



Doctoral Thesis

Modifikation der Emission eines Moleküls im optischen Nahfeld eines Nanoteilchens

Author(s):

Kühn, Sergei

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005317819> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Modifikation der Emission eines Moleküls im optischen Nahfeld eines Nanoteilchens

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

Sergei Kühn

Diplom Physiker

geboren am 26.02.1974 in Görlitz

Angenommen auf Antrag von

Vahid Sandoghdar

und

Alexander Wokaun

2006

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die Emissionseigenschaften eines Fluorophors ändern, wenn es in die Nähe eines metallischen Nanoteilchens gebracht wird.

Metallische Nanoteilchen weisen im optischen Spektrum Plasmonen-Resonanzen auf, die sich in einer hohen Polarisierbarkeit äussern. Die starke Polarisierung bewirkt eine Verstärkung des elektrischen Feldes nahe ihrer Oberfläche und eine intensive Streuung. Die Fluoreszenzaktivität eines Moleküls kann im Bereich dieses verstärkten Feldes um ein Vielfaches zunehmen, da seine Anregungsrate proportional zur der lokalen Intensität ist. Bei der Abstrahlung wird dieser Mechanismus ebenfalls wirksam. Darüber hinaus kann die Emission des Moleküls im Teilchen absorbiert werden. Die abgestrahlte Fluoreszenzleistung hängt von der Balance zwischen diesen drei Prozessen ab und ändert sich als Funktion des Ortes relativ zum Teilchen über eine Distanz von wenigen Nanometern. Ebenso empfindlich reagiert sie auf die relative Orientierung des Moleküls zum Teilchen und zum eingestrahlt Lichtfeld.

Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist es, diese Abstandsabhängigkeit der Fluoreszenzleistung und der Zerfallsrate in einem System zu untersuchen, das sich rigoros mit einer analytischen Theorie vergleichen lässt. Dazu müssen alle relevanten experimentellen Parameter exakt bestimmbar sein, was nur möglich ist, wenn das Experiment mit einem einzelnen Fluorophor und einem einzelnen Nanoteilchen durchgeführt wird.

Die Umsetzung des Vorhabens baut auf zwei speziellen Techniken auf: 1) Gold-Kugeln mit einem Durchmesser von 100 Nanometern werden am Ende einer optischen Rastersonde befestigt und können dann beliebig positioniert werden. Ihr Streuspektrum erlaubt durch den Vergleich mit der Mie-Theorie Rückschlüsse auf ihre genaue Form. 2) Terylene Moleküle werden in einen kristallinen Dünnsfilm aus para-Terphenyl eingebettet. Sie zeichnen sich durch eine außerordentliche Stabilität gegen Photobleichen bei Raumtemperatur aus. Sie haben einen Abstand von wenigen Nanometern zur Oberfläche des Filmes und sind senkrecht zu ihr orientiert.

Bringt man damit ein Gold-Teilchen an ein Molekül heran, so steigt die Fluoreszenzleistung um einen Faktor 20 an. Die Zerfallsrate wird ebenfalls 20-fach beschleunigt. Der Effekt ist auf ein Volumen von $65 \times 65 \times 15 \text{ nm}^3$ über der Film-Oberfläche begrenzt. Man findet, dass die Maximalwerte der Fluoreszenz und der Zerfallsrate räumlich nicht zusammenfallen. Diese Tatsache kann mit einer Neigung des Moleküls um 15° gegenüber der Senkrechten erklärt werden. In diesem Bereich verringert sich die Quantenausbeute des Systems auf 86% gegenüber dem freien Molekül. Dieser Wert wurde durch die Messung des Sättigungsverhaltens ermittelt. Die Ergebnisse stimmen nicht mit der verallgemeinerten Mie-Theorie in einem isotropen Medium überein. Die gemessene Fluoreszenzverstärkung liegt einen Faktor 4 über dem theoretischen Maximalwert und die Quantenausbeute ist ebenfalls einen Faktor 2 grösser. Daraus kann man schliessen, dass die Grenzfläche des Dünnsfilms zwischen Molekül und Teilchen einen wesentlichen Bestandteil des Systems bildet.

In weiteren Messungen wurde die räumliche Abstrahlungscharakteristik und das Verhalten bei nicht-resonanter Anregung untersucht, sowie Veränderungen der photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften des Moleküls unter dem Einfluss der Spitze festgestellt.

Abstract

The influence of a metallic nanoparticle on the emission properties of a fluorophore is investigated in this work.

Metallic nanoparticles exhibit plasmon-resonances in the optical spectrum which lead to a high polarizability. The strong polarization produces an enhancement of the electric field close to their surface and intensive scattering. The fluorescence emission of a molecule may increase multiple times in this region since its excitation rate is proportional to the local light intensity. This mechanism also alters the emission. Besides, the emission of the molecule may be absorbed inside the particle. The emitted power depends on the balance of these three processes and changes as a function of position relative to the particle on a length scale of a few nanometers. Also, it depends sensitively on the orientation of the molecule with respect to the particle and the incident light-field.

The main goal of this work is to investigate the dependence of the fluorescence power and the decay rate on the distance in a system that can rigorously be compared to theory. This requires the precise knowledge of the experimental parameters which is only possible if the experiment is carried out on a single fluorophore and a single nanoparticle.

The implementation of this scheme is achieved using two special techniques: 1) Gold spheres with a diameter of 100 nanometers are attached to the apex of an optical scanning probe which allows arbitrary positioning. Through a comparison of their scattering spectrum with Mie-theory size and shape can be inferred. 2) Terylene molecules are embedded in a crystalline thin film of para-terphenyl. They are located a few nanometers below the surface and have a perpendicular orientation.

As a gold nanoparticle is approached to a molecule the fluorescence power increases by a factor of 20. The decay rate is also accelerated 20-fold. These effects are limited to a volume of $65 \times 65 \times 15 \text{ nm}^3$ above the surface of the film. The peak positions of the fluorescence intensity and the decay rate do not coincide. This fact is connected to a tilt of the molecule by 15° with respect to the surface normal. In this region the quantum yield of the system is reduced to 86% of the free molecule. The value was obtained from the saturation behavior. These numbers do not match the predictions of generalized Mie-theory in an isotropic medium. The measured fluorescence enhancement exceeds the theoretical maximum by a factor of 4 and the quantum yield is twice as large. It can be concluded that the thin film boundary between the molecule and the particle is an important constituent of the system.

Further experiments investigate the spatial emission characteristics and the response at non-resonant excitation as well as changes of the photochemical and photophysical properties of the molecule under the influence of the tip.