist [82]. Es besteht neben dem Argon-Ionen-Laser und optischen Komponenten (Polarisator, Fresnel-Rhombus, optischem Filter und Spiegeln) aus einem subtraktiven Vormonochromator, einem Hauptpolychromator und einer CCD-Kamera.

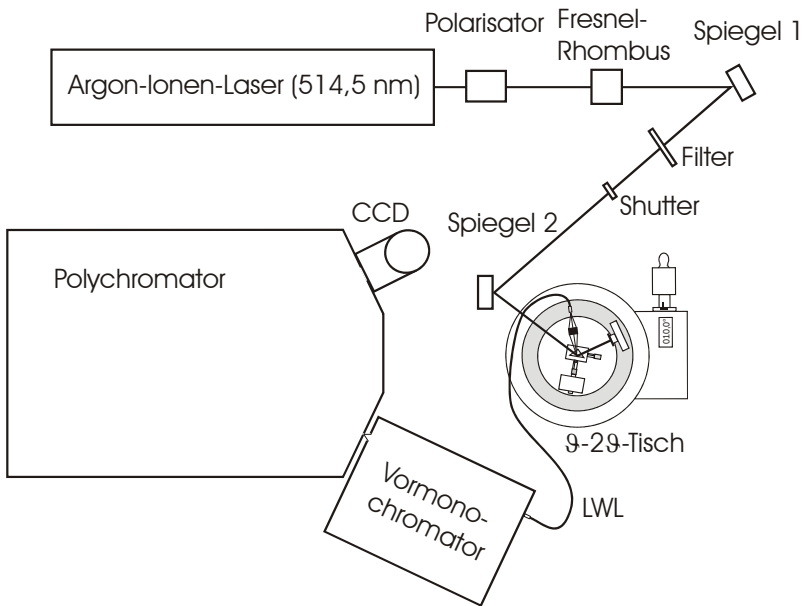


Abb. 3-21
Übersichtsskizze zum Spektrometersystem

Die Steuerung der optischen Gitter erfolgt über ebenfalls selbst angefertigte Steuerungen, die über die parallele Schnittstelle an den Rechner angeschlossen sind. Eine weitere Steuerungseinheit wurde für den Shutter erstellt, der zur Schonung der Proben den Laserstrahlengang für die Zeit sperrte, in der keine Messung durchgeführt wurde. Die notwendige Software wurde selbst programmiert und in die Auslese-Software der CCD-Kamera implementiert.

3.3.1 Vormonochromator

Ein Vormonochromator bildet über die Spiegel S1 bis S4 den Eingangsspalt ES auf den Zwischenspalt ZS ab (siehe Abb. 3-22). Durch das optische Gitter G1 (600 Furchen/mm, Fläche: $80 \times 106 \text{ mm}^2$, Blaze-Wellenlänge: 500 nm) ist das Spaltbild spektral zerlegt und die Breite des Zwischenspaltes bestimmt direkt die spektrale Breite des Lichtes, das den Zwischenspalt passieren kann. Der Zwischenspalt wird wiederum auf den Ausgangsspalt abgebildet. Das Gitter G2, baugleich und starr verbunden mit dem Gitter G1, wirkt invers zum Gitter G1 und fügt die verbliebenen spektral zerlegten Spaltbilder wieder so aufeinander, daß der Eingangsspalt ES auf den Ausgangsspalt AS abgebildet wird. Die im Spaltbild enthaltenen Wellenlängen sind variierbar durch die Stellung der Gitter G1 und G2 und der Breite des Zwischenspaltes ZS. Die sphärischen Spiegel S2, S3, S6 und S7 sind alle mit dem Radius $R=-1\text{m}$ geschliffen und haben einen Durchmesser von 75 mm. Sämtliche Spiegel sind dielektrisch beschichtet mit Reflektivitäten von 99,8% in einem Wellenlängenbereich von 480 nm bis 620 nm.

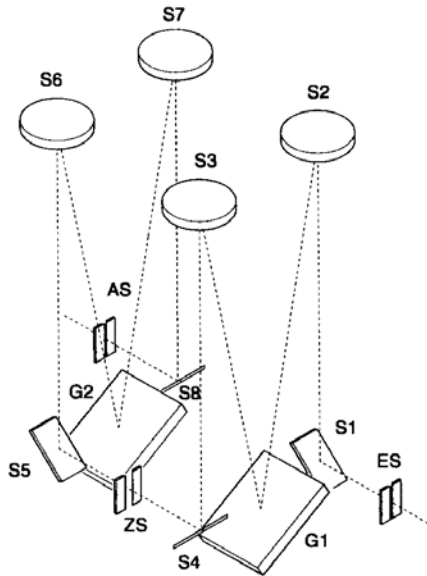


Abb. 3-22
Strahlengang innerhalb des Vormonochromators

3.3.2 Polychromator

Der Ausgangsspalt des Vormonochromators ist gleichzeitig Eingangsspalt des Polychromators. Der gekreuzte Strahlengang des Czerny-Turner Aufbaus ermöglicht eine Reduzierung des Falschlichts durch die beiden Blenden B1 und B2. Die sphärischen Spiegel S9 und S10 sind mit Radius $R=-2\text{m}$ geschliffen und haben einen Durchmesser von 180 mm. Das Gitter G3 hat 1200 Furchen/mm bei einer Fläche von $154 \times 206 \text{ mm}^2$ und einer Blaze-Wellenlänge von 500 nm.

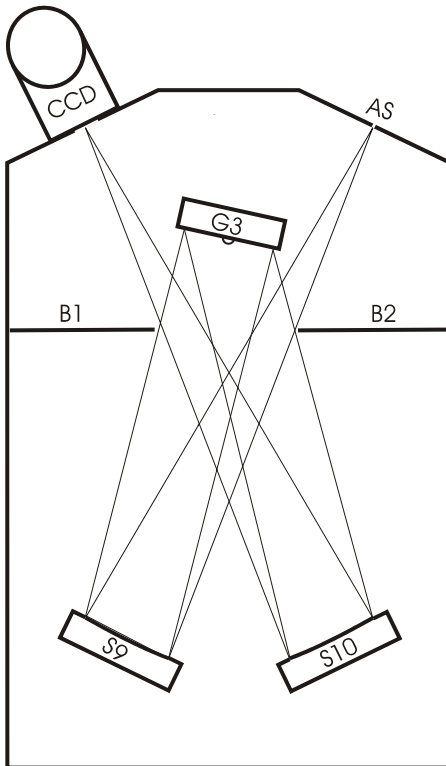


Abb. 3-23
Strahlengang innerhalb des
Polychromators

Die f-Zahl des Vormonochromators und des Polychromators beträgt 6,7. Der einkoppelbare Akzeptanzwinkel ist somit auf ca. $8,5^\circ$ begrenzt. Die Beschichtungen der Spiegel des Polychromators sind mit denen des Vormonochromators identisch. Dadurch ist das Spektrometer auf den grünen Spektralbereich optimiert und für Wellenlängen unter 480 nm und über 620 nm nicht einsetzbar.

3.3.3 CCD-Kamera

Als Detektor wurde das CCD (charge coupled device) System Spektrum one (Jobin Yvon) genutzt. Das System besitzt Multichannelfunktion mit einem sogenannten „backthinned, visible anti-reflection coated chip“ mit 2000 x 800 Pixel, bei einer Pixelgröße von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. Der Chip wird mit LN_2 auf eine Temperatur von ca. 140 K gekühlt, was zu einem vergleichsweise niedrigen thermischen Rauschen führt. Die Quanteneffizienz wird im Wellenlängenbereich von 375 bis 825 nm mit 70% angegeben (zur Funktionsweise siehe [37]).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Topographie, Dicke und Stabilität der Ag-Schichten

4.1.1 Charakterisierung der Glassubstrate

Die Herstellung gut haftender, glatter Silberschichten mit homogener Schichtdicke erfordert neben sorgfältig kontrollierter Präparation auch qualitativ hochwertige Oberflächen der verwendeten Glassubstrate Borofloat® 33 und Schott® LASFN 9. Mit einem Rasterkraftmikroskop (TMX 2000 Explorer, Topometrix) wurde die Oberflächentopographie untersucht. Die Abb. 4-1 zeigt einen $2,1 \times 2,1 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt des Glassubstrats aus Borofloat® 33. Die Rauigkeiten der Oberfläche liegen dabei unter der Auflösungsgrenze. Die gefundenen Staubpartikel lassen jedoch die Abschätzung zu, daß die maximale Rauigkeit im Bereich einiger Nanometer liegt.

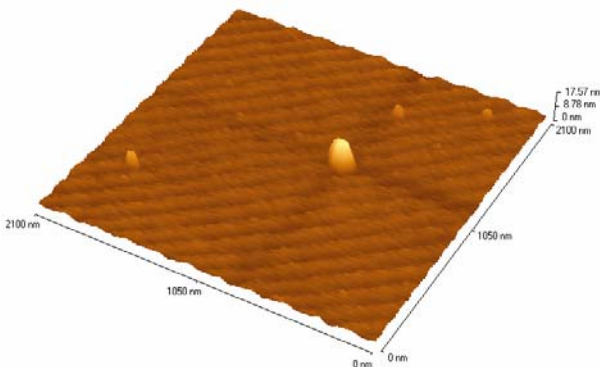


Abb. 4-1
AFM-Aufnahme des
Borosilikatglas-
substrats

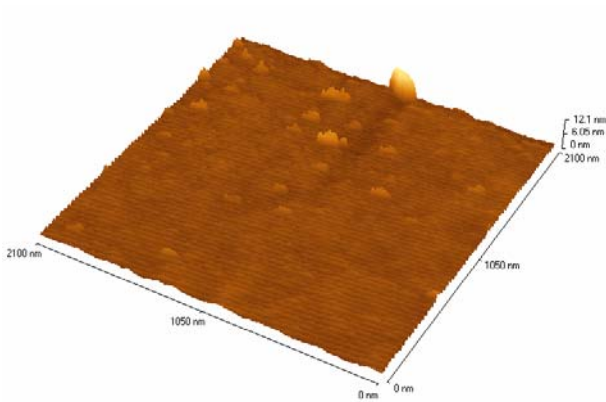


Abb. 4-2
AFM-Aufnahme des
Lanthanschwerflintglas
substrats

Die kraftmikroskopische Untersuchung des Lanthanschwerflintglases ergibt, daß auch hier die Oberflächenrauigkeit nicht aufgelöst werden kann und auch sie wird mit maximal einigen Nanometern angenommen.

Beide Aufnahmen zeigen als Artefakte eine regelmäßige, wellenförmige Struktur, die sich bei Änderung der Scangeschwindigkeit entsprechend mit veränderte.

4.1.2 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke der Ag-Schichten wurde während des Aufdampfvorgangs über die Verschiebung der Resonanzfrequenz Δf eines Schwingquarzes bestimmt. Dazu ist aber zunächst eine Kalibrierung erforderlich, da die Aufdampfprate am Ort des Schwingquarzes verschieden ist vom Ort des Glassubstrates und auch der Haftkoeffizient nicht notwendigerweise gleich ist. Dazu wurden zwei zueinander versetzte Ag-Schichten hergestellt (siehe Abb. 4-3); und für jede einzelne Schicht der Wert Δf gemessen.

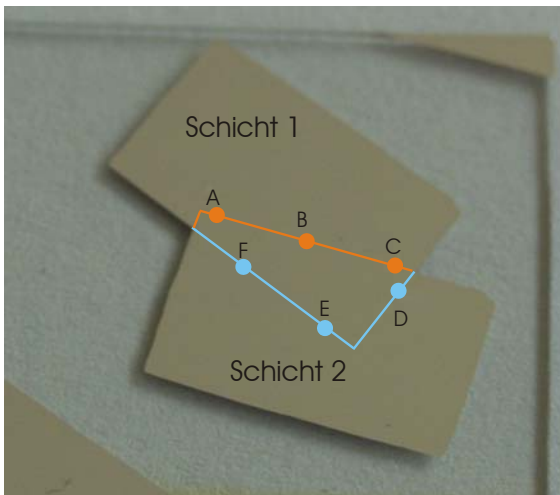


Abb. 4-3

Ag-Doppelschicht zur
Kalibrierung des
Schwingquarzes:
Schicht 1: 6199 Hz
Schicht 2: 7472 Hz

Die Höhen der Schichtkanten wurden, um etwaige Inhomogenitäten der Schichten erfassen zu können, an sechs verschiedenen Stellen (Punkte A bis F) mit dem Tolansky-Mikroskop bestimmt. Mit dem Farbspektrum einer Quecksilberdampfampe wurden Interferenzmuster aufgenommen (Abb. 4-4), an denen zu erkennen ist, welche Interferenzlinien einander zugeordnet werden müssen.

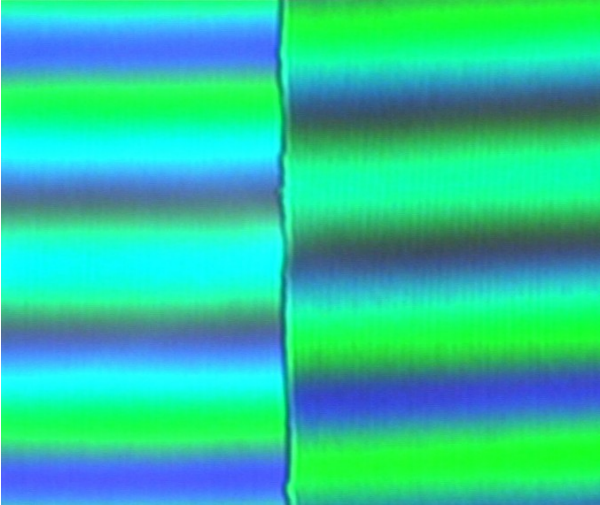


Abb. 4-4
 Interferenzmuster der
 Kante B mit einer Hg-
 Dampfampe
 aufgenommen

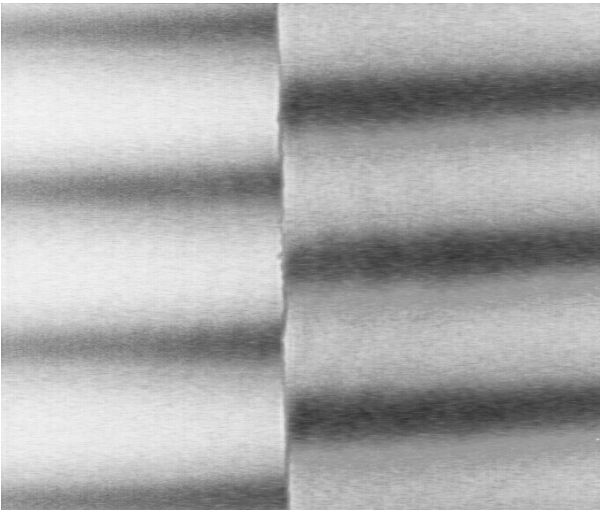


Abb. 4-5
 Interferenzmuster der
 Kante B mit einer Na-D-
 Linie (589 nm)
 aufgenommen

Die Versetzung H der Interferenzlinien ist nicht größer als ihr Abstand D . Damit läßt sich ausschließen, daß die Schichtkanten höher als 300 nm (entspricht $\lambda/2$) sind.

Die Ausmessung des Abstands der Interferenzstreifen D und die Versetzung H wurden zeichnerisch an den Interferenzmustern durchgeführt, die mit der Natriumdampflampe aufgenommen wurden (Abb. 4-5):

Punkt	H/D	h [nm]	Δf [Hz]	R [Hz/nm]
A	0,473	139,4	7472	53,6
B	0,465	137,0	7472	54,5
C	0,464	136,7	7472	54,7
D	0,385	113,4	6199	54,7
E	0,390	114,9	6199	53,9
F	0,389	114,6	6199	54,1

Die Messung ergibt bei kleinen statistischen Schwankungen eine relative Frequenzverschiebung des Schwingquarzes von $54,25 \text{ Hz/nm} \pm 1\%$.

Zur weiteren Bestätigung wurde die Transmission dünnerer Silberschichten bei senkrecht einfallendem Laserlicht (514,5 nm) bestimmt. Dabei folgt die Transmission der bedampften Glassubstrate den exponentiell abfallenden Verlauf nach dem Lambert-Beerschen Extinktionsgesetz (siehe Abb. 4-6). Die weitere Auswertung bestätigt den linearen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der Ag-Schichten und der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes auch für dünnere Schichten.

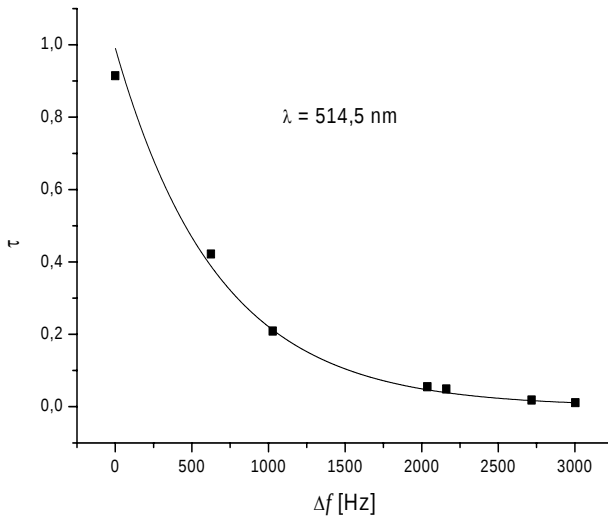


Abb. 4-6

Transmissionsgrad τ dünner Ag-Schichten als Funktion der Verschiebung der Resonanzfrequenz Δf

4.1.3 Topographie der Ag-Schichten

Die Topographie der 50 nm dicken Silberschichten wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (Jeol, JSM 5500) bestimmt. Die Abb. 4-7 zeigt die Silberschicht im Vergleich zum kontaktierenden Silberlack. In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme bei 20kV Beschleunigungsspannung erscheint die spiegelnde Ag-Schicht „glatt“.

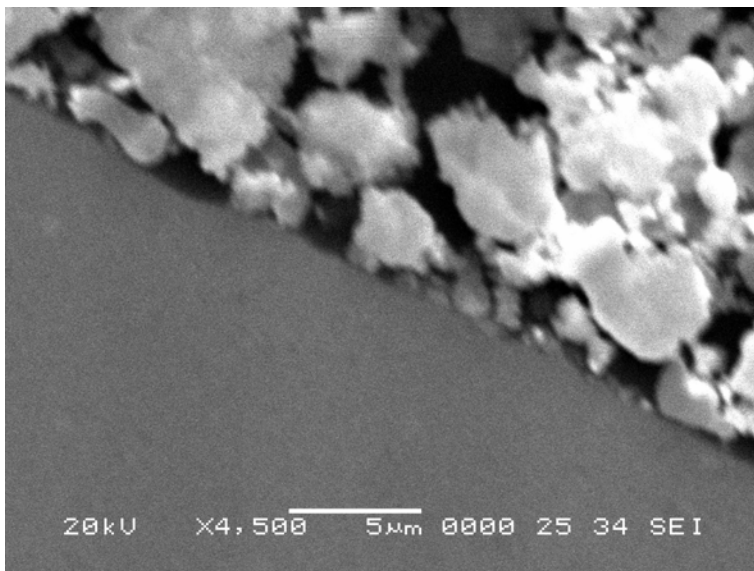


Abb. 4-7

REM-Aufnahme an der Grenze zwischen Leitsilber (o. re.)
und Ag-Schicht (d=50nm, u. li)

Nach entsprechend sorgfältiger Fokussierung mit nur 2 kV Beschleunigungsspannung erkennt man in der Abb. 4-8 mittlere Rauigkeiten in der Größenordnung von 1 μm .

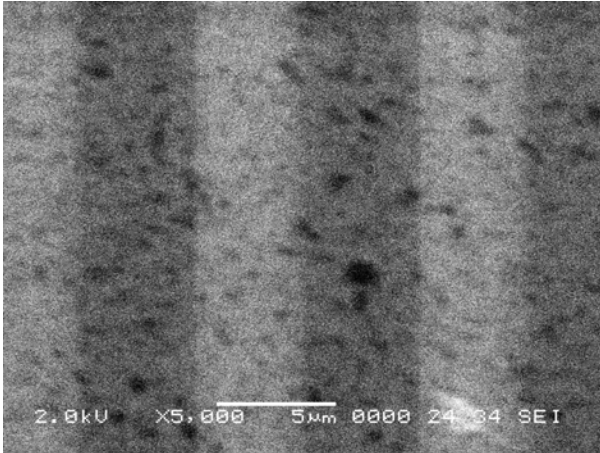


Abb. 4-8

REM-Aufnahme der Ag-Schicht mit 2 kV Beschleunigungsspannung bei gleicher Vergrößerung wie Abb. 4-8

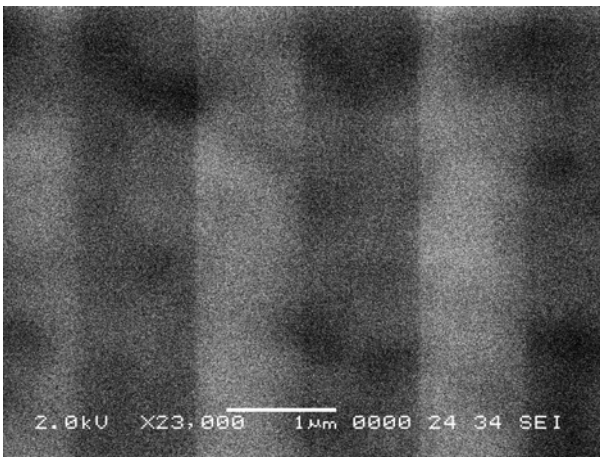


Abb. 4-9

REM-Aufnahme der Ag-Schicht mit 2 kV Beschleunigungsspannung bei maximaler Vergrößerung

Bei maximaler Auflösung des Rasterelektronenmikroskops zeigt die Abb. 4-9, daß die topographischen Irregularitäten der Silberschicht in der Größenordnung von einem Mikrometer liegen.

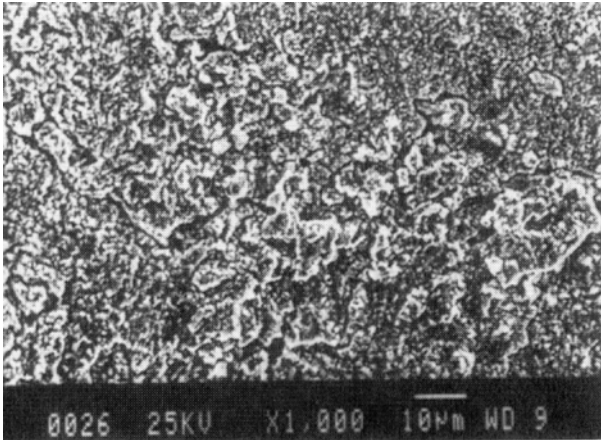


Abb. 4-10
REM-Aufnahme einer
typischen SERS-aktiven
Ag-Schicht aus [83]

Im Vergleich dazu zeigt die Abb. 4-10 eine angeätzte Silberoberfläche, wie sie in [83] für SERS-Experimente verwendet wurde. Die REM-Aufnahmen der Ag-Aufdampfschichten sind konsistent mit den optischen Eigenschaften und insbesondere mit dem Fehlen eines SERS-Effektes.

Die Topographie der Silberschichten wurde auch mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die AFM-Aufnahmen in der Abb. 4-11 bestätigen, daß bei dem thermischen Aufdampfen von Ag auf die Glassubstrate geschlossene Filme entstehen, so daß keine unbedeckten Flächen noch größere Inseln gefunden werden. Es ist zu vermuten, daß die im REM ersichtlichen Irregularitäten im μm -Bereich scheinen den in der Abb. 4-11 markierten Mulden entsprechen, deren

Tiefe höchstens 10 nm beträgt. Die tatsächliche Rauigkeit der Filme liegt jedoch eher im Bereich 0,1 μm .

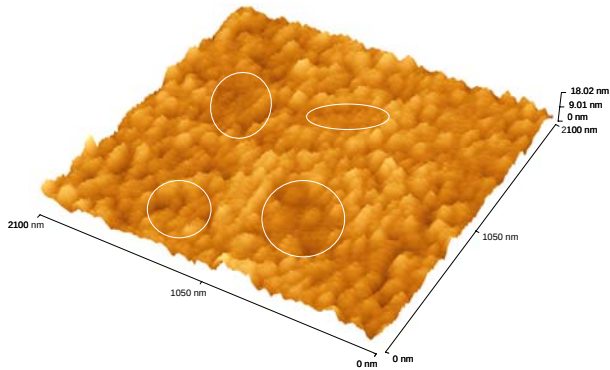


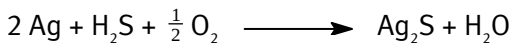
Abb. 4-11

AFM-Aufnahme einer thermisch aufgedampften Ag-Schicht ($d=50\text{nm}$)

4.1.4 Stabilität der Ag-Schichten

Die Haftung der Silberschichten auf den Glassubstraten wurde mit dem Tapetest (handelsüblicher Tesafilm wird auf die Schicht geklebt und wieder bei einem Winkel von 45° mit einer Geschwindigkeit von ~1cm/s abgezogen) und durch Exposition im Ultraschall-Wasserbad getestet. Auf Borosilikatglas und auf LASFN 9 blieben die Schichten sowohl beim Tapetest als auch nach 5 Minuten im Ultraschallbad optisch unbeschadet. Die beste Haftung wurde mit dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren und einer Aufdampfrate von 11 Hz/s erzielt, das entspricht einer Rate von ungefähr 2 Å/s.

Die Silberschichten sind der Laborluft ausgesetzt. Schwefelwasserstoff reagiert mit dem Silber und es bildet sich eine Silber(I)sulfidschicht, die Oberflächenplasmonenresonanz beeinflusst:



Die Reaktion von Silber allein mit Sauerstoff zu Silber(I)oxid bei Zimmertemperatur kann hier vernachlässigt werden.

Ein weiterer Aspekt der Stabilität ist die Belastbarkeit der Schichten hinsichtlich der Laserleistung und den dadurch hervorgerufenen elektrischen Feldstärken in bzw. an den Schichten. Bei direkter Bestrahlung der Silberschichten mit Laserleistungen über 150 mW ergeben sich keinerlei Schäden. Die Anregung der Oberflächenplasmonen kann jedoch bereits bei wesentlich geringeren Leistungen (1 mW) zu Schäden führen.

Um diese Schädigungen möglichst zu vermeiden, wurden die SPR-Spektren mit Laserleistungen im µW-Bereich durchgeführt. Ansonsten wurde mit einer Blende dafür gesorgt, daß der Laserstrahl nur während des Meßvorgangs selbst auf die Probe gelangte. Zu diesem Zweck wurde eine Steuerung für die Blende gebaut und in das Meßprogramm implementiert.



Abb. 4-12

Photo einer an mehreren Stellen zerstörten Ag-Schicht (im Hintergrund ist die Küvette zu sehen)

Die Abb. 4-12 zeigt die Photographie einer an mehreren Stellen zerstörten Ag-Schicht. Das Glassubstrat (LASFN9) liegt mit der Ag-Schicht nach unten auf der Teflonküvette. Die ovalen Löcher wurden durch die Oberflächenplasmonen an verschiedenen Stellen in die Ag-Schicht „gebrannt“, weil das Glassubstrat nach der lokalen Zerstörung relativ zum Umlenkprisma verschoben wurde, um die Messungen an einer anderen Stelle weiter führen zu können.

4.2 Oberflächenplasmonenresonanz der Ag-Schichten

4.2.1 Berechnung der Reflexionsgrade

Die Ag-Schichten bilden mit den angrenzenden Medien, d.h. dem Substrat und der Luft bzw. der wäßrigen Phase ein Mehrschichtsystem, dessen optische Eigenschaften sich mit der Methode der Transfer-Matrix berechnen lassen. Das am Ende des Abschnitts 2.2 vorgestellte Rechenprogramm berücksichtigt auch die Anregung von Oberflächenplasmonen und erlaubt die Bestimmung der Reflektivität (Reflexionsgrade) als Funktion des Einfallswinkels (SPR-Spektren). Daraus ergeben sich die optimalen Schichtdicken zur Anregung von Oberflächenplasmonen. Optimal sind dabei Schichtdicken, bei denen minimale Reflektivität bei möglichst schmalem Verlauf der Resonanzkurve vorliegt. Für die Berechnung wurden die folgenden dielektrischen Konstanten der Schichtmaterialien verwendet [21]:

Material	Realteil	Imaginärteil
Borosilikatglas	2,176	0
Lanthanschwerflintglas	3,470	0
Wasser	1,781	0
Luft	1	0
Silber	-10,610	0,793

Die Abb. 4-13 zeigt den Reflexionsgrad bei Einfall von p-polarisiertem Licht ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) als Funktion des Einfallswinkels bei verschiedenen Ag-Schichtdicken $0 \leq d \leq 60 \text{ nm}$. Die obere Abbildung gilt für Borosilikatglas und Luft und die untere für Lanthanschwerflintglas und Wasser als angrenzende Medien. Für beide Spektren wird jeweils der Winkel der Totalreflexion α_c nicht von der Silberschicht beeinflusst. Für die praktische Aufnahme der SPR-Spektren bedeutet dies, daß es möglich ist, die absolute Winkelposition, deren Dejustierung durch den

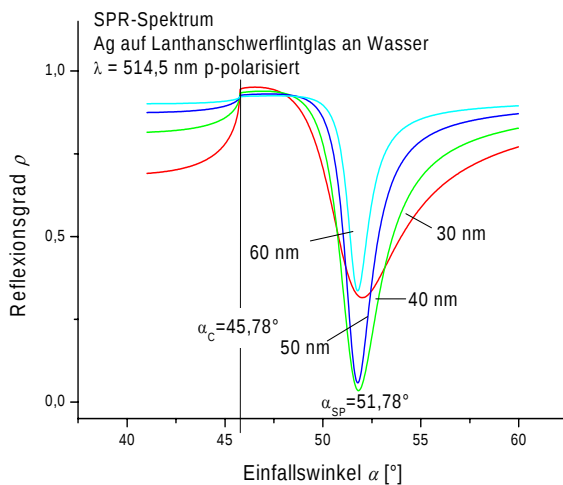
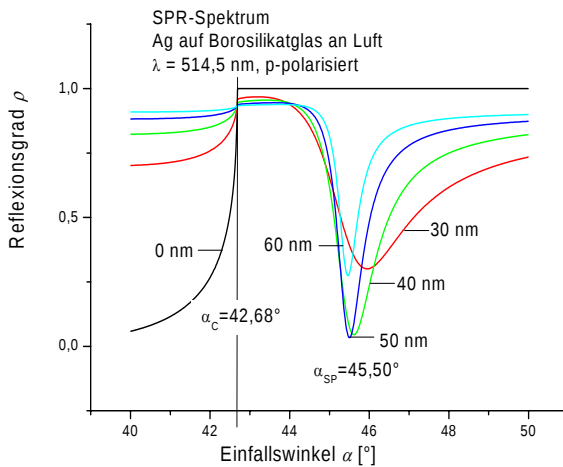


Abb. 4-13

Berechnete Reflexionsgrade als Funktion des Einfallswinkels: Silberschichten an Luft auf Borosilikatglas (oben), an Wasser auf Lanthanschwerflintglas (unten)

Wechsel der Glasplättchen oder des Prismas erfolgen kann, durch den Winkel der Totalreflexion festzulegen.

Die Simulation der SPR-Spektren ergibt eine optimale Ag-Schichtdicke von jeweils 50 nm. Dabei erwartet man dann SP-Resonanzwinkel von $45,50^\circ$ (Borosilikatglas/Ag/Luft) bzw. $51,78^\circ$ (Lanthanschwerflintglas/Ag/Wasser).

4.2.2 Passivierung der Ag-Schichten mit Alkanthiolaten

In einem weiteren Schritt wurde auch der Einfluß der verschiedenen, passivierenden Alkanthiolat-Monoschichten experimentell untersucht. Dabei geht es um den Einfluß dieser Monoschichten auf den Resonanzwinkel als Funktion der Zeit, in der die Schichten im Exzikator exponiert werden.

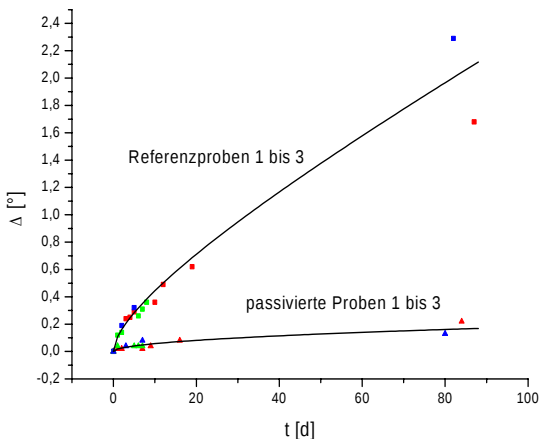


Abb. 4-14

Resonanzverschiebung Δ als Funktion der Zeit t nach der Präparation

Es wurden drei verschiedene Alkanthiole angewendet: Dodekan-, Hexadekan- und Oktadekanthiol. Zur Untersuchung der passivierenden Eigenschaften wurden jeweils zwei Borosilikatgläser in einem Aufdampfschritt mit Silber beschichtet. Von einer Probe wurde anschließend die Reflektivität gemessen (Referenzproben 1 bis 3). Die andere Probe wurde in eine 1 mmolare Alkanthiollösung (Lösungsmittel: Isooktan) für 24 h gelegt und nach Spülung mit Isooktan und Trocknung mit Stickstoff 4.0 im doppelten Glasröhrchen (siehe Abschnitt 3.1.1) vermessen (Proben 1 bis 3). Die Messungen wurden in Tagesabständen wiederholt. Die Referenzproben zeigen eine deutliche Verschiebung des Resonanzwinkels, während die passivierten Proben sehr stabil sind.

In der Abb. 4-14 ist die Verschiebung des Resonanzwinkels Δ zusammenfassend dargestellt. Alle verwendeten Alkanthiolate eignen sich zur kurzfristigen Passivierung der Ag-Schichten ($t \approx 10$ Tage). Darüber hinaus zeigen die Proben auch nach über 80 Tagen Exposition im Exzikator eine scharfe SP-Resonanz. Im einzelnen werden die Messungen zur Passivierung mit Alkanthiolaten in Abb. 4-15 bis Abb. 4-17 gezeigt.

Es ergeben sich für die Verschiebung Δ durch die unterschiedlichen Alkanthiolat-Monoschichten jedoch geringe Unterschiede: Für Dodekanthiolat erhält man einen Resonanzwinkel von $\alpha_{sp} = 45,78^\circ$ bzw. eine Verschiebung $\Delta = 0,28^\circ$, für Hexadekanthiolat $\alpha_{sp} = 45,93^\circ$ bzw. $\Delta = 0,43^\circ$ und für Oktadekanthiolat $\alpha_{sp} = 46,00^\circ$ bzw. $\Delta = 0,40^\circ$. Berücksichtigt man die Schichtdicken d_{SAM} dieser Monoschichten (vgl. Abschnitt 3.1.5) so findet man näherungsweise eine Proportionalität von $\Delta \approx 0,31 \times d_{SAM}$ (siehe Abb. 4-18).

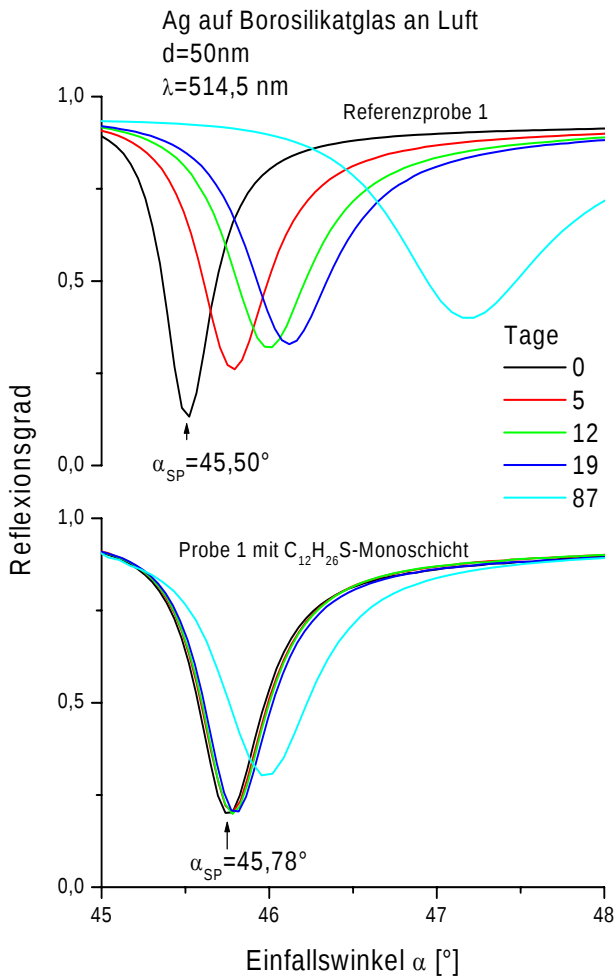


Abb. 4-15

Reflexionsgrad als Funktion des Einfallswinkels nach Exposition im Exzikator von Referenzprobe 1 (oben: 50nm Ag auf Borosilikat) und Probe 1 (unten: mit Dodekanthiolat-Monoschicht)

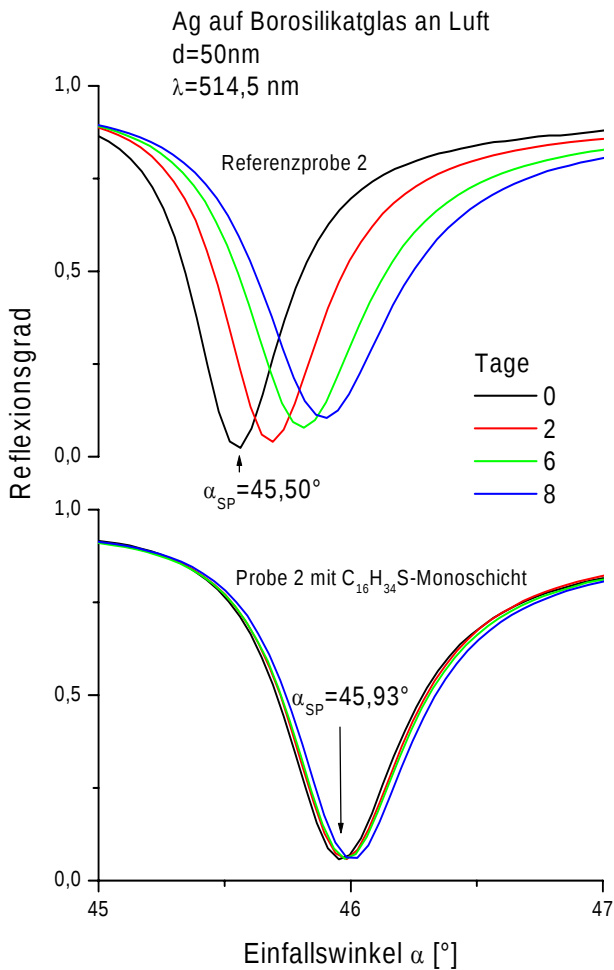


Abb. 4-16

Reflexionsgrad als Funktion des Einfallswinkels nach Exposition im Exzikator von Referenzprobe 2 (oben: 50nm Ag auf Borosilikat) und Probe 2 (unten: mit Hexadecanthiolat-Monoschicht)

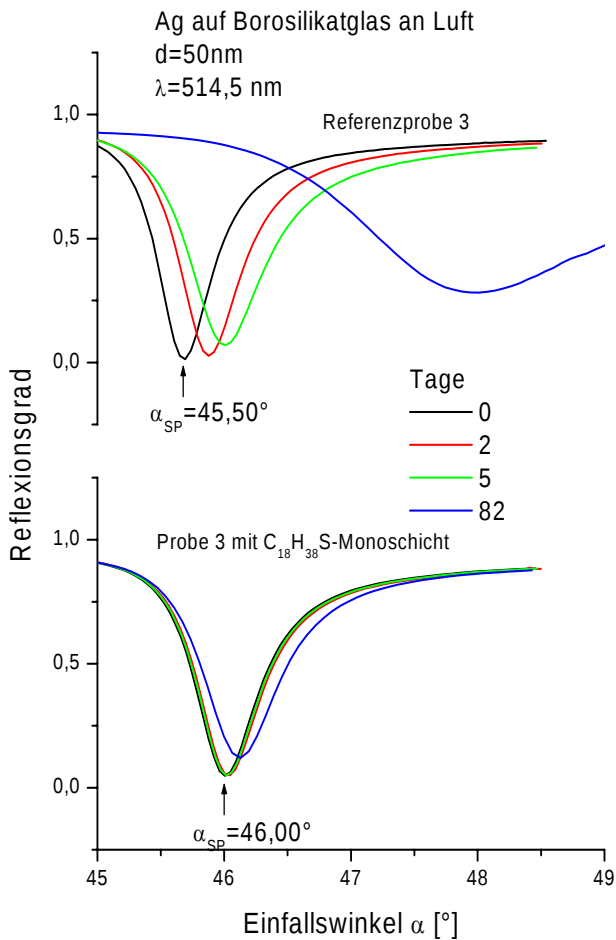


Abb. 4-17

Reflexionsgrad als Funktion des Einfallswinkels nach Exposition im Exzikator von Referenzprobe 3 (oben: 50nm Ag auf Borosilikat) und Probe 3 (unten: mit Oktadecanthiolat-Monoschicht)

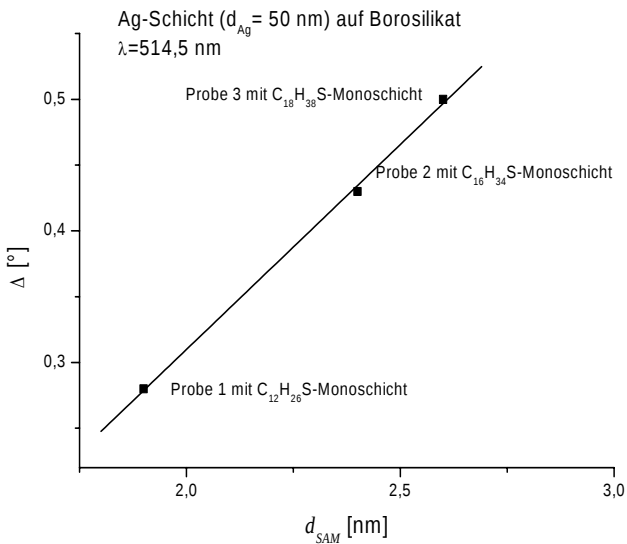


Abb. 4-18

Verschiebung der SP-Resonanz einer 50 nm dicken Ag-Schicht auf Borosilikatglas durch Alkanthiolat-Monoschichten

Diese Verschiebung lässt sich auch durch Annahme einer weiteren Schicht im Rahmen eines Transfer-Matrix-Ansatzes erklären, worauf aber hier nicht eingegangen werden soll; hierzu müssen die dielektrischen Konstanten der Alkanthiolate angepasst werden.

4.3 Streulicht bei Oberflächenplasmonenanregung

4.3.1 Der SP-Streulichtring

Die Anregung der Oberflächenplasmonen führt, wenn ein halbkugelförmiges Prisma (Plankonvexlinse) zur Einkopplung des Laserlichts verwendet wird, zu einem charakteristischen SP-Streulichtring.

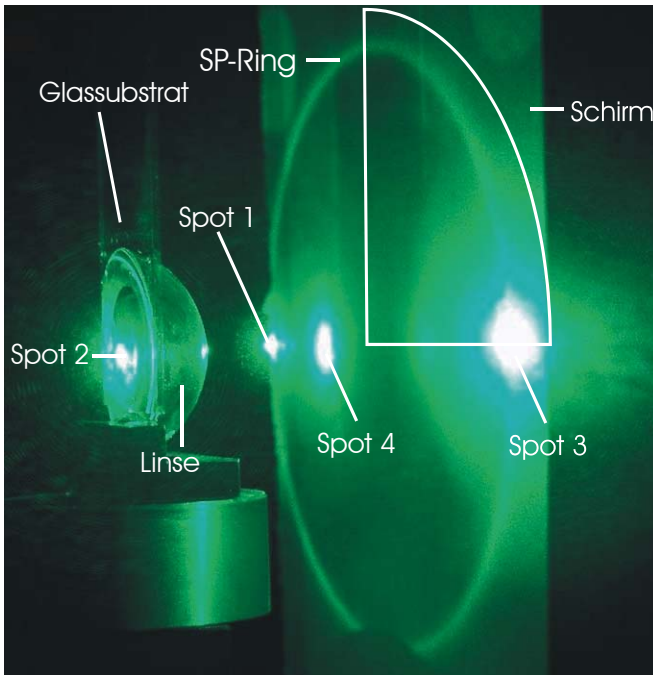


Abb. 4-19

SP-Streulichring einer Ag-Schicht ($d=50$ nm) auf Borosilikatglassubstrat bei $\lambda=514,5$ nm; als Prisma dient eine Plankonvexlinse mit $r = 15$ mm

Der SP-Streulichtring verschwindet vollständig bei „off-resonance“-Bedingungen, d.h., wenn von dem Resonanzwinkel nur geringfügig abgewichen wird.

Die Abb. 4-19 zeigt diesen SP-Streulichtring für einen 50nm dicken Silberfilm auf Borosilikatglas. Die Leuchtflecken (in der Abb. 4-19 als Spot 1 bis 4 bezeichnet) werden vom Laserstrahl verursacht, der zuerst am linken Rand den Schirm streift; dabei entsteht Spot 1. Dann fällt er in das Prisma ein und trifft unter dem Resonanzwinkel auf die Silberschicht. Dort entsteht Spot 2; diese Lichtemission wird durch die strahlend zerfallenen Oberflächenplasmonen verursacht. Dieser Effekt kann sehr schön demonstriert werden, wenn bei gleicher Laserleistung „off-resonance“-Bedingung eingestellt wird: dann verschwindet der Spot 2. Im übrigen ergibt sich die sehr geringe transmittierte Laserleistung aus dem Bouguer-Lambert-Gesetz für die Absorption monochromatischer Lichtstrahlung in einem Medium:

$$\frac{\phi_e}{\phi_a} = e^{-kd} \quad (4-1)$$

ϕ_e und ϕ_a sind die Strahlungsflüsse vor und nach Durchlaufen der Schicht, k ist der Absorptionskoeffizient. Da $k = 4\pi\kappa/\lambda$ ist und κ mit der komplexen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ über

$$\kappa = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2} \right]^{1/2} \quad (4-2)$$

verknüpft ist [84], berechnet man mit $\varepsilon' = -10,61$ und $\varepsilon'' = 0,793$ den wert für $e^{-kd} = 0,0185$ für einen Wert von 50 nm. Der totalreflektierte Teil des Laserstrahls wird beim Austritt aus dem Prisma teilweise transmittiert und erzeugt den Spot 3, aber auch zum Teil reflektiert. Dieser Teil wird wiederum am Glassubstrat totalreflektiert (bei einem anderen Winkel als der SP-Resonanzwinkel) und bewirkt den Spot 4.

4.3.2 Polarisation des SP-Streulichtrings

Die Bestimmung der Polarisation des Streulichts, das beim strahlenden Zerfall des Oberflächenplasmons entsteht und den Weg zurück durch das Prisma geht, erfolgte mit einem Polarisationsfilter am Ort des SP-Streulichtrings. Dazu wurde ein Viertelkreis des SP-Streulichtrings (siehe Markierung in Abb. 4-19) auf einem Schirm abgebildet, die störenden Lichtreflexe abgeblendet und zwischen Prisma und Schirm ein großflächiger Folienpolarisator positioniert. Der SP-Streulichtring wurde mit einer Digitalkamera (Olympus E-20P) photographiert, die Photos invertiert und eine Winkelskala für den Azimutwinkel β eingeblendet. Zum Vergleich zeigt die Abb. 4-20 zunächst das Photo ohne Folienpolarisator vor (links) und nach der beschriebenen Bearbeitung. Der Laserstrahl verläuft in der x-z-Ebene (senkrecht zur Papierebene) und ist parallel zu dieser Ebene (Einfallsebene) polarisiert, d.h., er ist p-polarisiert.

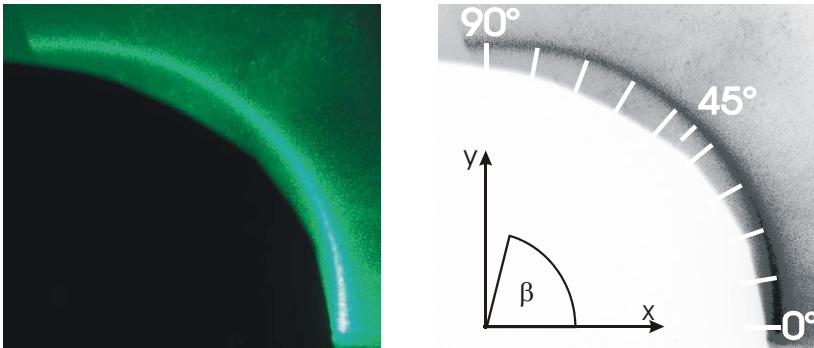


Abb. 4-20

Photographie des Ausschnitts des SP-Streulichtrings vor (links) und nach im Text beschriebener Bearbeitung

Auffallend ist die Zunahme der Streulichtintensität für kleine Werte von β . Verursacht wird dies einerseits durch den zwar relativ geringen, aber absolut immer noch sehr intensiven Anteil einfach reflektierten Laserlichts, das kein Oberflächenplasmon angeregt hat. Weiter unten wird gezeigt, daß dieser Anteil p-polarisiert ist, was zu erwarten ist, weil Licht bei Reflexion seine Polarisation behält (auch wenn der Reflexionsgrad polarisationsabhängig ist). Darüber hinaus läßt sich aus dieser Beobachtung bereits vermuten, daß Oberflächenplasmonen durch Streuung strahlend zerfallen, denn Photonen aus dem Zerfall nicht oder nur wenig gestreuter Oberflächenplasmonen würden den Impuls in x-Richtung (bzw. die Komponente des Wellenvektors k_x) behalten. Die entsprechende Komponente des Wellenvektors k_y wäre dann Null. Streuzentren sind alle Brüche der Translationsinvarianz, wie Gitterstörungen und Rauigkeiten der Ag-Schicht.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Situationen mit dem Folienpolarisator. Die Polfilterstellung in Grad wird dabei auf die Stellung bezogen, bei der wie in Abb. 4-21 gezeigt wird, gerade kein p-polarisiertes Streulicht durchgelassen wird. Dabei bedeutet p jeweils parallel zur Ausfallsebene, die durch den Lichtstrahl selbst und dessen Lot auf der x-y-Ebene festgelegt wird. Gemäß den Gesetzen der Wellenoptik behält einfach reflektiertes Licht seine Polarisationsrichtung. In Abb. 4-21 a findet man, daß für kleine Werte von β (insbesondere für $\beta = 0$) kein Streulicht vom Folienpolarisator in 0°-Stellung durchgelassen wird, d.h. dieses Licht hat die gleiche Polarisation wie der Laserstrahl. Dies stimmt damit überein, daß auf Grund der Impulserhaltung Licht aus dem Zerfall nicht richtungsgestreuter bzw. vorwärtsgestreuter Oberflächenplasmonen ebenfalls p-polarisiert sein muß. Für das Streulichtbild b in Abb. 4-21 wurde der Polfilter um 10° weitergedreht. Man findet, daß das Streulicht im Azimutwinkel $\beta = 10$ komplett herausgefiltert wird: Der Winkel ϕ , um den die Polarisationsebene des Streulichts gedreht wird, entspricht gerade diesem Winkel. Dies gilt für alle Azimutwinkel der Bilder a bis j in Abb. 4-21; in der Abb. 4-22 wird das zusammenfassend gezeigt. Dies bedeutet, daß das SP-Streulicht also stets parallel zur Ausfallsebene polarisiert ist.

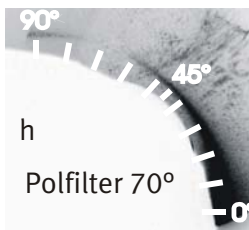
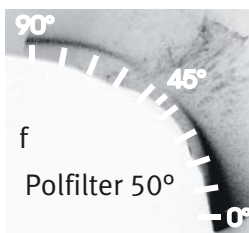
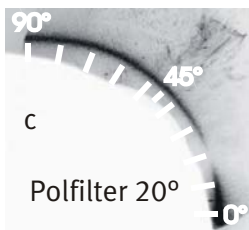
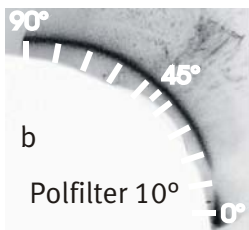
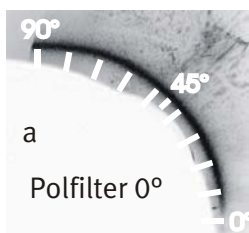


Abb. 4-21
Aufnahmen des SP-
Streulichtrings bei
Drehung des Polfilters von
0° bis 90°

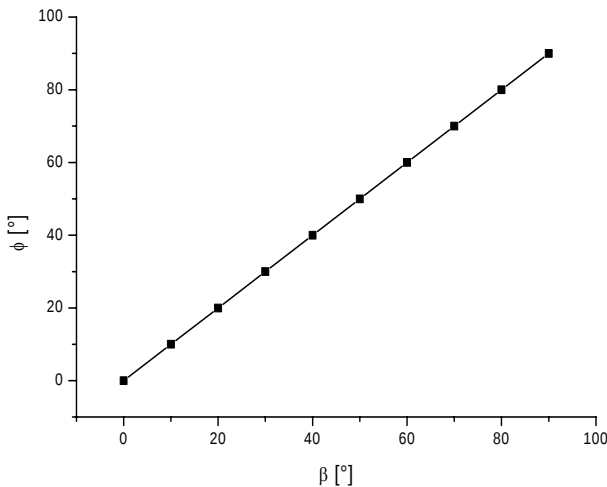


Abb. 4-22

Die Drehung ϕ der Polarisationssebene des SP-Streulichts als Funktion des Azimutwinkels β

Diese Experimente zur Polarisation des SP-Streulichts zeigen deutlich, daß der SP-Streulichtring durch den strahlenden Zerfall richtungsgestreuter Oberflächenplasmonen entsteht. In der Abb. 4-23 wird der Prozeß skizziert. Die Oberflächenplasmonen werden mit dem Wellenvektor $\underline{k}_{\text{SP1}}$ in der Probenebene durch p-polarisiertes Licht mit der x-Komponente des Wellenvektors $k_{\text{Phein},x} = |\underline{k}_{\text{SP1}}|$ angeregt. Die Oberflächenplasmonen, die durch elastische Richtungsstreuung ihre Ausbreitungsrichtung um β gedreht und dadurch den Wellenvektor $\underline{k}_{\text{SP2}}$ mit $|\underline{k}_{\text{SP2}}| = |\underline{k}_{\text{SP1}}|$ haben, zerfallen unter Emission von Licht in der gezeigten Ausfallsebene unter dem Resonanzwinkel α . Der elektrische Feldvektor dieses Lichts liegt, wie die Messungen gezeigt haben, ausschließlich in der Ausfallsebene.

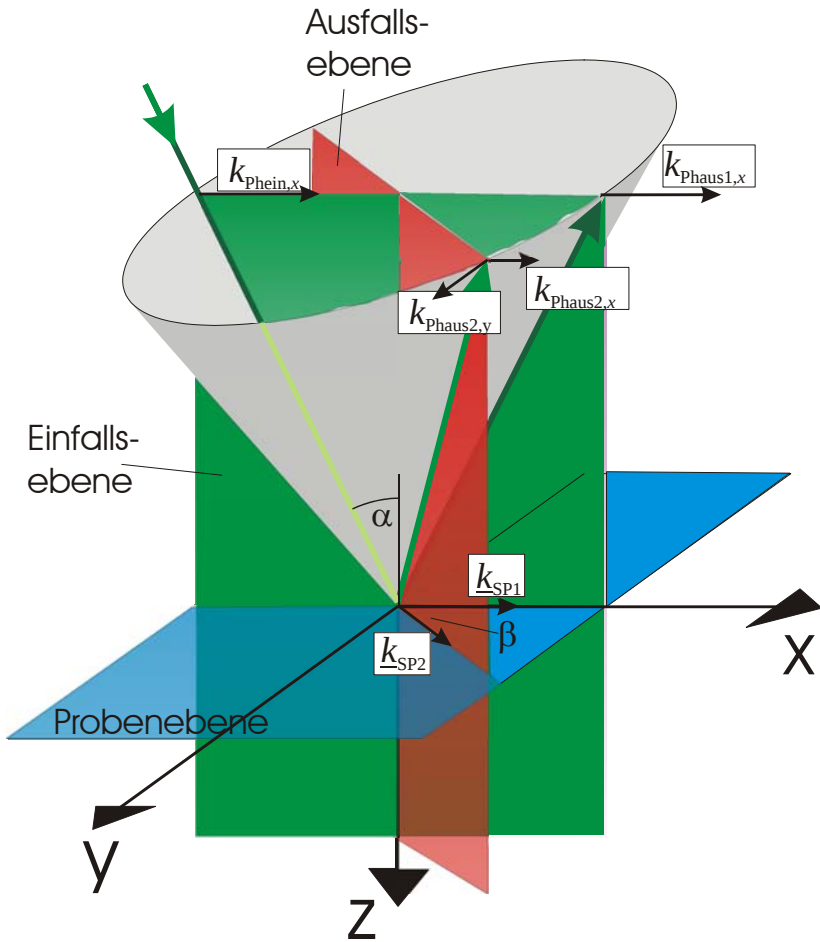


Abb. 4-23

Skizze zur Drehung der Polarisations-ebene des SP-Streulichts durch Richtungsstreuung der Oberflächenplasmonen und anschließendem strahlenden Zerfall

4.3.3 SP-angeregte Fluoreszenzspektroskopie

Zur Untersuchung der resonanten Kopplung fluoreszenzfähiger Moleküle, die in geringem Abstand zur Ag-Oberfläche lokalisiert sind, und der daraus resultierenden Anisotropie des Oberflächenplasmonen-Streulichts wurde wieder der Aufbau mit dem 9-29-Drehtisch und dem Umlenkprisma, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, verwendet. Als Fluoreszenzfarbstoff wird Rhodamin 6G benutzt, das in Wasser löslich ist. Die Farbstoffmoleküle werden daher an den Alkanthiolat-Monoschichten adsorbiert bzw. befinden sich in der Wasserphase, wobei sie wegen des evaneszenten Feldes in einem Abstand von maximal 300 nm erfaßt werden können. Das Maximum der Absorption von Rhodamin 6G liegt bei 524 nm bei einer Halbwertsbreite von ~50 nm, damit eignet sich dieser Fluoreszenzfarbstoff hervorragend für einen Argon-Ionen-Laser mit seiner Wellenlänge $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

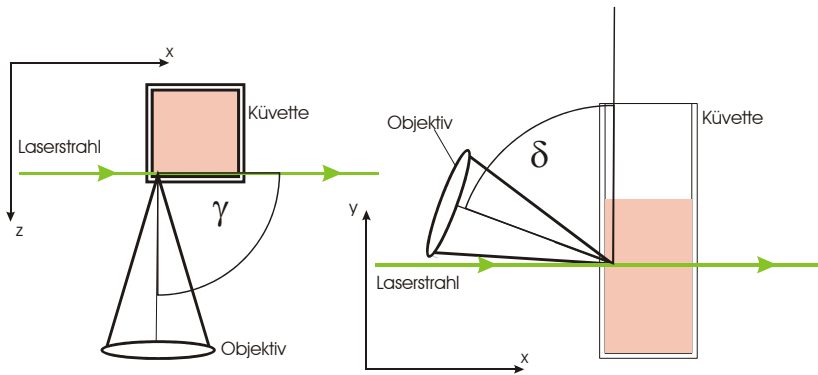


Abb. 4-24

Versuchsanordnungen zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren von Rhodamin 6G in wässriger Lösung: Konfiguration 1: Objektiv steht in x-z-Ebene ($\delta = 90^\circ$) und im Winkel $\gamma = 90^\circ$ zum Laserstrahl (links); Konfiguration 2: Objektiv steht in x-y-Ebene ($\gamma = 180^\circ$) und im Winkel $\delta = 70^\circ$ zum Laserstrahl (rechts)

Zum Vergleich wurden Fluoreszenzspektren mit den in Abb. 4-24 dargestellten Konfigurationen bestimmt. Als Küvette wurde eine Standardquarzküvette mit den Maßen $10 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3$ verwendet. Der fokussierte Strahl wird parallel und möglichst nahe zur detektionsseitigen Küvettenwand geführt. Die geklebten Kanten der Küvette dürfen nicht bestrahlt werden. Im Versuch lief der Laserstrahl bis zu 0,5 mm von der Seitenwand entfernt durch die Küvette. Mit einer langbrennweitigen Linse ($f=250\text{mm}$) wird der Laserstrahl so fokussiert, daß die Strahltaille von etwa 0,1 mm innerhalb der Küvette annähernd konstant bleibt. Die Konzentration des Rhodamin 6G in Direct-Q Wasser beträgt 0,6 mmol/l.

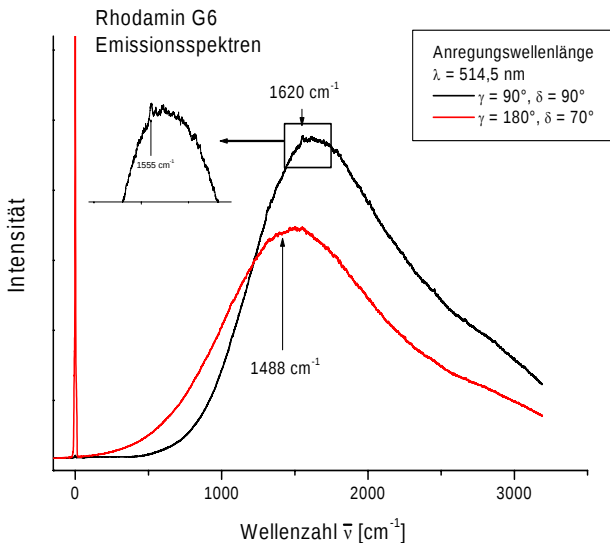


Abb. 4-25

Fluoreszenzspektren von Rhodamin 6G (0,6 mmol/l in Direct Q-Wasser) in Konfiguration 1 (schwarz) und Konfiguration 2 (rot) aufgenommen. In Konfiguration 1 wird auch die Raman-Bande bei 1555 cm^{-1} beobachtet gemessen werden (siehe vergrößerten Ausschnitt); nähere Erläuterungen im Text

Beide Fluoreszenzspektren sind in Abb. 4-25 gezeigt. Die Rayleigh-Streuung ist bei dem Winkel $\gamma = 180^\circ$ mit der Linie bei 0 cm^{-1} sehr intensiv; dies wird durch die Quarzküvette bedingt. Im Gegensatz dazu ist die Rayleigh-Linie bei $\gamma = 90^\circ$ schwach. Im Bereich zwischen 1200 und 1600 cm^{-1} findet man hier auch Anteile aus der Raman-Streuung an Rhodamin 6G. Im vergrößerten Ausschnitt liegen verschiedene Raman-aktive Schwingungsbanden des Rhodamin 6G, z.B. die bei 1555 cm^{-1} .

Bevor das Fluoreszenzlicht in Konfiguration 1 aus der Küvette austritt, wird es durch die Rhodamin 6G-Lösung (auf der Strecke von $\sim 0,5 \text{ mm}$ bis zur Küvettenwand) teilweise wieder absorbiert. Dies führt zu einem scheinbaren Emissionsmaximum bei $\bar{\nu}_{\text{max}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\lambda = 560,7 \text{ nm}$ und zu einem steilen Kurvenverlauf bei Wellenzahlen $\bar{\nu} < \bar{\nu}_{\text{max}}$. In Konfiguration 2 kann das Fluoreszenzlicht detektiert werden, das unmittelbar hinter der Küvettenwand emittiert wird und kaum mehr von Rhodamin 6G-Molekülen absorbiert werden kann. Folgerichtig liegt das gemessene Emissionsmaximum um 132 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben bei $\bar{\nu}_{\text{max}} = 1488 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\lambda = 556,6 \text{ nm}$ und bei Wellenzahlen $\bar{\nu} < \bar{\nu}_{\text{max}}$ verläuft die Kurve flacher.

Nach diesen Voruntersuchungen wurde die Abstrahlcharakteristik der durch Oberflächenplasmonen angeregten Fluoreszenz des Rhodamin 6G mit dem Versuchsaufbau aus Abb. 3-16 untersucht. Das Spektrometer, das ursprünglich zur Detektion schwacher Ramansignale entwickelt worden ist, eignet sich selbstverständlich auch zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren, allerdings limitieren seine dielektrisch beschichteten Spiegel den detektierbaren Spektralbereich bis $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$.

In einer ersten Serie von Experimenten wurden Fluoreszenzspektren von der Hypotenuseseite des Umlenkprismas ($\gamma = \delta = 90^\circ$) aufgenommen. Die Küvette mit Rhodamin 6G wurde hierbei mit Silikonfett an die Agbedampfte und mit Hexadekanthiolat-Monoschicht passivierte Seite des Lanthanschwerflintglases gepreßt. Mit der anderen Seite wurde dieses Ensemble mit dem hochlichtbrechenden Diiodmethan an die Hypotenuseseite des Umlenkprismas gepreßt. Diese Anordnung bedingt allerdings, daß das Fluoreszenzlicht die 2 mm dicke Küvette

durchdringen muß, wobei es erheblich geschwächt wird bevor es in den Detektor eintritt. Die Abb. 4-26 zeigt ein typisches, unter diesen Bedingungen erhaltenes Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G. Das Maximum ist gegenüber den in der Abb. 4-25 gezeigten Fluoreszenzspektren rotverschoben und liegt bei $\bar{\nu} = 1135 \text{ cm}^{-1}$.

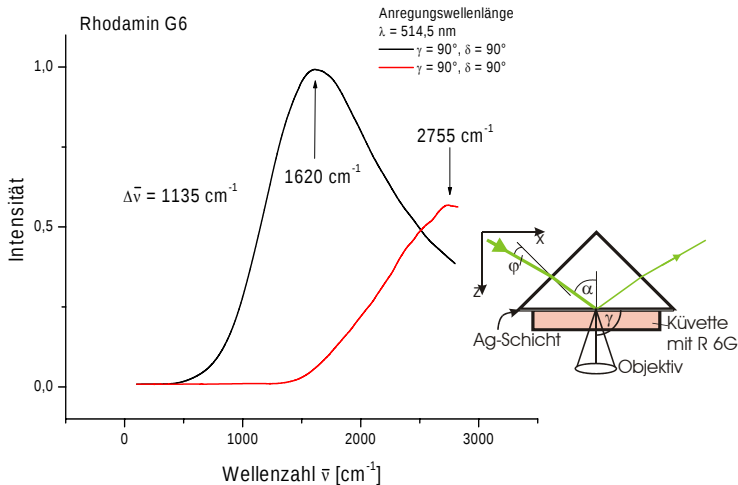


Abb. 4-26

SP-angeregtes Fluoreszenzspektrum(rot) von Rhodamin 6G (0,6 mmol/l in Direct Q-Wasser), bestimmt mit dem Umlenkprisma-Aufbau (siehe Skizze). Zum Vergleich Fluoreszenzspektrum in Konfiguration 1 ($\gamma=\delta=90^\circ$, schwarz)

Diese Ergebnisse zeigen, daß Fluoreszenz dieses Farbstoffs durch Oberflächenplasmawellen angeregt werden kann. Im Unterschied zu „normaler“ Fluoreszenzspektroskopie, bei der zunächst die Absorption von Photonen und entsprechende „Quantensprünge“ im Molekül erfolgen und nach typischen Zeiten von 10^{-6} s die Abregung und Emission Photonen stattfindet, werden die Fluophore durch Kopplung an Plasmonen in den elektronischen Zustand gebracht.

Die Abb. 4-27 zeigt den optischen Aufbau, in dem ein Objektiv einen Teil des nach der Anregung von Oberflächenplasmonen emittierten Lichts sammelt, das sich in der gleichen Richtung wie das Licht des SP-Streulichtringes ausbreitet. Dies erlaubt die Charakterisierung im „rückseitigen Halbraum der Silberschicht. Um nicht den reflektierten Strahl in das Spektrometer einzukoppeln wurde das Objektiv samt Lichtwellenleiter mit einem Höhenwinkel von $\delta = 70^\circ$ positioniert.

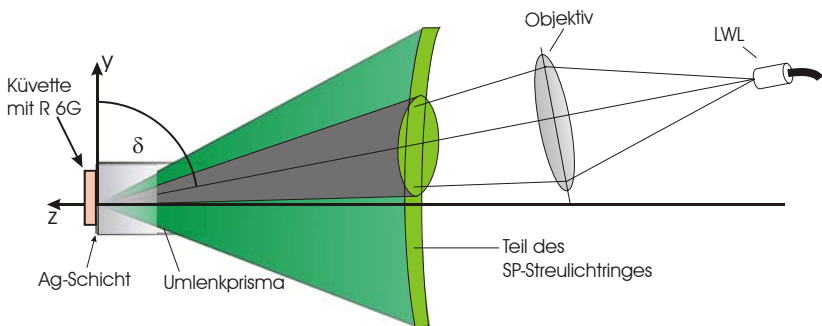


Abb. 4-27

Anschauliche Skizze zur Detektion eines Teils des durch Oberflächenplasmonen angeregten Lichts, das sich in gleicher Richtung wie das Licht des SP-Streulichtringes ausbreitet. Um den reflektierten Laserstrahl nicht in das Objektiv einzukoppeln muß der Höhenwinkel mindestens $\delta = 70^\circ$ betragen. Dabei beträgt der Azimutwinkel $\gamma = -32^\circ$.

Die Abb. 4-28 zeigt das Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G, das in der Konfiguration der Abb. 4-27 aufgenommen wurde. Das Maximum der Fluoreszenz ist mit $\bar{\nu} = 1470 \text{ cm}^{-1}$ noch weiter in Richtung kleiner Wellenzahlen verschoben als bei der Messung in Konfiguration 2. Dadurch wird bestätigt, daß die Fluoreszenz von Rhodamin-6G-Molekülen herrührt, die an der Grenzfläche zwischen der Alkanthiolat-Monoschicht auf der Silberschicht und der Wasserphase stattfindet.

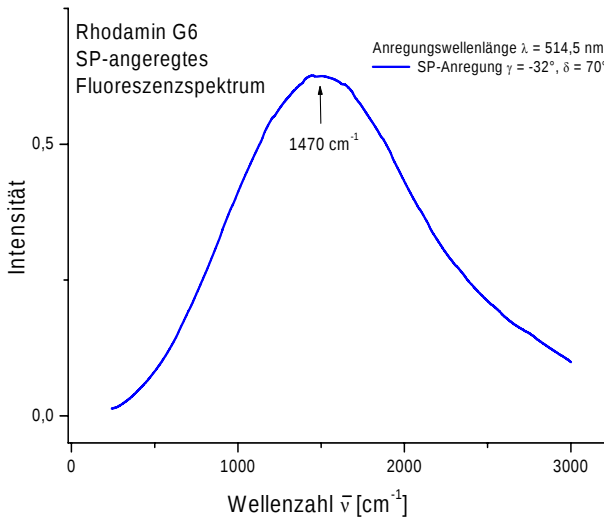


Abb. 4-28

SP-angeregtes Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G bei rückseitiger Detektion

Diese Experimente bestätigen, daß nach Anregung der Fluoreszenz durch Oberflächenplasmonen ein Abregungsmechanismus auftritt, der - in Konkurrenz zur direkten, strahlenden Fluoreszenz - zu einer Lichtemission im rückseitigen Halbraum der Silberschicht führt. Bereits weiter oben wurde gezeigt, daß die Silberschicht für Photonen undurchlässig ist. Es ist also zu vermuten, daß diese Lichtemission gewissermaßen aus einer Umkehrung der SP-angeregten Fluoreszenz verursacht wird: Die Abregung erfolgt wieder durch Ankopplung an ein Oberflächenplasmon, das dann seinerseits strahlend zerfällt.

Die folgenden Messungen sollten diese Hypothese und die sich daraus ergebenden Schlußfolgen testen: Wenn man annimmt, daß rückseitig auftretendes Fluoreszenzlicht auf diese Weise entsteht, müßte es sich ebenso wie das SP-Streulicht ringförmig ausbreiten, denn die so angeregten Oberflächenplasmonen können im Silberfilm

richtungsgestreut werden. Der Öffnungswinkel (gegeben durch den SP-Resonanzwinkel α) dieses „SP-Fluoreszenzlichtringes“ müßte dann je nach Frequenz des Emissionslichts variieren, weil beim strahlenden Zerfall des Oberflächenplasmons die Dispersionsrelation eingehalten werden muß. Dies offeriert eine erste Vermutung zum Strahlengang, wie er in Abb. 4-29 gezeigt wird.

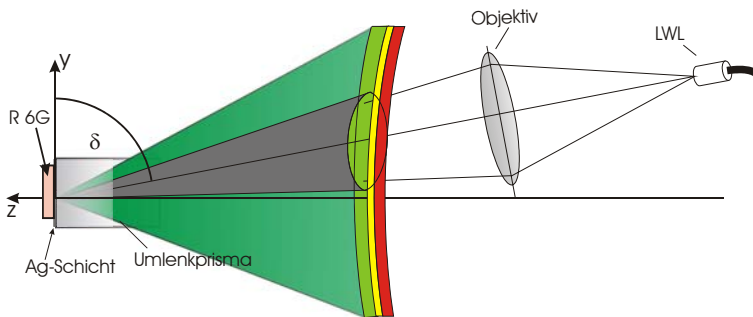


Abb. 4-29

Hypothese zum Strahlengang des Fluoreszenzlichts nach Anregung durch Oberflächenplasmonen: Licht größerer Wellenlänge sollte wegen der SP-Dispersionsrelation ringförmig mit kleineren Winkeln α emittiert werden.

Allerdings reicht die Intensität des Fluoreszenzlichts nicht aus, um einen gelbroten SP-Fluoreszenzlichtring innerhalb des grünen SP-Streulichtrings abzubilden. Deswegen wurde der Versuchsaufbau mit dem Umlenkprisma verwendet und um weitere Komponenten erweitert, um den Emissionswinkel dieses Fluoreszenzlichtes quantitativ zu erfassen. Die Abb. 4-30 zeigt die Anordnung von einem Bandpaßfilter und einer Blende im Versuchsaufbau. In der Abb. 4-31 ist das Transmissionsverhalten der eingesetzten Bandpaßfilter dargestellt.

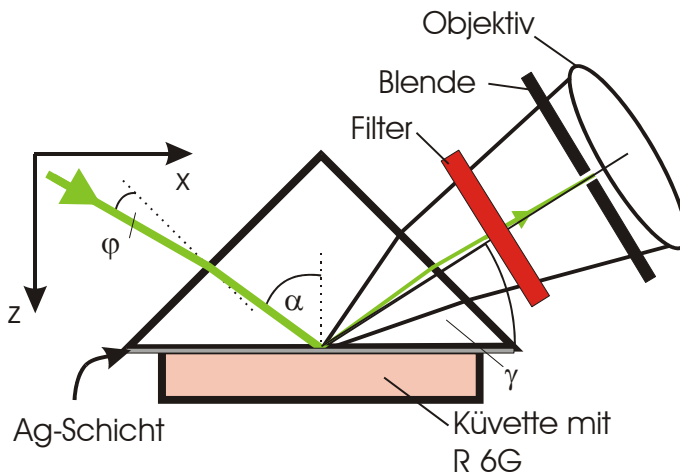


Abb. 4-30

Schematischer Aufbau zur winkelabhängigen Messung der Lichtemission im rückseitigen Halbraum der Ag-Schicht

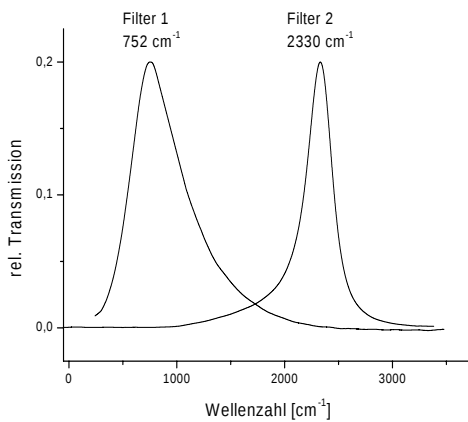


Abb. 4-31

Transmissionsverhalten der verwendeten Bandpaßfilter

Auf diese Weise können nun die drei verschiedenen Anteile des emittierten Lichts wellenlängenabhängig untersucht werden. Alle drei Komponenten entstehen bei der Wechselwirkung von Oberflächenplasmonen mit Rhodamin 6G-Molekülen: Rayleigh-Streulicht ($514,5 \text{ nm}$), Fluoreszenzlicht durch Filter 1 ($534,7 \text{ nm} \hat{=} 752 \text{ cm}^{-1}$) und Fluoreszenzlicht ($583,9 \text{ nm} \hat{=} 2330 \text{ cm}^{-1}$). Um die unterschiedlichen Emissionswinkel voneinander unterscheiden zu können, wurde eine Blende vor der Linse eingebaut, die nur einen schmalen Streifen (5 mm) des Lichts hindurch läßt. Alle im Folgenden gezeigten Spektren sind bei einem Höhenwinkel von $\delta = 70^\circ$ aufgenommen worden. Die genaue Justierung innerhalb dieser Versuchsreihe ist äußerst wichtig. Das erklärt auch, daß hier das Umlenkprisma eingesetzt wurde: es ermöglicht einen parallelen Strahlengang. Ein kugelförmiges Prisma wäre ungeeignet, da es eine starke Divergenz des Strahlengangs verursacht.

Die Abb. 4-32 zeigt die „Spektren“ der Rayleigh-Streuung bei verschiedenen Azimutwinkeln $-36^\circ \leq \gamma \leq -28^\circ$. Die Abb. 4-33 und die Abb. 4-34 zeigen die Spektren der mit dem Filter 1 und mit dem Filter 2 gefilterten Fluoreszenz, ebenfalls bei unterschiedlichen Winkeln γ .

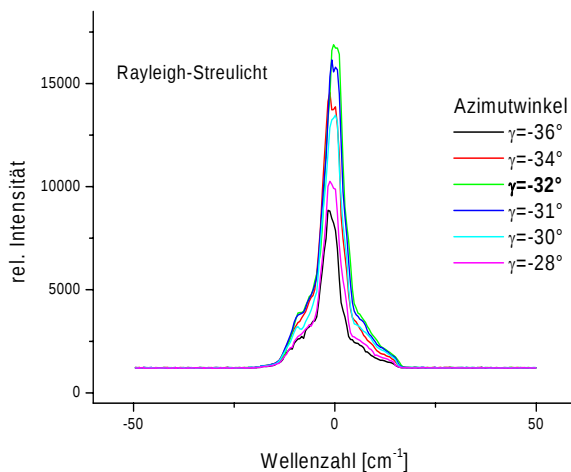


Abb. 4-32
Rayleigh-Streulicht-Messungen bei verschiedenen Azimutwinkeln γ

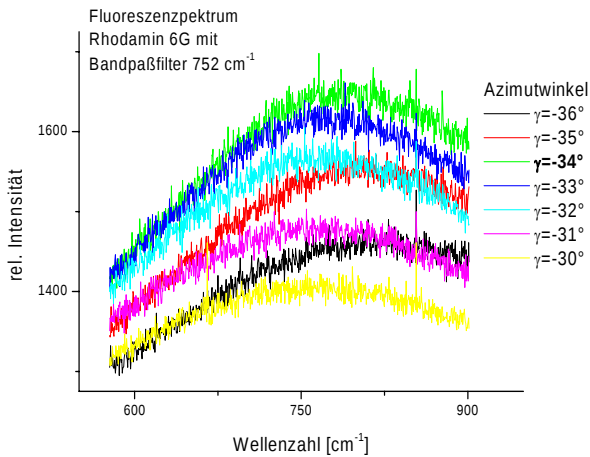


Abb. 4-33

Fluoreszenzspektren mit Bandpaßfilter 1 (752 cm^{-1}) bei unterschiedlichen Azimutwinkeln γ

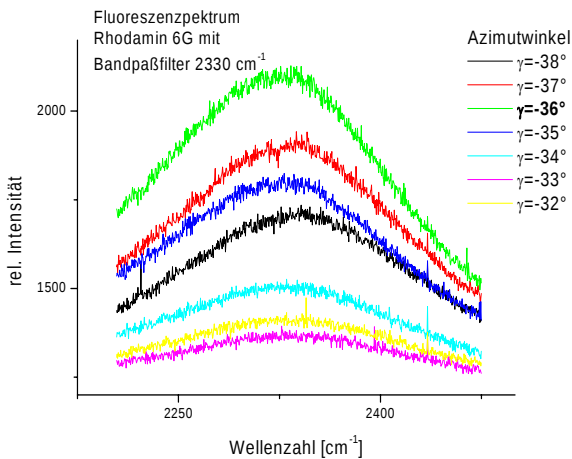


Abb. 4-34

Fluoreszenzspektren mit Bandpaßfilter 2 (2330 cm^{-1}) bei unterschiedlichen Azimutwinkeln γ

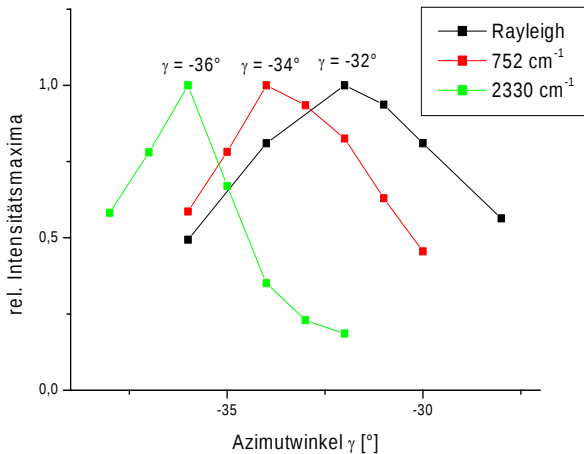


Abb. 4-35

Verlauf der Intensitätsmaxima des Rayleighstreulichts und des Fluoreszenzlichts durch Filter 1 und 2 als Funktion des Azimutwinkels γ

In der Abb. 4-35 sind die Ergebnisse zusammengefaßt: Das Rayleigh-Streulicht zeigt die größte Intensität bei $\gamma = -32^\circ$, d.h. exakt in der Richtung des SP-Streulichtrings. Dagegen liegen die Intensitätsmaxima des frequenzverschobenen Emissionslicht bei kleineren Winkeln. Das Fluoreszenzlicht bei $\bar{\nu} = 752 \text{ cm}^{-1}$ ist um $\Delta\gamma \approx 2^\circ$ verschoben, das bei $\bar{\nu} = 2330 \text{ cm}^{-1}$ um $\Delta\gamma \approx 4^\circ$.

Die beobachtete Anisotropie des emittierten Fluoreszenzlichts läßt sich auf der Grundlage der Dispersionsrelation der strahlend zerfallenen Oberflächenplasmonen erklären. Ein Oberflächenplasmon, das durch Kopplung an das Rayleigh-Streulicht entsteht, hat eine höhere Energie (d.h. die Wellenlänge des anregenden Laserlichts von 514,5 nm) als Oberflächenplasmonen aus der Kopplung mit der Fluoreszenz. Die um 752 cm^{-1} verschobene Fluoreszenz entspricht $\lambda = 534,7 \text{ nm}$ und die um 2330 cm^{-1} verschobene entspricht $\lambda = 583,9 \text{ nm}$. Die unterschiedlichen

SP-Resonanzwinkel α für Licht dieser drei Wellenlängen kann man wieder analog zur Berechnung der Reflektivität bestimmen, in den man folgende dielektrische Konstanten einsetzt:

	ϵ_{LASF}	ϵ_{Ag}	ϵ_{Wasser}	λ
$\bar{\nu}=0 \text{ cm}^{-1}$	3,46	-10,61+i0,793	1,781	514,5 nm
$\bar{\nu}=752 \text{ cm}^{-1}$	3,456	-11,68+i0,856	1,778	534,7 nm
$\bar{\nu}=2330 \text{ cm}^{-1}$	3,425	-14,34+i0,88	1,776	583,9 nm

Die Abb. 4-36 zeigt die so berechneten SPR-Spektren. Die SP-Resonanzwinkelverschiebung durch die Hexadecanthiolat-Monoschicht wird mit jeweils $\Delta\alpha = 0,44^\circ$ angenommen.

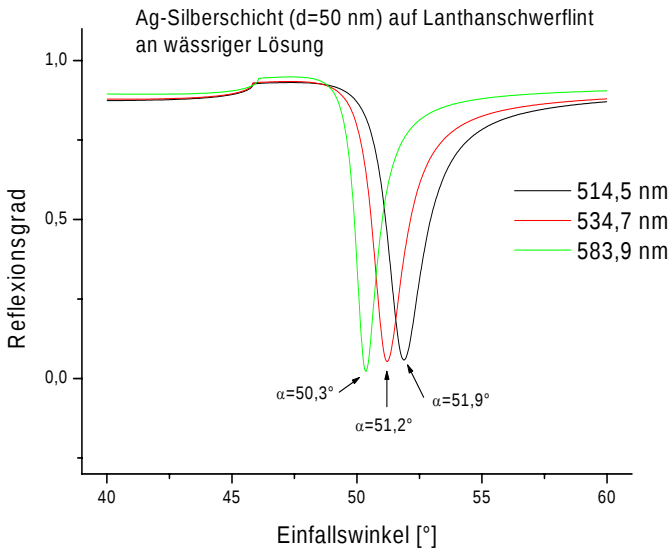


Abb. 4-36

Reflektivität für Licht der Wellenlänge 514,5 nm, 534,7 nm, 583,9 nm eines Dreischichtsystems Lanthanschwerflintglas/Ag(50 nm)/Wasser. Zusätzlich wird eine Verschiebung von $0,44^\circ$ durch die Hexadecanthiolat-Monoschicht angenommen. Weitere Erläuterungen, siehe Text

Das aus dem strahlenden Zerfall eines Oberflächenplasmons emittierte Fluoreszenzlicht tritt demnach mit dem Ausfallswinkel

$$\varphi = \arcsin \left[\sqrt{\varepsilon_{LASF}} \cdot \sin(\alpha - 45^\circ) \right] \quad (4-3)$$

an der Kathetenseite des Umlenkprismas aus. Es ergeben sich:

$$\text{Rayleighlicht} \quad \bar{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}: \alpha = 52,34 \Rightarrow \varphi = 13,7^\circ$$

$$\text{Fluoreszenzlicht} \quad \bar{\nu} = 752 \text{ cm}^{-1}: \alpha = 51,64 \Rightarrow \varphi = 12,4^\circ$$

$$\bar{\nu} = 2330 \text{ cm}^{-1}: \alpha = 50,74 \Rightarrow \varphi = 10,6^\circ$$

Die Differenzen $\Delta\varphi = 13,7^\circ - 12,4^\circ = 1,3^\circ$ (Fluoreszenz bei 534,7 nm) und $\Delta\varphi = 13,7^\circ - 10,6^\circ = 3,1^\circ$ (Fluoreszenz bei 583,9 nm) können mit dem aus der Abb. 4-35 zu bestimmenden Differenzen der Azimutwinkel $\Delta\gamma$ verglichen werden. Dort findet man $\Delta\gamma = 2^\circ$ (534,7 nm) bzw. $\Delta\gamma = 4^\circ$ (583,9 nm). Unter Berücksichtigung der schwierigen Justierungen und der Winkelverstellmöglichkeit in dem experimentellen Aufbau stimmen die gemessenen Azimutwinkeldifferenzen aber recht gut mit den theoretischen Werten überein. Die wichtige Schlußfolgerung daraus ist, daß das Licht, das – in Umkehrung der Fluoreszenzanregung durch die Oberflächenplasmonen – durch die Fluoreszenzanregung eines Oberflächenplasmons und dessen strahlendem Zerfall entsteht, weder isotrop, noch entlang des SP-Rings, sondern unter Einhaltung der Dispersionsrelation entsprechend der Energie dieser Oberflächenplasmonen abgestrahlt wird.

4.4 SP-angeregte Raman-Spektroskopie

Die Raman-Schwingungs-Spektroskopie ist im Vergleich mit vielen andern spektroskopischen Techniken eine im analytisch-chemischen Sinne wenig empfindliche Technik; für die Charakterisierung von Molekülen (und auch Festkörpern) bietet sie aber wichtige Strukturinformationen bezüglich der vibronischen Zustände. Daher sollte in dieser Arbeit auch die Anwendbarkeit der SP-Verstärkung durch glatte, SAM-bedeckte Ag-Schichten für die Raman-Spektroskopie untersucht werden. Insbesondere muß die Frage beantwortet werden, ob ein nennenswerter Verstärkungseffekt durch das erhöhte elektrische Wechselfeld an der Oberfläche des Silbers auftritt, insbesondere auch im Vergleich zur konventionellen ATR-Spektroskopie, bei der nur das evaneszente Feld der Totalreflexion die Nachweisempfindlichkeit bewirkt.

Dazu wurden Raman-Spektren bestimmter „Modell-Raman-Streuer“ (das Protein Cytochrom c und der Farbstoff Kristallviolett) in verschiedenen Konfigurationen aufgenommen. Diese Konfigurationen sind in der Abb. 4-37 dargestellt. Die Anordnung (a) dient zur Aufnahme einfacher Raman-Spektren, die zu Vergleichszwecken verwendet wurden. Mit (b) lassen sich normale ATR-Raman-Spektren bestimmen. Die Anordnung (c) dient zur Aufnahme SP-verstärkter ATR-Raman-Spektren.

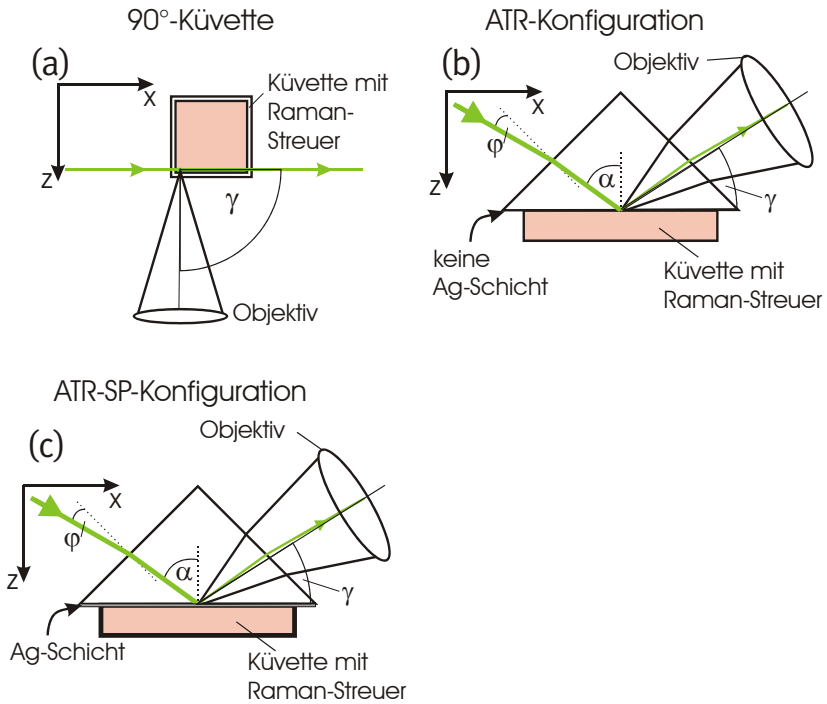


Abb. 4-37

Konfigurationen zur Aufnahme von Raman-Spektren: (a) Einfache 90°-Küvettenanordnung, (b) ATR-Aufbau mit $\gamma = 90^\circ - \alpha_{sp}$ und $\delta = 70^\circ$ und (c) ATR-SP-Anordnung wie (b) aber mit Ag-Schicht

4.4.1 Cytochrom c

Das Protein Cytochrom c ist durch seinen (Eisen)-Porphyrinring ein sehr guter Resonanz-Raman-Streuer, auch für $\lambda=514,5$ nm, und liefert in 0,5 μ molarer Konzentration Raman-Spektren sowohl in der Küvette (90°-Anordnung) als auch in ATR-Konfiguration (ohne Silberschicht) aufgenommen. Typische Spektren werden in der Abb. 4-42 gezeigt. Die intensivste Bande liegt hier bei 1315 cm^{-1} ; dies entspricht der ν_{21} -Schwingung, nach der in [85] vorgestellten Nomenklatur.

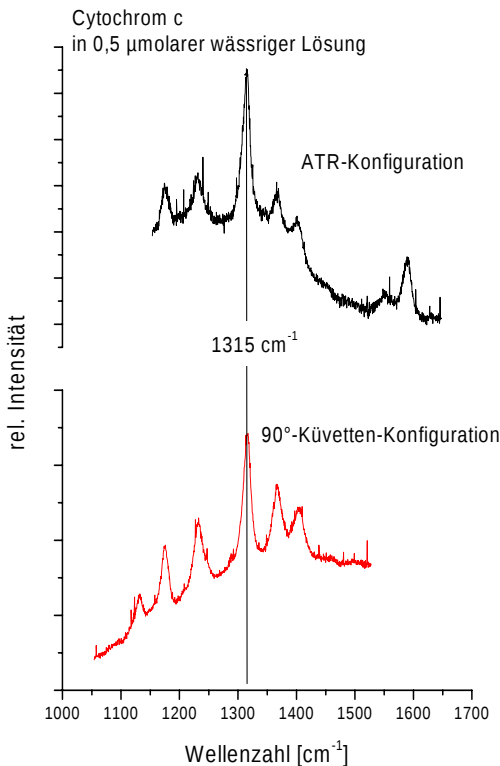


Abb. 4-38
Raman-Spektren von
Cytochrom c in ATR-
Konfiguration und im 90°-
Küvetten-Aufbau

Im Gegensatz dazu konnten bei gleicher Konzentration keine ATR-SP-Raman-Spektren erhalten werden. Das läßt den Schluß zu, daß die Proteine nicht an der Hexadecanthiolat-Monoschicht angelagert werden und ihre Konzentration nicht ausreichend hoch ist, um die Raman-Linien zu detektieren, weder im „rückseitigen“ Halbraum der Silberschicht noch im „vorderseitigen“.

4.4.2 Kristallviolett

Zur weiteren Untersuchung des mit der ATR-SP-Spektroskopie zusammenhängenden Problems wurde der starke Raman-Streuer Kristallviolett eingesetzt. Als eine grundsätzliche Schwierigkeit der Raman-Spektroskopie von Lösungen in ATR-SP-Konfiguration erwies es, daß die Silberschichten in Kontakt zu wäßrigen Lösungen durch die Oberflächenplasmonen sehr schnell zerstört wurden. Dies wurde auch an nicht passivierten Ag-Schichten beobachtet. Es konnte also für die ATR-SP-Raman-Spektroskopie in wäßriger Lösung generell nur geringe Laserleistung eingesetzt werden ($P_{\text{Laser}} < 1 \text{ mW}$).

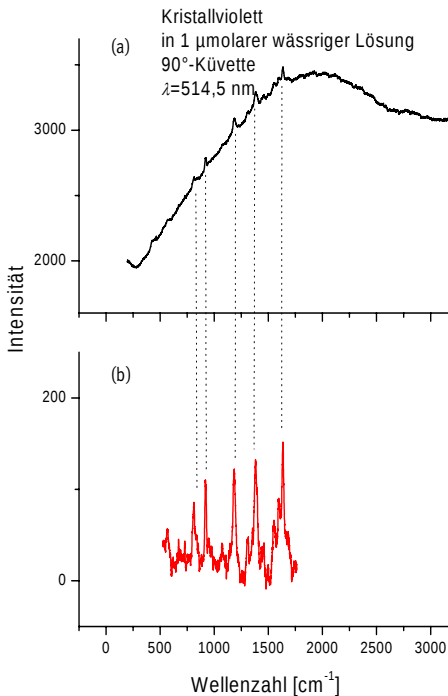


Abb. 4-39
Streulichtspektrum von
Kristallviolett in 90°-Küvetten
Aufbau
(a) Rohspektrum
(b) nach Untergrundabzug

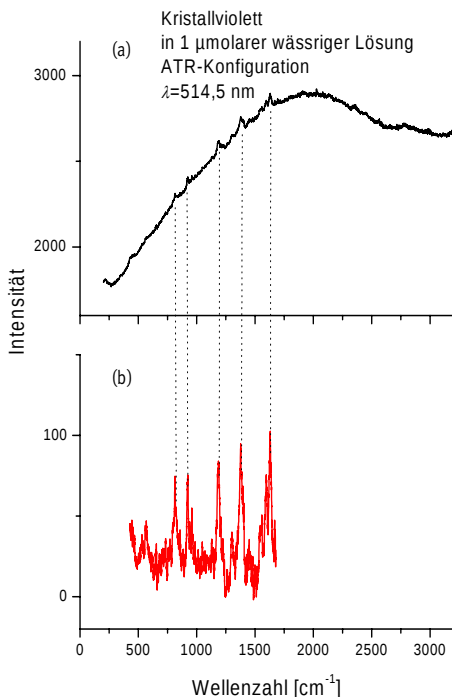


Abb. 4-40

Streulichtspektrum von
Kristallviolett in ATR-Aufbau
(a) Rohspektrum
(b) nach Untergrundabzug

Zunächst zeigen die Abbildungen Abb. 4-39 und Abb. 4-40 die praktisch identischen Streulichtspektren von Kristallviolett in μ molarer wässriger Lösung in 90° -Küvettenanordnung und in ATR-Anordnung. Das Spektrum in der Abb. 4-40 zeigt, daß die Raman-Streuung im evaneszenten Feld an Glasoberflächen intensiv genug ist, um Raman-Spektren des Kristallvioletts ohne Verstärkung durch Oberflächenplasmonen zu liefern. Eine Verstärkung durch das elektromagnetische Feld der Oberflächenplasmawelle konnte allerdings auch beobachtet werden, wie es in der (Abb. 4-41) gezeigt wird. Allerdings zeigte es sich, daß durch die Bestrahlung mit 1 mW bereits noch ~ 5 min erste Anzeichen einer beginnenden Zerstörung der Silberschicht sichtbar wurden. Bei der zweiten Bestimmung des ATR-SP-Raman-Spektrums über den gesamten erfassbaren Spektralbereich

findet man eine starke Zunahme der Streuintensitäten bei ansonsten gleichen Spektrometereinstellungen (siehe Abb. 4-42). Die neben der Raman-Streuung auftretende Fluoreszenz ist deutlich zu größeren Wellenzahlen verschoben und das Signal-Rausch-Verhältnis ist verhältnismäßig groß. Dies kann nur damit erklärt werden, daß die Silberzerstörung schon so weitgehend ist und ein typisches „SERS-Verhalten“ zeigt.

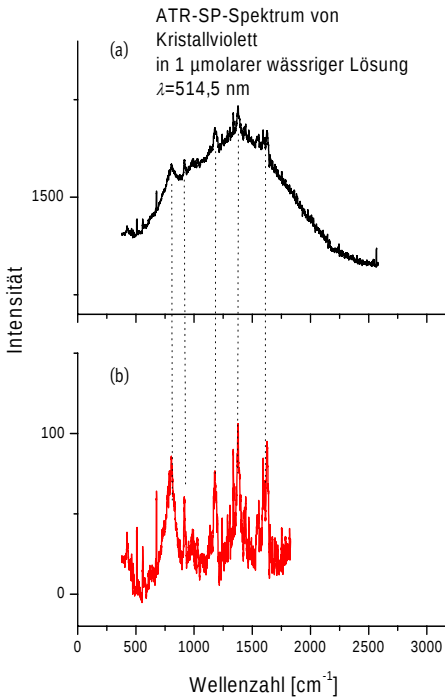


Abb. 4-41

ATR-SP-Raman-Spektrum von
Kristallviolett in ATR-SP-Aufbau

In diesem Zustand der Ag-Schicht beobachtet man, daß die Spektren wenig reproduzierbar (bzgl. Der Intensität) sind. Daß durch Laserablation aber SERS-aktive Ag-Schichten herstellbar sind, ist seit den Arbeiten von beispielsweise I. Lee, S. W. Han und K. Kim in [86] bekannt.

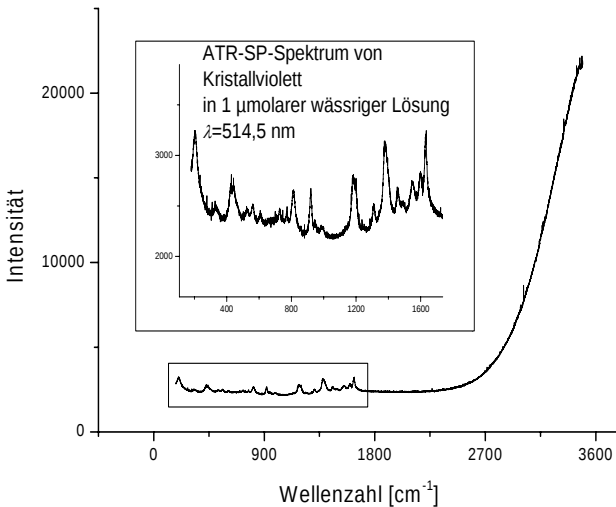


Abb. 4-42

Streulichtspektrum von Kristallviolett in ATR-SP Konfiguration nach teilweiser Zerstörung durch Laserablation und Übergang in einen SERS-aktiven Zustand

4.4.3 Hexadekanthiol

Das dritte, Raman-streuende Molekül ist das Hexadekanthiol selbst, mit dem die selbstassemblierenden Monoschichten gebildet wurden. Die polarisationsabhängigen Raman-Spektren des flüssigen Hexadekanthiols (HDT) wurden zuerst in einfacher 90°-Anordnung bestimmt. Es weist eine Vielzahl von stark polarisationsabhängigen Raman-Linien im Wellenzahlbereich zwischen 2500 cm⁻¹ und 3000 cm⁻¹ auf.

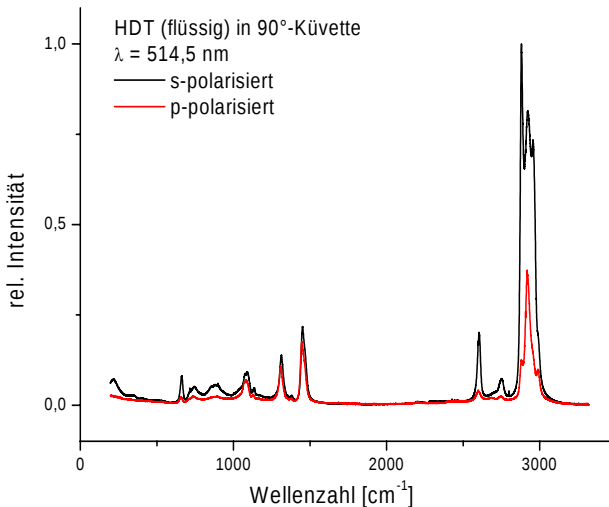


Abb. 4-43

Raman-Streulichtspektren von HDT, Anregung mit s-polarisiertem und p-polarisiertem Laserlicht ($\lambda=514,5 \text{ nm}$) in 90°-Küvetten-Anordnung

Es sind dies insbesondere die hochfrequenten CH₃- und CH₂-Valenzschwingungen. Die Linien im Bereich $\bar{\nu}=1200 \text{ cm}^{-1}$ bis

$\bar{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ sind Valenzschwingungen des sogenannten „Rückrats“ (backbone) der gesamten Alkylkette, wobei sich die die höherenergetischen von den niederenergetischen Backbone-Schwingungen durch die begleitenden Valenz- und Deformationsschwingungen der Alkylreste unterscheiden. Ihre Schwingungen in der Ebene der einzelnen Alkylgruppen (in-plane) führen zu einer höheren Schwingungsenergie als diejenigen Deformationsschwingungen, die sich aus dieser Ebene herausbewegen. Die Alkylkette führt darüber hinaus Deformationsschwingungen aus, die eine Linie bei $\bar{\nu} = 1080 \text{ cm}^{-1}$ verursacht. Die niedrigsten Schwingungsenergien haben wegen des Masseneinflusses die Schwingungen, an denen das Schwefelatom direkt beteiligt ist [87].

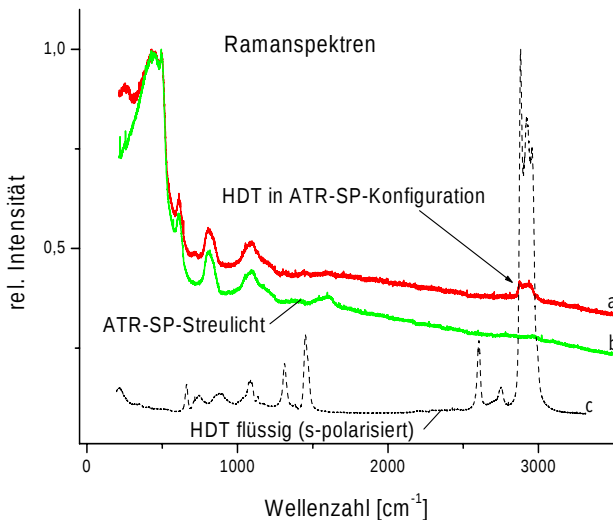


Abb. 4-44

Streulichtspektren eines ATR-SP-Aufbaus (Ag-Schicht $d = 50 \text{ nm}$ auf Borosilikatglas) ohne Probe und mit HDT als Probe zum Vergleich Streulicht von flüssigem HDT

Die HDT-Monoschicht zeigt im Vergleich mit reinem HDT ein erheblich geändertes Raman-Spektrum (Abb. 4-44 a und c). Da der Schwefel eine kovalente Bindung mit der Silberschicht eingeht, sind entsprechende Vibrationen mit Beteiligung der S-Atome deutlich verändert. Auch sind die Deformationsschwingungen der Alkylkette stark gedämpft, so daß hauptsächlich die hochenergetischen CH_3 - und CH_2 -Valenzschwingungen beobachtbar sein sollten.

Unterhalb von $\bar{\nu}=1500\text{cm}^{-1}$ wird das Raman-Spektrum im Wesentlichen von Borosilikat bestimmt; es ändert sich bei Bedeckung der Silberschicht mit Hexadecanthiolat in diesem Bereich nicht. Das Spektrum (a) wurde nach der Präparation einer HDT-Monoschicht in einer 1 mmolaren Isooktanlösung aufgenommen. Dies entspricht der Situation, in der die HDT-Monoschicht bereits gebildet wurde und noch zusätzliche, freie HDT-Moleküle in der Isooktan-Lösung vorhanden sind. Beendet man hingegen die Präparation mit einem Spülvorgang (d.h. entfernt die zusätzlichen HDT-Molekül), lassen sich keine Raman-Spektren der reinen Alkanthiolat-Monoschichten mehr bestimmen, selbst bezüglich der intensivsten Raman-Linien HDT zwischen $\bar{\nu}=2800\text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}=3000\text{ cm}^{-1}$. Nur wenn noch zusätzlich HDT über der HDT-Monoschicht vorhanden ist, werden diese intensiven Raman-Banden in ATR-SP-Konfiguration detektiert. Die Intensitätsverteilung entspricht der des Raman-Spektrums von flüssigem HDT mit s-polarisiertem Laserlicht. Man beachte, daß das Oberflächenplasmon allerdings mit p-polarisiertem Licht angeregt wird. Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich auf, wenn man bedenkt, daß die Polarisation des SP-Streulichts stets parallel zur Ausfallsebene liegt (s. Abschnitt 4.3.2).

Diese Experimente zeigen, daß nicht nur Fluoreszenzlicht unter dem Winkel emittiert wird, unter dem es die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons erfüllt, sondern daß dieses auch für das Raman-Streulicht gilt. Zur weiteren Überprüfung wurde das Raman-Streulicht zwischen 2700 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} in Abhängigkeit vom Ausfallwinkel gemessen. Dazu wurde wieder der gleiche Versuchsaufbau, wie schon bei der winkelabhängigen Bestimmung des Fluoreszenzlichts benutzt. Allerdings mußte ohne Bandpaß-Filter und ohne Blende gearbeitet werden, um die ja sehr schwachen Raman-Linien detektieren zu

können. Es wurde eine HDT-bedeckte Silberschicht ($d=50\text{ nm}$) in Luft gemessen. Die Abb. 4-45 zeigt die gemessenen Spektren. Die Angabe der Differenz des Azimutwinkels $\Delta\gamma$ bezieht sich dabei auf die Position, in der das Objektiv auf dem SP-Streulichring eingestellt ist.

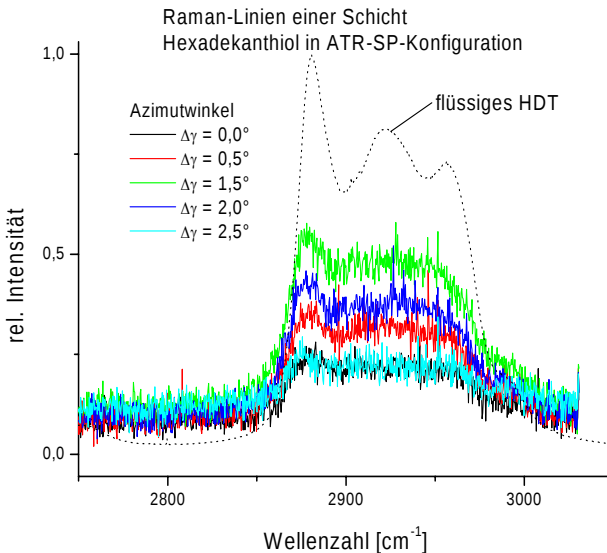


Abb. 4-45

ATR-SP-Raman-Spektren im Bereich der CH_3 und CH_2 Valenzschwingungen bei unterschiedlichen Azimutwinkel γ ; Zum Vergleich zeigt die punktierte Kurve das Raman-Spektrum von flüssigem HDT.

Die Spektren belegen deutlich, daß auch für die Raman-Streuung eine Winkelabhängigkeit existiert. Um zu überprüfen, ob die Winkelverschiebung auch wieder durch die Einhaltung der Dispersionsrelation der strahlend zerfallenen Oberflächenplasmonen beding wird, wurde in Analogie zu den im Abschnitt 4.3.3 angestellten Berechnungen verfahren. Das Raman-Streulicht bei 2900 cm^{-1} hat eine Wellenlänge von 604 nm . Man benutzt für die Berechnungen die folgenden dielektrischen Konstanten:

	$\epsilon_{\text{Borosilikat}}$	ϵ_{Ag}	ϵ_{Luft}	λ
$\bar{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$	2,176	-10,61+i0,793	1	514,5 nm
$\bar{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$	2,164	-15,37+i0,945	1	604 nm

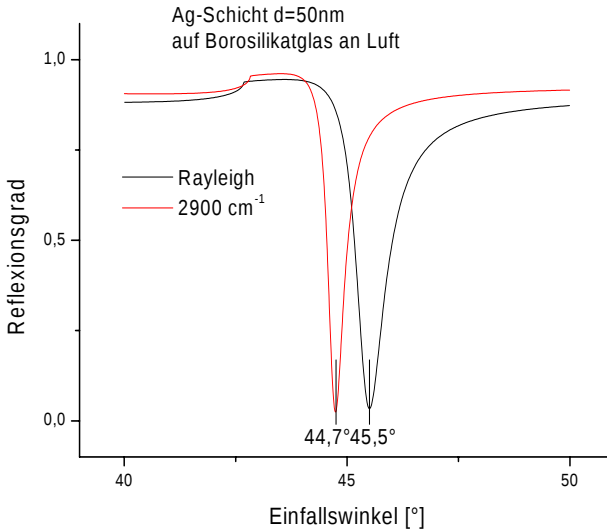


Abb. 4-46

Berechnete Reflexionsgrade für Rayleighlicht und Raman-Streulicht mit $\bar{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$

Auch hier wird die SP-Resonanzwinkelverschiebung durch die HDT-Monoschicht mit jeweils $\Delta\alpha = 0,44^\circ$ angenommen. Die Berechnungen ergeben für das Rayleigh-Streulicht $\alpha = 45,14 \Rightarrow \varphi = 0,2^\circ$ und für das Raman-Streulicht ($\bar{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$) $\alpha = 45,94 \Rightarrow \varphi = 1,4^\circ$. Die berechnete Differenz des Azimutwinkels von $\Delta\varphi = 1,2^\circ$ stimmt im Rahmen der Meßungenauigkeiten mit der experimentell bestimmten Winkelabhängigkeit überein, bei der für eine Verschiebung der Detektionseinheit um den Winkel $\Delta\gamma = 1,5^\circ$ die stärkste Raman-Intensität beobachtet wird

Die Ergebnisse der SP-angeregten Raman-Spektroskopie stehen im Einklang mit den Ergebnissen der SP-angeregten Fluoreszenzspektroskopie und den Untersuchungen der Polarisation des SP-Streulichts.

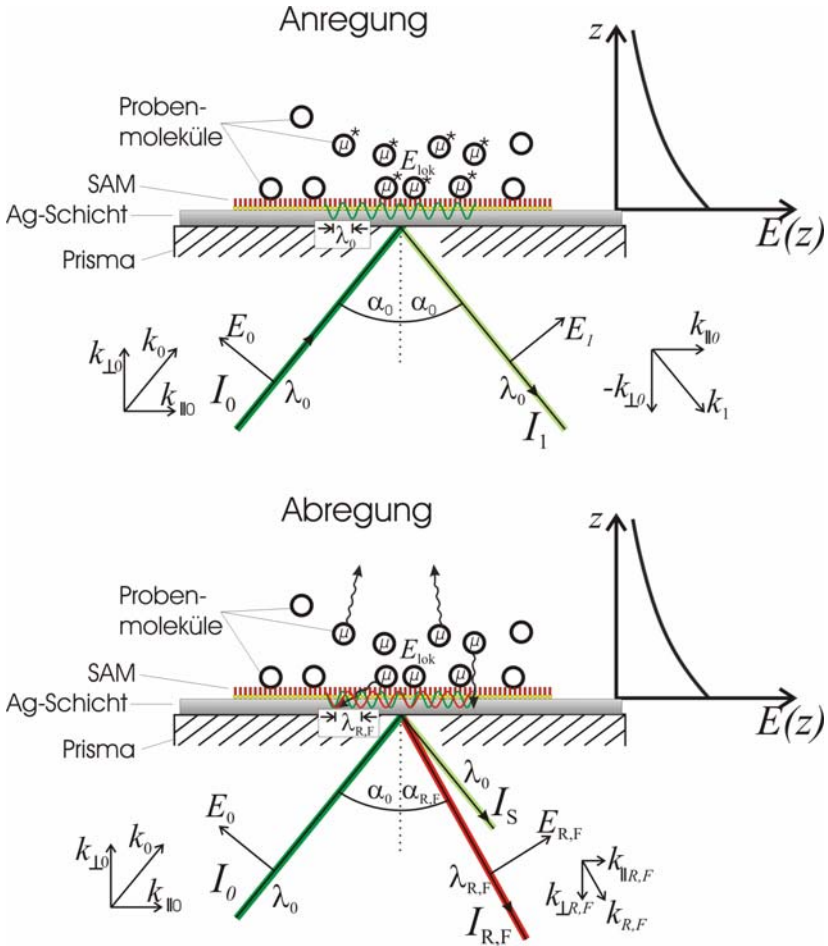


Abb. 4-47

Skizze zur An- und Abregung bei Kopplung von Oberflächenplasmonen mit fluoreszierenden und Raman-streuenden Molekülen; Erläuterungen im Text

Die Vorgänge bei der Kopplung von Oberflächenplasmonen mit fluoreszierenden und Raman-streuenden Molekülen lassen sich auf Grundlage dieser Ergebnisse mit Abb. 4-47 erläutern.

Werden Oberflächenplasmonen durch monochromatisches Licht in ATR-Konfiguration angeregt, so geschieht dies in Abhängigkeit der dielektrischen Konstanten der beteiligten Medien (Prisma, Silber, SAM, Luft oder Wasser) und der Wellenlänge des notwendiger Weise p-polarisierten Lichts unter dem SP-Resonanzwinkel α_0 . Die Kopplung der Oberflächenplasmonen an die Probenmoleküle erfolgt über das evaneszente elektromagnetische Feld $E(z)$, dessen laterale Ausbreitung im Wesentlichen durch den Durchmesser des Laserstrahls bestimmt wird. Dieses kann jeweils durch das lokale Feld E_{lok} ein Dipolmoment μ in den Molekülen induzieren. Hierdurch können nach [56] und [10] die Moleküle angeregt werden, so daß sowohl Raman-Streuung als auch Fluoreszenz möglich ist. Die Anregung der Moleküle kann nicht direkt durch das einfallende Licht erfolgen, weil die Transmission einer Ag-Schicht, in der Oberflächenplasmonen angeregt werden können, für Licht der entsprechenden Wellenlänge unter 1% liegt. Im oberen Teil der Abb. 4-47 wird die Anregung der Oberflächenplasmonen durch die sinusförmige Kurve der Elektronendichteschwankung illustriert. Der einfallende Lichtstrahl mit der Intensität I_0 wird nur zu einem sehr geringen Teil I_1 reflektiert, wobei die Polarisation und der Impuls bzw. der Betrag des Wellenvektors $|k_1| = |k_0|$ erhalten bleibt.

Polarisation und Impuls bleiben genauso für das emittierte Licht (I_s) aus dem strahlenden Zerfall der elastisch gestreuten Oberflächenplasmonen erhalten. Im Unterschied zum reflektierten Licht wird es zwar unter dem Resonanzwinkel α_0 emittiert, jedoch nicht mehr nur in der Reflexionsebene, sondern in alle Richtungen des Azimutwinkels β (siehe Kapitel 4.3.2).

Die durch Oberflächenplasmonen angeregten Moleküle können unter Emission eines wellenlängenverschobenen Photons fluoreszieren bzw. inelastisch streuen. Diese können jedoch ausschließlich probenseitig detektiert werden, weil die Photonen nicht die Ag-Schicht passieren und

wegen der Unerfüllbarkeit der Dispersionsrelation auch keine Oberflächenplasmonen in der Ag-Schicht anregen können.

Da es jedoch unter den SP-Resonanzwinkeln $\alpha_{R,F}$ des wellenlängenverschobenen Raman-Streu- bzw. Fluoreszenzlichts zur Emission ($I_{R,F}$) kommt, müssen die Moleküle ihre Energie direkt auf ein Oberflächenplasmon übertragen haben. Dies wird in Abb. 4-47 durch eine zweite Sinuskurve an der Ag-Oberfläche angedeutet.

5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Oberflächenplasmonenresonanz ist ein physikalischer Prozeß, der auftreten kann, wenn p -polarisiertes Licht unter Bedingungen der internen Totalreflexion auf einen Metallfilm trifft. Im Wellenbild werden dabei durch das evaneszente elektrische Wechselfeld hinter der totalreflektierenden Grenzfläche die Leitungselektronen des Metallfilms zu kollektiven Schwingungen angeregt; im Teilchenbild muß bei diesem Photon-Plasmon-Übergang Impuls und Energie erhalten bleiben, so daß Resonanz dann erfolgt, wenn der Impuls des einfallenden Photons gleich der Vektorkomponente des Plasmons parallel zur Oberfläche ist. In ideal ebenen Filmen können die Oberflächenplasmonen nicht durch spontane Emission von Photonen zerfallen. Bekannt ist aber, daß in ungeordneten Ag-Filmen wegen der gebrochenen Translationsinvarianz und der dadurch bedingten Abweichung von der Impulserhaltung, strahlende Oberflächenplasmonen möglich sind.

In dieser Arbeit wurden Oberflächenplasmonen (SP) in dünnen Silberfilmen ($d = 50$ nm), die mit verschiedenen selbstassemblierten Alkanthiolat-Monoschichten (SAM) passiviert wurden, erzeugt und ihre Anwendung zur SP-verstärkten Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie in ATR-Konfiguration („attenuated total reflection“) untersucht. Die Verwendung von Silber erfolgte, weil seine optischen dielektrischen Eigenschaften die Anregung von Oberflächenplasmonen im sichtbaren Wellenlängenbereich ermöglichen. Durch die Optimierung der Reinigungsprozedur der Glassubstrate für das Silber und der Bedingungen während des thermischen Aufdampfvorgangs von Silber im Hochvakuum konnten in der Tat sehr glatte Ag-Filme hergestellt werden, die keinen SERS-Effekt zeigten. Die Alkanthiolat-Monoschichten führten zu einer, auch über lange Zeiten (< 85 Tage) beobachteten, stabilen Passivierung und einer weitgehenden Konstanz des SP-Resonanzwinkels. Durch die kovalente Bindung und die gut definierte Struktur der Monoschichten ist es möglich, Ag-Schichten in

Kontakt mit Wasser zu bringen und Spektroskopie mit fluoreszenzfähigen Farbstoffmolekülen durchzuführen. Ein wichtiger Effekt der Monoschichten ist es dabei, die Fluoreszenzlöschung durch das Silber zu unterdrücken.

Diese Filme konnten mit verschiedenen optischen Aufbauten, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, bezüglich der Oberflächenplasmonenresonanz im Detail untersucht werden. Sie zeigen durch das Entstehen von charakteristischen Streulicht-Phänomenen einen strahlenden Zerfall der Oberflächenplasmonen. Dies kann dadurch nachgewiesen werden, daß bei Verwendung einer plan-konvexen Linse (eines halbkugelförmigen „Prismas“) für die Anregung der Oberflächenplasmonen mit p-polarisiertem Laserlicht ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) ein konzentrischer, sogenannter SP-Streulichtring entsteht. Die unter Energieerhaltung erfolgende Richtungsstreuung der Oberflächenplasmonen bedingt nämlich, daß die Emission von Photonen beim Zerfall der Oberflächenplasmonen nicht nur in der Einfallsebene des anregenden Laserlichts, sondern unter allen Azimutwinkel β , erfolgt, jedoch stets mit dem Polarwinkel $\alpha_0 = \alpha_{\text{sp}}$ (SP-Resonanzwinkel). Diese Annahme wurde durch winkelabhängige Bestimmung der Polarisierung dieses Streulichts bestätigt: Das Streulicht ist jeweils parallel zur Ausfallsebene polarisiert.

In weiteren Experimenten wurde die Kopplung zwischen Oberflächenplasmonen und fluoreszenzfähigen Molekülen (Rhodamin 6G) untersucht; die Moleküle können dabei Photonen nicht direkt absorbieren (da Licht praktisch nicht durch das Silber transmittiert wird), sondern es erfolgt eine Anregung unter strahlungslosem Zerfall der Oberflächenplasmonen. Die winkelaufgelösten SP-angeregten Fluoreszenz- und Streulichtspektren erlauben bestimmte Rückschlüsse auf das weitere Schicksal der angeregten Moleküle. Erstens erfolgt eine Abstrahlung von Fluoreszenzlicht in den probenseitigen Halbraum. Zweitens wird Licht in den prismenseitigen Halbraum emittiert, das neben elastischem Streulicht (Emission unter dem gleichen Polarwinkel und SP-Resonanzwinkel α_0 und allen Azimutwinkel β ; dieses enthält auch Rayleigh-Streulicht von den Probemolekülen), auch wellenlängenverschobenes Streulicht enthält. Licht mit der größeren Wellenlänge $\lambda_{\text{R,F}}$

wird nicht mehr unter dem Winkel α_0 emittiert, sondern unter dem Polarwinkel $\alpha_{R,F}$, für den die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons mit der Wellenlänge $\lambda_{R,F}$ erfüllt wird. Analoge Ergebnisse für den Raman-Effekt findet man bei der Untersuchung von Hexadecanthiol an Luft. Diese experimentellen Beobachtungen sind konsistent mit der Vorstellung, daß das SP-angeregte Molekül bei seiner Abregung kein Photon emittiert, sondern die Energie wieder auf ein Oberflächenplasmon überträgt. Bei dessen strahlendem Zerfall werden Photonen unter Erfüllung der Dispersionsrelation emittiert.

Der Vergleich von SP-verstärkten Raman-Spektren in ATR-Anordnung mit konventioneller ATR-Raman-Spektroskopie zeigte aber keine nutzbringende Erhöhung des Raman-Streuquerschnittes, weil die SP-Verstärkungsmethode nur bei geringen Laserintensitäten betrieben werden kann. Für die Raman-spektroskopische Untersuchung von Proteinen auf Oberflächen scheint diese Methode daher nicht geeignet zu sein.

Für eine Optimierung der ATR-SP-verstärkten Raman-Spektroskopie könnte durch geeignete optische Methoden das gesamte spektroskopisch relevante Streulicht gesammelt werden. Dieses wird in einem kleinen Polarwinkelbereich unterhalb des Resonanzwinkels emittiert, wenn man den Aufbau mit dem halbkugelförmigen Prisma einsetzt. Denkbar wäre hier eine ringförmige Anordnung von Lichtwellenleitern, die im Monochromator zusammengeführt werden können.

6 Literaturverzeichnis

1. K. Kneipp *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1667 (1997).
2. A. Otto, phys. stat. sol.(a) **188**, 1455-1470 (2001).
3. K. Kneipp *et. al.*, Applied Spectroscopy **56**, 150 (2002).
4. C. Haynes und R. Van Duyne, J. Phys. Chem. **B 105**, 5599 (2001).
5. P. Mateika, P. Hruby und K. Volka, Anal. bioanal. chem. **375**, 1240 (2003).
6. C. R. Yonzon *et. al.*, Anal. chem. **76**, 78 (2004).
7. G. Malicka *et. al.*, J. Biomol. Screen **9**, 208 (2004).
8. J. Campbell *et. al.*, Clin. chem. **50**, 1942 (2004).
9. D. Yao *et. al.*, Nucl. Acids Res. **32**, 177 (2004).
10. K. Vasilev, W. Knoll und M. Kreiter, J. Chem. Phys. **120**, 3439 (2004).
11. K. V. Lotsch, Optik **32**, 116 (1970).
12. F. Bretenaker, A. L. Floch und L. Dutriaux, Phys. Rev. Lett. **17**, 931 (1992).
13. S. Lipson, H. Lipson und D. Tannhauser, *Optik* (Springer, Berlin, 1997).
14. A. Otto, Z. Physik **216**, 398-410 (1968).
15. M. Futamata und S. Masuda, Analytical Sciences **17**, 103-106 (2001).
16. M. Arnold und A. Otto, Optics Communication **125**, 122-136 (1996).
17. W. Wittke, A. Hatta und A. Otto, Applied Physics A **48**, 289-294 (1988).
18. C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 1996).
19. R. A. Houstoun, J. Opt. Soc. Am. **55**, 1186 (1965).
20. G. Süssmann, in *Festschrift für C F Weizsäcker*, edited by E. Scheibe (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1973).
21. E. D. Palik, *Handbook of Optical Properties of Solids* (Academic Press, Orlando, USA, 1985).
22. A. Bruckbauer, Heinrich-Heine Universität, 1996.

23. C. E. Reed *et. al.*, Phys. Rev. B **36**, 4990 (1987).
24. M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford (GB), 1975).
25. A. Smekal, Naturwiss. **11**, 873 (1923).
26. C. V. Raman und K. S. Krishnan, Nature **121**, 501 (1928).
27. *Infrared and Raman Spectroscopy; Vol.*, edited by B. Schrader (VCH, Weinheim, 1995).
28. W. Hayes und D. Loudon, *Scattering of light by crystals* (John Wiley & Sons, New York, 1978).
29. *Biological applications of Raman Spectroscopy; Vol. I-III*, edited by T. G. Spiro (Wiley, New York, 1988).
30. D. A. Long, *Raman Spectroscopy* (McGrawHill, New York, USA, 1977).
31. D. A. Greenhalgh, in *Advanced in nonlinear Spectroscopy*, edited by R. J. H. Clark und R. E. Hester (John Wiley, New York, 1988), p. 193-251.
32. W. Kreutner, W. Stricker und T. Just, Appl. Opt. **41**, 98-106 (1987).
33. Y. Wang *et. al.*, J. Mol. Struct. **379**, 51 (1996).
34. Z. Chi *et. al.*, Biochem. **37**, 2854-2864 (1998).
35. Z. Q. Wen und G. J. J. Thomas, Biopolymers **45**, 247-256 (1995).
36. M. Fleischmann, P. Hendra und A. McQuillan, Chem. Phys. Lett. **26**, 163 (1974).
37. C. J. M. Siemes, *Optimierte Ramanspektroskopie an Modellkatalysatoren, insbesondere zur Methanolsynthese* (Shaker, Aachen, 2000).
38. J. M. Elson und R. H. Ritchie, phys. stat. sol.(b) **62**, 461-468 (1974).
39. C. Blatchford, J. Campbell und J. Creighton, Surf.Sci. **120**, 435 (1982).
40. M. Moskovits und S. Suh, J. Phys. Chem. **88**, 5526 (1984).
41. M. Albrecht und J. Creighton, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5215 (1977).
42. R. Van Duyne und D. Jeanmarie, J. Electroanal. Chem. **84**, 1 (1977).
43. U. Kreibig und P. Zacharias, Z. Physik **231**, 128-143 (1969).
44. J. I. Gersten, J. Chem. Phys. **72**, 5779 (1980).

45. J. I. Gersten und A. Nitzan, J. Chem. Phys. **73**, 3023 (1980).
46. M. Lippitsch, Phys. Rev. Lett. **B29**, 3101 (1984).
47. A. Otto, in *Light scattering in solids*, edited by M. Cardona und G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1984), p. 289.
48. A. Otto *et. al.*, J. Phys. Condens. Matter **4**, 1143 (1992).
49. A. Otto, J. Raman Spectrosc. **22**, 783 (1991).
50. B. Persson, Chem. Phys. Lett. **82**, 561 (1982).
51. F. Adrian, J. Chem. Phys. **77**, 5302 (1982).
52. J. Billmann und A. Otto, Solid State Comm. **44**, 105 (1982).
53. E. Burstein *et. al.*, Solid State Comm. **29**, 567 (1979).
54. H. Ueba, S. Ichimura und H. Yamada, Surf. Sci. **119**, 433 (1982).
55. I. Pockrand und A. Otto, Appl. Surf. Sci. **6**, 362 (1980).
56. M. Futamata *et. al.*, Applied Spectroscopy **48**, 252-260 (1994).
57. M. Arnold *et. al.*, **39**, 2329 (1992).
58. P. P. Sorokin, IBM J. Res. Develop. **10**, 162 (Lankard, J. R.).
59. M. Dyba und S. W. Hell, Phys. Rev. Lett. **88**, 163901 (2002).
60. A. Egner, S. Jakobs und S. W. Hell, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **99**, 3370-3375 (2002).
61. D. Allara und R. Nuzzo, Langmuir **1**, 52 (1985).
62. R. Nuzzo und D. Allara, J. Am. Chem. Soc. **105**, 4481 (1983).
63. R. Nuzzo, L. Dubois und D. Allara, J. Chem. Soc. **112**, 558 (1990).
64. G. Poirer, W. Fitts und J. White, Langmuir **17**, 1176 (2001).
65. J. Kang und P. Rowntree, Langmuir **12**, 2813 (1996).
66. P. Laibinis *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 7152 (1991).
67. M. Porter *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. **109**, 3559 (1987).
68. R. Nuzzo, B. Zegarski und L. Dubois, J. Am. Chem. Soc. **109**, 733 (1987).
69. C. Widrig, C. Alves und M. Porter, J. Am. Chem. Soc. **113**, 2805 (1991).
70. R. Gerlach, G. Polanski und G. Rubahn, J. Chem. Phys. **87**, 202 (1996).
71. H. Himmel *et. al.*, Langmuir **13**, 602 (1997).
72. G. Poirer und E. Pylant, Science **272**, 1145 (1996).
73. H. Hansen, S. Tougaard und H. Biebuyck, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **58**, 141 (1992).

74. P. Fenter *et. al.*, J. Chem. Phys. **106**, 1600 (1997).
75. D. Zerulla *et. al.*, Surf. Sci., 402-404, 604-608 (1998).
76. D. Zerulla und T. Chassé, Langmuir **15**, 5285-5294 (1999).
77. D. Zerulla *et. al.*, Chem. Phys. Lett. **311**, 8-12 (1999).
78. D. Zerulla und T. Chassé, Langmuir **18**, 5392-5399 (2002).
79. D. Zerulla, in *Encyclopedia of Nanosciences; Vol. IX* (American Scientific Publishers, 2004), p. 1-33.
80. T. Chassé, D. Zerulla und K. Hallmeier, Surf. Rev. Let. **6**, 1179-1186 (1999).
81. M. Walczak *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 2370 (1991).
82. G. Isfort, *Aufbau und Inbetriebnahme eines Ramanspektrometers mit dem Ziel Ramanstreuung an Cytochrom c* (Heinrich-Heine Universität, Düsseldorf, 2001).
83. H. Raether, *Surface Plasmons*, Vol. 111 (Springer Verlag, Berlin, 1988).
84. F. Pedrotti *et. al.*, *Optik - Eine Einführung*, Vol. 1 (Prantice Hall, München, 1996).
85. T. Kitagawa, M. Abe und H. Ogoshi, J. Chem. Phys. **69**, 4516 (1978).
86. I. Lee, S. W. Han und K. Kim, J. Raman Spectrosc. **32**, 947-952 (2001).
87. B. Schrader und W. Meier, *Raman/IR Atlas* (Verlag Chemie, Weinheim, 1977).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physik der kondensierten Materie in der Abteilung für Materialwissenschaft.

An erster Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Klaus Schierbaum für die freundliche Aufnahme in seine Abteilung, die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können, und die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Heinzl.

Herrn Dr. Dominic Zerulla danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Bei Frau Dr. Hildegard Hammer bedanke ich mich für die Möglichkeit, die AFM-, und REM-Aufnahmen mit ihren Geräten und ihrer Hilfe durchführen zu können. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich ebenfalls bei meinen Kollegen Dipl.-Phys. Uwe Mick und Dipl.-Phys. Stefan Hugger für die unkomplizierte Hilfe.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Manfred Faubel, er hat den größten Teil der von mir eingesetzten Geräte mitentwickelt und mit größtmöglicher Präzision angefertigt. Ebenso danke ich Herrn Jörg van Ommen für seine schnelle und zuverlässige technische Unterstützung.

Frau Klaudia Lütjens danke ich für ihre bereitwillige und unkomplizierte Hilfe in jeder Situation des Institutslebens.

Meinen Kollegen und Freunden Dipl.-Phys. Micha Kölbach und Dipl.-Phys. Dieter Ostermann danke ich für die gute Zusammenarbeit und die gemeinsam verbrachten frohen Stunden.

Ohne das Stipendium der Gründerstiftung zur Förderung von Forschung und wissenschaftlichem Nachwuchs an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Hierfür danke ich der Düsseldorf Entrepreneurs Foundation sehr herzlich.

Schließlich danke ich meiner Frau, meinen Kindern und meinen Eltern für die Geduld und die Unterstützung während meines Studiums. Durch sie hatte ich während meiner Ausbildung vor allem in schwierigen Zeiten einen sicheren Rückhalt.