

Messung dynamischer Prozesse in der Nähe
von Grenzflächen mit Hilfe neu entwickelter
Lichtstreuungsmethoden

–

Resonance Enhanced Dynamic Light Scattering
und
Waveguide Enhanced Dynamic Light Scattering

Dissertation
zur Erlangung des Grades
'Doktor der Naturwissenschaften'
(Dr. rer. nat.)
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg–Universität Mainz

vorgelegt von

Dipl. Phys. Markus Alexander Plum

geboren in Mainz

Mainz, 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2007 bis November 2010 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Butt angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2010

Dekan:

Erster Berichterstatter:

Zweiter Berichterstatter:

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Theoretische Grundlagen	5
1	Der Einfluss hydrodynamischer Effekte auf die Diffusion nahe einer Grenzfläche	5
2	Evaneszente Wellen	9
2.1	Die evaneszente Welle der Totalreflexion	10
2.2	Oberflächenplasmonen	11
2.2.1	Anregung von Oberflächenplasmonen in der Kretschmann-Raether-Konfiguration	13
2.2.2	Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie	15
2.2.3	Vorteile bei der Verwendung von bi-metallischen Filmen	18
2.2.4	Dämpfung von Oberflächenplasmonen	19
2.2.5	Strahlender Zerfall von Oberflächenplasmonen: Oberflächenplasmonenstrahlung	20
2.2.6	Die Intensität des Oberflächenplasmonenfeldes - Vergleich mit dem evaneszenten Feld der Totalreflexion	20
2.3	Metallfilm verstärkte Leckwellenleitermoden	22
2.3.1	Anregung	22
2.3.2	Metallfilm verstärkte Leckwellenleitermoden-Spektroskopie	23
2.3.3	Strahlungsverluste	24
2.3.4	Die Intensität des evaneszenten Feldes	24
3	Dynamische Lichtstreuung	25
3.1	Kurze Einführung	25
3.2	Homodyne, heterodyne und mixed homodyne-heterodyne Detektion	28
3.2.1	Homodyne Detektion	28
3.2.2	Heterodyne Detektion	28
3.2.3	Mixed homodyne-heterodyne Detektion	29
3.3	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und des hydrodynamischen Radius von quasi monodispersen isotropen Teilchen	29
3.4	Bestimmung der Translations- und Rotations-Diffusionskoeffizienten von anisotropen Teilchen	30
3.5	Datenauswertung bei nicht monodispersen Systemen	32
3.5.1	Die KWW-Analyse	33
3.5.2	Die Kumulanten Analyse (Initial Slope-Analyse)	33

4	Kombination von dynamischer Lichtstreuung mit evaneszenten Wellen	35
4.1	Evanescent Wave Dynamic Light Scattering (EWDLs)	36
4.2	Resonance Enhanced Dynamic Light Scattering (REDLS)	37
4.3	Waveguide Enhanced Dynamic Light Scattering (WEDLS)	37
4.4	Der Streuvektor	37
4.5	Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktionen	40
4.5.1	Beschreibung mit Hilfe der hydrodynamischen Theorie	40
4.5.2	Grenzen der Theorie	42
<hr/> III Probenpräparation und Messaufbau		45
5	Proben und Probenpräparation	45
5.1	Partikelsuspensionen	45
5.2	Objektträger und Prisma	45
5.2.1	EWDLs	47
5.2.2	REDLS	47
5.2.3	WEDLS	48
6	Messaufbau	50
6.1	Messung der Reflektivität	51
6.2	Messung der Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie	53
6.2.1	Das DLS-Detektor-System	53
6.2.2	Berechnung des Streuwinkels	54
<hr/> IV Ergebnisse und Diskussion		55
7	REDLS: Resonance enhanced dynamic light scattering	55
7.1	Vorteile gegenüber der EWDLs-Technik	55
7.2	Prüfung der Technik	58
7.2.1	Basislinie	58
7.2.2	Konzentrationsabhängigkeit	58
7.2.3	Untersuchung von Wärme-Effekten	59
7.2.4	Einfluss von Reflexionen und der Oberflächenplasmonenstrahlung auf die Korrelationsfunktionen	61
7.3	Auflösungsvermögen	65
8	Diffusion von sphärischen Partikeln nahe einer Goldgrenzfläche	66
8.1	Messung bei einem Streuwinkel von 90°	67
8.2	Messungen bei verschiedenen Streuwinkeln	70
8.3	Detaillierte Untersuchung von kleinen Partikelgrößen bei verschiedenen Streuwinkeln	71

9	Diffusion und Rotation anisotroper Partikel nahe einer Goldgrenzfläche	73
9.1	Diffusion und Rotation in freier Lösung	74
9.2	Diffusion und Rotation nahe einer Goldgrenzfläche	78
10	WEDLS: Waveguide enhanced dynamic light scattering	81
10.1	Charakterisierung des Metallfilm verstärkten Leckwellenleiters	81
10.2	Diffusion von sphärischen Partikeln nahe einer PMMA - Grenzfläche . . .	82
<hr/>		
V	Zusammenfassung	87
<hr/>		
VI	Ausblick	91
<hr/>		
	Anhang	95
	Literaturverzeichnis	113

I Einleitung

Experimente, die die Dynamik an Grenzflächen untersuchen, sind von enormer Bedeutung für das Verständnis dynamischer Prozesse von Polymeren, Partikeln, dünnen Filmen, Membranen und Zellen an Grenzflächen, sowie von Transportphänomenen jeglicher Art zu und von Oberflächen. Grenzflächen sind in der Natur^[1,2] und für technische Anwendungen^[3] von entscheidender Bedeutung. Damit sind diese Experimente wichtig für die Grundlagenforschung der Physik, der physikalischen Chemie und auch der Biophysik und der Biomedizin. Die Untersuchung der Dynamik von Materie in der Nähe von Grenzflächen ist aber nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch für viele Anwendungen wichtig. So hat die Mikro- und Nanotechnologie das Interesse an Problemen, die sich mit dem Transportverhalten von Materie in der Nähe von Grenzflächen beschäftigen, wiederbelebt. Objekte in der Mikro- und Nanowelt werden kaum von der Gravitation beeinflusst, aber sehr wohl von Grenzflächen.^[3] Vor allem die Entwicklungen von Biochips, mikrofluidischen Apparaten und Lab-on-a-chip Systemen erfordern es, Flüssigkeiten durch immer kleinere Geometrien fließen zu lassen. Hierbei treten Schwierigkeiten auf, da Materie in der unmittelbaren Umgebung einer Grenzfläche - aufgrund der chemischen und physikalischen Beeinflussung der Grenzflächen - ein anderes Verhalten bezüglich Struktur und Dynamik zeigt als in freier Lösung.^[4,5] Der Einfluss der Grenzfläche auf Materie reicht bei Nanosystemen lediglich wenige Nanometer bis Submikrometer in das Medium.^[6-8]

Die Messung von dynamischen Prozessen in der unmittelbaren Umgebung einer Grenzfläche bedarf leistungsfähiger Techniken mit sowohl hoher räumlicher, als auch hoher zeitlicher Auflösung.^[5] Allerdings ist die Anzahl an Veröffentlichung in der Literatur zu diesem Themengebiet gering, weil es nur wenige experimentelle Methoden gibt, die die erforderliche hohe räumliche und zeitliche Auflösung aufweisen.^[9] Aus diesem Grund ist das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung neuer experimenteller Methoden, welche die Dynamik von Materie in der unmittelbaren Umgebung einer Grenzfläche messen können.

In den letzten Jahren gewann die Korrelationsspektroskopie, die entweder die Fluktuationen in der Fluoreszenz^[10-14] oder der Streulichtintensität^[15-17] mittels evaneszenter Lichtstreuungstechniken analysiert, immer mehr an Bedeutung, um die Dynamik an Grenzflächen zu messen. Der Vorteil der Korrelationsspektroskopie ist die breite zeitliche Auflösung über mehrere Zehnerpotenzen ($\sim 10^{-7}$ s bis hin zu einigen Sekunden).

Bei den oben genannten Veröffentlichungen wurden die Experimente im sichtbaren Bereich durchgeführt. Die Wellenlänge des sichtbaren Lichts ist jedoch zu groß, um die benötigte hohe räumliche Auflösung zu erhalten. Der Grund hierfür liegt in der Beugungsbegrenzung: es ist unmöglich die optische Energie einer ebenen Welle in einer Region, die

kleiner ist als die verwendete Wellenlänge zu konzentrieren.^[18] Eine mögliche Lösung für dieses Problem bieten evaneszente Wellen. Im Gegensatz zu ebenen Wellen propagieren diese entlang einer Grenzfläche. Das elektromagnetische Feld evaneszenter Wellen fällt mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche exponentiell ab. Damit ist der größte Teil des Feldes an der Grenzfläche lokalisiert und erstreckt sich nur wenige hundert Nanometer ins Medium. Evaneszente Wellen eignen sich daher die Beugungsbegrenzung zu unterschreiten, um mit der räumlichen Auflösung in den Nanometerbereich vorzudringen.^[19] Möchte man Diffusionsprozesse von Nanosystemen an Grenzflächen mit einer nicht invasiven und nicht destruktiven Methode untersuchen, bietet sich die evanescent wave dynamic light scattering (EWDLS) -Technik an.^[15-17] Sie kombiniert die Lokalisation der evaneszenten Welle an der Oberfläche und damit eine hohe räumliche Auflösung mit der hohen zeitlichen Auflösung der Photonenkorrelationsspektroskopie, auch dynamischen Lichtstreuung genannt. Die Methode kommt jedoch an ihre Grenzen, wenn es darum geht Modifikationen an der Oberfläche zu detektieren. Damit sind zum Beispiel Adsorptionsprozesse, die das Diffusionsverhalten drastisch verändern können, nicht zu erkennen. Bei der EWDLS-Technik ist man auf die Anwendung mit Glas-Substraten, also dielektrische Medien beschränkt, da das evaneszente Feld mit Hilfe der Totalreflexion erzeugt werden muss. Zudem sind zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel die Messung der Rotation mit Hilfe von depolarisierten Messungen oder die Untersuchung biorelevante Systeme (Partikelradien kleiner 15nm), auf Grund des schwachen Streulicht-Signals^[17] ausgeschlossen. Die Entwicklung neuer Methoden ist daher unumgänglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neue dynamische Lichtstreutechniken in evaneszenter Geometrie entwickelt und erprobt: Die resonance enhanced dynamic light scattering (REDLS)-Technik und die waveguide enhanced dynamic light scattering (WEDLS)-Technik. Beide Techniken kombinieren die breite zeitliche Auflösung der dynamischen Lichtstreuung mit der hohen räumlichen Auflösung evaneszenter Wellen. Die Techniken besitzen eine Sensitivität, die gegenüber den bisherigen bekannten evaneszenten Techniken um mehrere Größenordnungen erhöht ist.

Um in biorelevante Systeme vorzudringen benötigen die neuen Techniken enorme Verstärkungen, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern, da die gestreute Lichtintensität eines Partikels sehr stark von seiner Größe abhängt ($I \sim R^6$).^[20] Die grundlegende Idee der Arbeit besteht darin, die evaneszenten Wellen resonant - mit Hilfe von Oberflächenplasmonen bei der REDLS-Technik oder Wellenleitermoden bei der WEDLS-Technik - zu erzeugen. Die resonante Anregung der Felder liefert eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses und öffnet damit das Tor zur Untersuchung dynamischer Prozesse biorelevanter Systeme. Zusätzlich erlaubt die resonante Anregung der evaneszenten Felder die Kombination mit der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie bzw. der Wellenleitermodenspektroskopie. Diese hochsensitiven Spektroskopiearten erlauben es effektive Brechungsindexveränderungen von 10^{-7} an einer Grenzfläche zu detektieren.^[21] Damit ist es möglich Oberflächenmodifikationen, wie zum Beispiel die Adsorption von Materie, in situ mit hoher Auflösungen nachzuweisen. Eine der größten

neuen Herausforderungen, die Messung der Dynamik an der Grenzfläche mit gleichzeitiger Detektion von Oberflächenmodifikationen lässt sich damit auf unkompliziertem Wege lösen.

Die Anregung von Oberflächenplasmonen bei der REDLS-Technik erfolgt zudem an Metallgrenzflächen. Damit kann man von nun an auch die Bewegung von Materie in der unmittelbaren Umgebung von Metalloberflächen messen. Metalloberflächen sind von großem Interesse, da sie bedeutende Plattformen für elektrochemische Anwendungen (z.B. als Arbeitselektroden oder Katalysatoren)^[22] und Biosensoren^[21,23] sind.

II Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst gezeigt, welchen Einfluss eine Grenzfläche auf die Dynamik von sphärischen Partikeln hat und welche Unterschiede zwischen der Dynamik an einer Grenzfläche und in freier Lösung auftreten (Abschnitt 1).

Um die Dynamik an Grenzflächen zu messen wird sowohl eine hohe räumliche, als auch eine hohe zeitliche Auflösung benötigt. Eine hohe räumliche Auflösung an Grenzflächen bieten evaneszente Wellen (Abschnitt 2). Die dynamische Lichtstreuung (Abschnitt 3) liefert dagegen die benötigte zeitliche Auflösung.

Die Kombination von dynamischer Lichtstreuung mit evaneszenten Wellen ist Gegenstand von Abschnitt 4. In diesem Abschnitt werden die neu entwickelten Techniken kurz vorgestellt. Zusätzlich werden wichtige Punkte, wie zum Beispiel das Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktionen und der Streuvektor in evaneszenter Geometrie behandelt.

1 Der Einfluss hydrodynamischer Effekte auf die Diffusion nahe einer Grenzfläche

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse einer Grenzfläche auf die Bewegung von sphärischen Partikeln, die sich in einer Lösung frei bewegen, behandelt. Für hochverdünnte Suspensionen genügt es ein einziges Teilchen zu betrachten und dementsprechend die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander zu vernachlässigen. Betrachtet man eine harte Kugel mit hydrodynamischem Radius^[3] R_h , die sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} in einer Lösung mit Viskosität η bewegt, so wirkt auf diese eine Reibungskraft \vec{F} entgegen ihrer Ausbreitungsrichtung:^[24]

$$\vec{F} = -6\pi\eta R_h \cdot \vec{v}. \quad (1.1)$$

Diese Gleichung, auch als Stokes-Gesetz bekannt, kann mit Hilfe der Stokes-Einstein-Relation^[24]

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (1.2)$$

modifiziert werden zu:

$$\vec{F} = -\frac{D_0}{k_B T} \cdot \vec{v}. \quad (1.3)$$

Hierbei repräsentiert D_0 den Diffusionskoeffizienten des sphärischen Partikels in freier Lösung, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Systems.

Wenn sich Partikel in einer Lösung in der Nähe einer Grenzfläche bewegen, kommt es wegen der hydrodynamischen Wechselwirkung der Teilchen mit der Grenzfläche zu einer Änderung und einer Anisotropie der Teilchenbeweglichkeit senkrecht und parallel zur Grenzfläche. Diese Effekte kann man durch einen Korrekturfaktor beschreiben, der von einer zusätzlichen Reibungskraft abhängt. Diese Reibungskraft steigt mit ab-

nehmendem Abstand zwischen Partikel und Grenzfläche, da z.B. Flüssigkeit aus dem sich schließendem Spalt entfernt werden muss.^[25] Die Reibungskraft hängt zudem noch ab von den Eigenschaften der Grenzfläche, wie zum Beispiel Beweglichkeit, Härte und Form der Grenzfläche, aber auch von den Eigenschaften des Partikels (Größe, Struktur, Abstand zur Grenzfläche). Die Berechnung dieser Kraft erfordert mehrere Annahmen, die das Problem stark vereinfachen: Im Folgenden wird eine feste, nicht bewegliche, undurchdringliche, glatte Grenzfläche vorausgesetzt. Vernachlässigt man zudem nicht-hydrodynamische Wechselwirkungen des Teilchens mit der Grenzfläche (z.B. elektrostatische Wechselwirkungen), so lässt sich für den Fall kleiner Reynolds-Zahlen und einer "no-slip" Charakteristik^[25] die Reibungskraft mit Hilfe des Stokes-Gesetzes berechnen. Aufgrund der Linearität der Gleichungen (1.3) ist es möglich sowohl die Reibungskraft als auch den Diffusionskoeffizienten in zwei unabhängige Komponenten für die Bewegung parallel und normal zur Grenzfläche zu zerlegen.^[25] Somit vereinfacht sich das Problem und man kann die Bewegung einer starren Kugel senkrecht und parallel zu einer Grenzfläche getrennt betrachten.

Der Korrekturfaktor des Diffusionskoeffizienten, für die Bewegung einer harten Kugel senkrecht zu einer Grenzfläche lautet:

$$\lambda_{\perp} = \frac{D_0}{D_{\perp}} \quad (1.4)$$

und ist gegeben durch:^[24]

$$\lambda_{\perp} = \frac{4}{3} \sinh\{A\} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \cdot \left[\frac{2 \sinh\{A \cdot B\} + B \cdot \sinh\{2A\}}{(2 \sinh\{(n + \frac{1}{2})A\})^2 - B^2 \sinh^2\{A\}} - 1 \right] \quad (1.5)$$

wobei $A = \operatorname{arccosh}\{z/R_h\}$ und $B=2n+1$. Der Abstand vom Partikelmittelpunkt zur Grenzfläche ist durch z definiert. Ist der Abstand von Partikel und Grenzfläche sehr groß ($h > 2R_h$) reicht es aus, nur den ersten Summanden aus Gleichung 1.5 zu verwenden. Approximiert man zusätzlich $\sinh\{A\}$ durch eine e-Funktion und entwickelt diese, wobei man wieder nur den ersten Term verwendet, so erhält man die stark vereinfachte Gleichung:^[17]

$$\lambda_{\perp} \approx \left[1 - \frac{9R_h}{8z} \right]^{-1}. \quad (1.6)$$

Die Behandlung der Bewegung einer starren Kugel parallel zu einer Grenzfläche ist komplexer. Bewegt sich die Kugel parallel zu einer Grenzfläche, so ist die Scherung zwischen Kugel und Grenzfläche größer als auf der gegenüberliegenden Seite. Kann die Kugel rotieren muss nun zusätzlich ein Drehmoment, das auf die Kugel wirkt, berücksichtigt werden.^[25] Die auf die Kugel wirkende Kraft F' und das Drehmoment M hängen von der Winkelgeschwindigkeit ω und der Geschwindigkeit v_{\parallel} der Kugel ab und können beschrieben werden durch:^[26]

$$F' = 6\pi\eta R_h \cdot (v_{\parallel} F_t + \omega R_h F_r) \quad (1.7)$$

$$M = 8\pi\eta R_h^2 \cdot (v_{\parallel} M_t + \omega R_h M_r) \quad (1.8)$$

wobei F_t, M_t, M_r, F_r dimensionslose Funktionen sind, die von der normalisierten Distanz z/R abhängen. Hierbei stehen die Indizes "t" für Translation und "r" für Rotation. Kann die Kugel frei rotieren, so ist das Gesamtdrehmoment identisch mit Null und man erhält die Winkelgeschwindigkeit:^[25]

$$\omega = -\frac{M_t}{M_r \cdot R_h} \cdot v_{\parallel}. \quad (1.9)$$

Der Korrekturfaktor des Diffusionskoeffizienten, für die Bewegung einer starren Kugel parallel zu einer Grenzfläche lautet damit:^[27]

$$\lambda_{\parallel} = \frac{D_0}{D_{\parallel}} = F_t - \frac{M_t}{M_r} \cdot F_r. \quad (1.10)$$

Abbildung 1.1 zeigt die auf den numerischen Rechnungen von O'Neill^[25,27,28] basierende Lösung. Vernachlässigt man den Einfluss der Rotation auf die Translation ($F_r = 0$), so findet man eine Abweichung kleiner 2.5% für $z/R_h > 1.00067$.^[27] Der Partikel rotiert in der Nähe der Grenzfläche. Der Einfluss der Rotation auf die Translation ist jedoch vernachlässigbar klein. Ist der Abstand von Partikel und Grenzfläche ausreichend groß ($h > 0.4R_h$), so beschreibt die analytische Näherung von Faxen das Problem im Wesentlichen exakt:^[17,24]

$$\lambda_{\parallel} \approx \frac{1}{1 - \frac{9}{16} \frac{R_h}{z} + \frac{1}{8} \left(\frac{R_h}{z}\right)^3 - \frac{45}{256} \left(\frac{R_h}{z}\right)^4 - \frac{1}{16} \left(\frac{R_h}{z}\right)^5} \quad (1.11)$$

In Abbildung 1.1 sind die analytischen Näherungen von Faxen und die exakten numerischen Lösungen von O'Neill gegenübergestellt. Man findet Abweichungen von weniger als 10% für $h > 0.04R_h$.^[17]

Die Korrekturfaktoren der Diffusionskoeffizienten λ_{\perp} und λ_{\parallel} aus den Gleichungen (1.5) und (1.11) sind größer als eins und zudem noch verschieden voneinander.^[27] Für diesen Fall erhält man in der Nähe einer Grenzfläche sowohl eine Abnahme als auch eine Anisotropie der Teilchenbeweglichkeit. Abbildung 1.2 stellt diese Effekte abhängig von der Teilchengröße da.

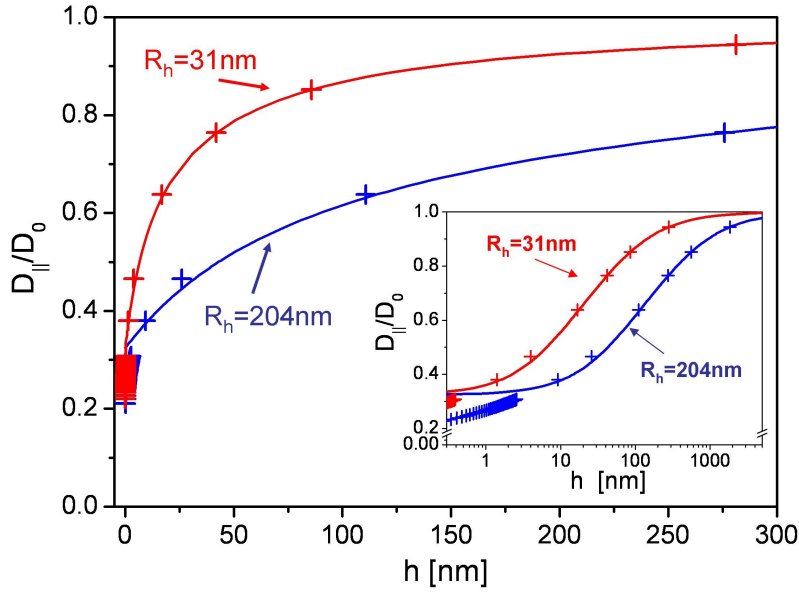


Abbildung 1.1 Normalisierte parallele Diffusionskoeffizienten $D_{||}/D_0$ in Abhängigkeit vom Abstand der Partikel zur Grenzfläche h , wobei die Symbole die numerische Lösung von O'Neill und die Linie die Näherung durch Faxen repräsentieren.^[25,27]

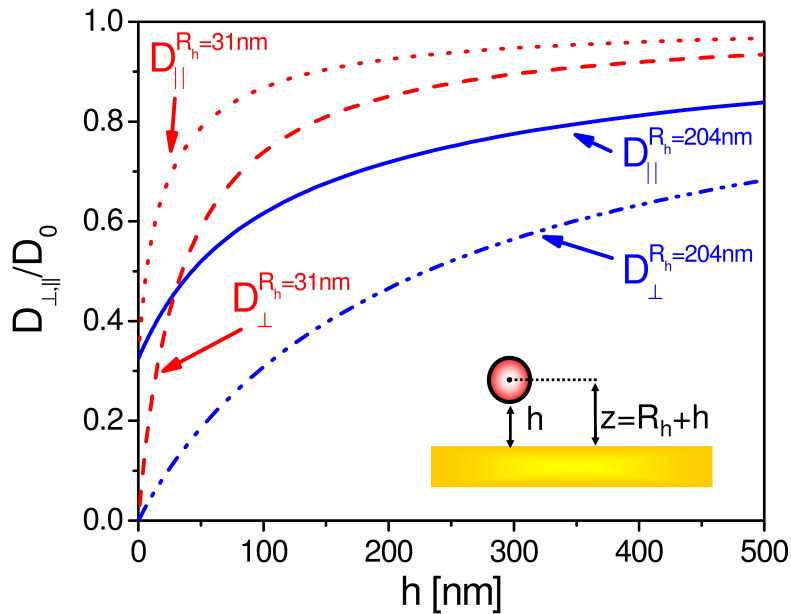


Abbildung 1.2 Normalisierte Diffusionskoeffizienten $D_{||}/D_0$ und D_{\perp}/D_0 in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche h für verschiedene Partikelgrößen. Für die Berechnung von $\lambda_{||}$ wurde Gleichung (1.11) und für λ_{\perp} wurden die ersten hundert Terme der Summe von Gleichung (1.5) verwendet.

2 Evaneszente Wellen

Trifft eine elektromagnetische Welle an einer Grenzfläche auf ein Medium, in dem sie sich nicht ausbreiten kann, so fällt ihre Amplitude hinter der Grenzfläche nicht unstetig auf Null, sondern klingt von der Grenzfläche an exponentiell ab. Eine solche Welle heißt evaneszent (lat. evanescere=„dahinschwinden“). Das elektrische Feld der evaneszenten Welle wird durch die Wellenvektoren \vec{k}_x und \vec{k}_z beschrieben (Abbildung 2.1). Ist der einfallende Strahl s-polarisiert*, so erhält man für das elektrische Feld der evaneszenten Welle:^[30]

$$\vec{E}(y, t) = \vec{E}_0(y) \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-i\vec{k}_x \cdot x} \cdot e^{-i\vec{k}_z \cdot z}. \quad (2.1)$$

Für p-Polarisation erhält man:

$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0(x, z) \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-i\vec{k}_x \cdot x} \cdot e^{-i\vec{k}_z \cdot z}, \quad (2.2)$$

mit $\omega = 2\pi\nu$, wobei ν für die Frequenz des Lichts steht. Der Wellenvektor in z-Richtung ist für alle evaneszenten Wellen komplex:

$$\vec{k}_z = \frac{1}{i\xi} \cdot \frac{\vec{e}_z}{|\vec{e}_z|}. \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet die Eindringtiefe ξ den Abstand, bei dem die Amplitude der abklingenden Welle nur noch den 1/e-ten Teil (ca. 37 %) der Ausgangsamplitude besitzt.^[31]

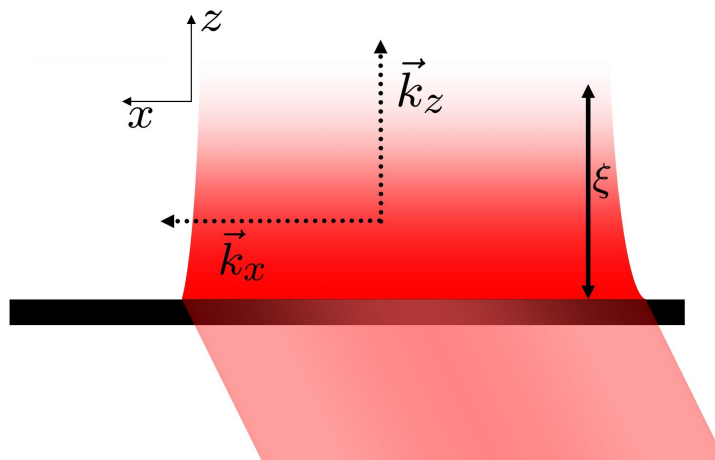


Abbildung 2.1 Das evaneszente Feld einer elektromagnetischen Welle. Gezeigt sind die Wellenvektoren \vec{k}_x und \vec{k}_z , sowie die Eindringtiefe ξ der evaneszenten Welle.

*Der Polarisationszustand bezieht sich jeweils auf die Einfallsebene des eingestrahlt Lichts. Die Einfallsebene ist definiert durch den Wellenvektor der einfallenden Welle und den Normalenvektor der Grenzfläche (Bildebene in Abbildung 2.1). Bei s-polarisiertem Licht liegt \vec{E} senkrecht zur Einfallsebene (y-Richtung). Bei p-Polarisation liegt \vec{E} in der Einfallsebene (x-y-Ebene).^[29]

Die evaneszente Welle ist eine Oberflächenwelle und beleuchtet somit nur wenige hundert Nanometer nahe einer Grenzfläche. Mit Hilfe dieser Welle ist es daher möglich Informationen über das Geschehen an einer Grenzfläche zu erhalten.

In dieser Arbeit werden evaneszente Wellen mit Hilfe der ATR-Methode (attenuated total reflectance) erzeugt. Hierzu wird ein Laserstrahl auf die Basis eines Prismas geleitet. Das reflektierte Licht wird winkelabhängig detektiert. Im Folgenden werden die evaneszenten Wellen, die in dieser Arbeit Verwendung finden, kurz dargestellt.

2.1 Die evaneszente Welle der Totalreflexion

Fällt ein Lichtstrahl von einem transparenten, optisch dichteren Medium mit Brechungsindex n_1 zu einem transparenten, optisch dünneren Medium mit Brechungsindex $n_2 < n_1$, wird ein Teil des Lichtes vom Lot weggebrochen (Abbildung 2.2 a). Der Rest wird reflektiert. Nach Snellius gilt für den Übergang zwischen zwei beliebigen Medien 1 und 2:^[32]

$$\frac{\sin \Psi_1}{\sin \Psi_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (2.4)$$

Hierbei sind Ψ_1 und Ψ_2 die Ein- und Ausfallswinkel. Die Geschwindigkeiten der Wellen im jeweiligen Medium sind durch $c_1 = c \cdot n_1$ und $c_2 = c \cdot n_2$ gegeben, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist.^[32] Von nun an wird $|\vec{k}| = k$ verwendet. Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems (x-z-Ebene) kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit die folgende Annahme für die eintreffende Welle machen:^[32]

$$k_{y_1} = k_{y_2} = k_y = 0. \quad (2.5)$$

Die Grenzfläche legt Randbedingungen für die Wellen fest. Diese Randbedingungen können nur dann eingehalten werden, wenn die einfallende und die transmittierte Welle an der Grenzfläche das gleiche zeitliche Verhalten (d.h. die gleiche Frequenz $\nu_1 = \nu_2 = \nu$) und die gleiche Ortsabhängigkeit (d.h. gleiche Wellenvektoren $k_{x_1} = k_{x_2} = k_x$ parallel zur Grenzfläche) aufweisen.^[32] Der Wellenvektor in z-Richtung dagegen ist nicht konstant, da er abhängig ist vom Brechungsindex:

$$\frac{k_{z,1}}{n_1} = \frac{k_{z,2}}{n_2} = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \text{konstant}. \quad (2.6)$$

Vergrößert man Ψ_1 , verläuft der gebrochene Strahl bei einem bestimmten Wert parallel zur Grenzfläche. Dieser Winkel wird Grenzwinkel der Totalreflexion oder auch kritischer Winkel Ψ_c genannt. Der Winkel der Totalreflexion lässt sich mit Hilfe von Gleichung 2.4 berechnen:

$$\Psi_c = \arcsin \left(\frac{n_2}{n_1} \right). \quad (2.7)$$

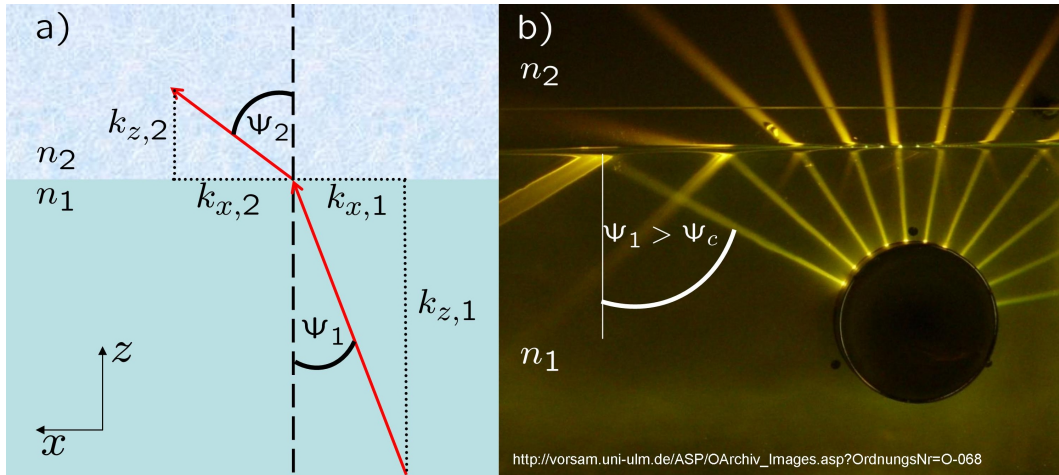


Abbildung 2.2 Brechung eines Lichtstrahls der von einem optisch dichteren auf ein optisch dünneres Medium fällt. a) Strahlengang mit Wellenvektoren für $\Psi_1 < \Psi_c$. b) Experiment: Strahlengang beim Übertritt eines Lichtbündels von Wasser in Luft unter verschiedenen Winkeln. Abdruck mit freundlicher Genehmigung von Reiner Keller (Universität Ulm).

Ist der Einfallswinkel größer als Ψ_c müsste der Brechungswinkel größer als 90 Grad werden. Die elektromagnetische Welle kann sich demnach nicht mehr in dem optisch dünneren Medium ausbreiten (Abbildung 2.2 b).

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt, dass die elektromagnetische Welle an der Grenzfläche nicht schlagartig ihre Ausbreitungsrichtung ändern kann. Das Resultat ist eine evaneszente Welle. Der Wellenvektor der evaneszenten Welle der Totalreflexion (TIR: total internal reflection) in x-Richtung k_x^{TIR} und die Eindringtiefe ξ^{TIR} sind gegeben durch:^[33]

$$k_x^{TIR} = \frac{\omega}{c} \cdot n_1 \sin(\Psi_1) \quad (2.8)$$

und

$$\xi^{TIR} = \frac{c}{\omega} \left[n_2 \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \cdot \sin^2 \Psi - 1} \right]^{-1}. \quad (2.9)$$

Die Formeln für das elektrische Feld der evaneszenten Welle der Totalreflexion sind sowohl für die s- als auch für die p-Polarisation in der Literatur zu finden.^[34]

2.2 Oberflächenplasmonen

Elektrisch leitfähige Festkörper, wie Gold, Silber, Aluminium oder Kupfer, haben in ihrem Leitungsband delokalisierte Elektronen, die nicht an einen bestimmten Punkt im Festkörpergitter gebunden sind. Diese frei beweglichen Elektronen werden als quasi-freies Elektronengas bezeichnet. Da Elektronen eine Ladung tragen, kann das Elektronengas an elektromagnetische Felder koppeln und räumlich verschoben, komprimiert oder ver-

dünnt werden. Ein geeignetes äußeres elektrisches Feld ist somit in der Lage die Dichte des Elektronengases an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum zu erhöhen oder zu erniedrigen. Kollektive Oszillationen des quasi-freien Elektronengases des metallischen Körpers sind die Folge.^[31,35] Die Elektronendichteschwankungen sind beschränkt auf wenige Atomlagen, unmittelbar an der Oberfläche des Metalls.^[35]

Direkt an der Oberfläche des Metalls wird ein periodisches Muster von unterschiedlichen Raumladungen erzeugt, deren Wechselwirkung eine Rückstellkraft verursacht. Diese lässt das Elektronengas mit einer von Metall, Außenmedium und der Wellenlänge des äußeren Feldes abhängigen Resonanzfrequenz oszillieren. Die Kombination von Oberflächenladung und elektromagnetischen Wellen führt dazu, dass die elektromagnetischen Komponenten direkt an der Oberfläche verstärkt sind und exponentiell abfallen, wenn man sich von der Oberfläche entfernt.^[31] Es handelt sich um eine evaneszente elektromagnetische Welle, ein Oberflächenplasmon. Oberflächenplasmonen (SP: Surface Plasmon) haben in der Literatur viele Namen. Sie werden auch als, plasmonische Oberflächenpolaritonen (SPP: Surface Plasmon Polaritons), Oberflächenplasmonen-Resonanz (SPR: Surface Plasmon Resonance) oder auch als nicht strahlende Oberflächenplasmonenwellen* (non radiative surface plasmon waves) bezeichnet.^[31,44] Der Zusatz "nicht strahlend" hat seinen Ursprung in der Tatsache, dass Oberflächenplasmonen normalerweise nicht in Photonen zerfallen können.^[31] Durch die Wechselwirkung des Oberflächenplasmons mit dem Metall wird stattdessen (fast) die gesamte Energie in Wärme umgewandelt.^[45,46]

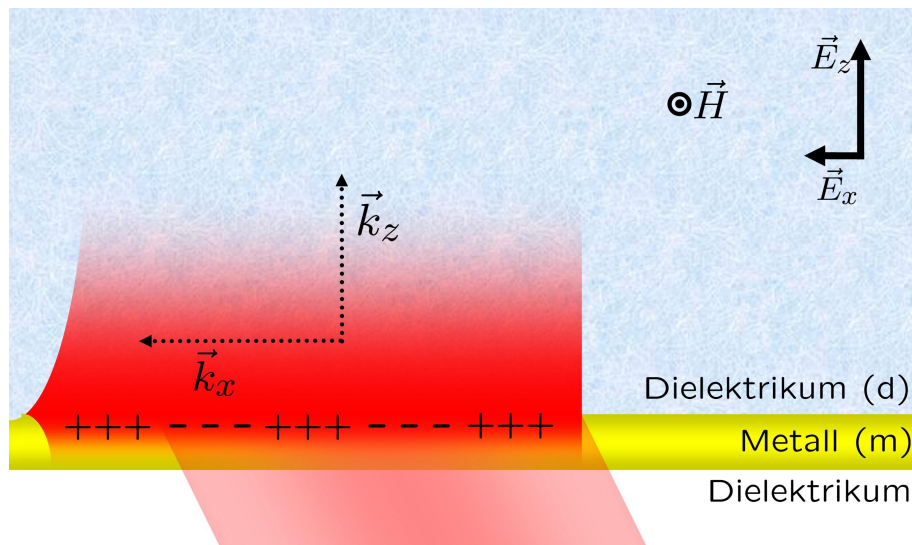


Abbildung 2.3 Das Oberflächenplasmon läuft entlang einer Metall/Dielektrikum-Grenzfläche. Die Wellenvektoren \vec{k}_x und \vec{k}_z sowie die elektromagnetischen Feldkomponenten sind dargestellt.

*Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit nicht strahlenden Oberflächenplasmonenwellen (non radiative surface plasmon waves). Für die strahlenden Oberflächenplasmonenwellen wird auf die Literatur verwiesen.^[31,36-43]

Bei den Oberflächenplasmonen handelt es sich um elektromagnetische Wellen mit einem transversal magnetischen Charakter, die entlang einer Metall/Dielektrikum-Grenzfläche propagieren.^[47] Sie lassen sich aus den Gleichungen von Maxwell herleiten und sind nur mit p-polarisiertem Licht anregbar (siehe Anhang A).^[32,48] Im Folgenden wird - wie in Abbildung 2.3 zu sehen - eine Grenzfläche zwischen einem Metall (m) und einem Dielektrikum (d) mit den dazugehörigen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_m = \epsilon'_m + \epsilon''_m$ und ϵ_d betrachtet.* Zunächst wird ohne Absorption gerechnet ($\epsilon''_m = 0$). Für den Realteil des Oberflächenplasmonen-Wellenvektors in x-Richtung erhält man:^[31]

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon'_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}}, \quad (2.12)$$

wobei ϵ'_m der Realteil der Dielektrizitätskonstanten des Metalls ist.

2.2.1 Anregung von Oberflächenplasmonen in der Kretschmann-Raether-Konfiguration

1958 beobachtete Thurbadar eine komplette Absorption von p-polarisiertem Licht durch dünne Metallfilme, die direkt auf ein Prisma gedampft wurden.^[50] Dieser Effekt konnte nicht mit s-polarisiertem Licht nachgewiesen werden. Thurbadar brachte dieses Phänomen allerdings nicht mit Oberflächenplasmonen in Verbindung. Knapp 10 Jahre später demonstrierten Kretschmann und Raether in einer analogen Messung, dass sich diese Absorption mit der Anregung von Oberflächenplasmonen erklären lässt.^[51] Seitdem nennt man diese Art der Oberflächenplasmonenanregung Kretschmann-Raether-Konfiguration oder Kretschmann-Konfiguration[†].

Eine Anregung von Oberflächenplasmonen durch eine einfallende Lichtwelle ist nur möglich, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist. Die elektromagnetische Welle, die zur Anregung verwendet wird, muss das gleiche zeitliche und räumliche Verhalten aufweisen wie das Oberflächenplasmon. Dies erschwert die Anregung von Oberflächenplasmonen mit Hilfe von sichtbarem Licht. Der Sachverhalt kann durch die Dispersionsrelationen (Abbildung 2.4) verdeutlicht werden. Die rote Linie repräsentiert die Energie eines Helium-

*Der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient κ_{ext} hängen mit dem Realteil ϵ' und dem Imaginärteil ϵ'' der Dielektrizitätskonstanten wie folgt zusammen:^[49]

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + \epsilon'}{2}} \quad (2.10)$$

und

$$\kappa_{ext} = \sqrt{\frac{\sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} - \epsilon'}{2}}. \quad (2.11)$$

[†]Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der Anregung der nichtstrahlenden Oberflächenplasmonen in der Kretschmann-Raether-Konfiguration. Es gibt auch andere Möglichkeiten nichtstrahlende Oberflächenplasmonen anzuregen, z.B. durch einen Elektronenstrahl^[31], durch Licht mit Gitterkopplung^[46,52,53] oder Licht mit Prismenkopplung in der Otto-Konfiguration.^[47]

Neon-Lasers ($\lambda=632.8\text{nm}$, $E=1.96\text{eV}$, $\omega_{\text{He-Ne}}=2.98\text{Hz}$) die zur Verfügung steht, um ein Oberflächenplasmon anzuregen. Da der Wellenvektor des Lichts

$$k_{ph} = \frac{\omega}{c} \quad (2.13)$$

(orangene Linie) immer kleiner ist als der Wellenvektor des Oberflächenplasmons k_{SP} (gestrichelte Linie), ist die Anregung eines Oberflächenplasmons nicht möglich. Des weiteren steht nur die x-Komponente von k_{ph} zur Anregung zur Verfügung: Trifft der Lichtstrahl unter einem Winkel Ψ' auf eine glatte Metalloberfläche kann nur die x-Komponente des Wellenvektors

$$k_{ph,x} = \frac{\omega}{c} \cdot \sin \Psi' \quad (2.14)$$

für eine Oberflächenplasmonenanregung verwendet werden (Skizze in Abbildung 2.4). Damit entfernen sich die Dispersionsrelationen des Lichts (grüne Linie) und des Oberflächenplasmons noch weiter voneinander. Um eine Kopplung des einfallenden Photons an das Oberflächenplasmon zu erreichen, muss $k_{ph,x}$ "verlängert" werden. Hierzu kann man die Methode der Prismenkopplung verwenden, bei der das Licht durch ein hochbrechendes Prisma mit dem Dielektrizitätskoeffizienten ϵ_p auf die Grenzfläche eingestrahlt wird.^[51] In Abbildung 2.4 ist zu sehen, warum man ein Prisma und nicht eine planare hochbrechende Fläche verwenden muss. Letztere würde nicht zu einer Translationsinvarianz und damit nicht zu einer Verlängerung des Wellenvektors führen, da $k_{ph,x} = k_{ph,x}^{planar}$ (Erfüllung der Randbedingungen an der Grenzfläche!). Abbildung 2.4 zeigt die Dispersionsrelation der einfallenden Welle für ein Prisma (blaue Linie) mit

$$k_{ph}^{prism} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_p}. \quad (2.15)$$

Durch die Prismenkopplung wird die x-Komponente des Licht-Wellenvektors vergrößert. Die türkisfarbene Linie zeigt die dazugehörige x-Komponente des Wellenvektors, die für die Anregung des Oberflächenplasmons zur Verfügung steht. Am Schnittpunkt

$$k_{ph,x}^{prism} = k_{SP} \quad (2.16)$$

$$\frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_p} \cdot \sin \Psi' = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon'_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}}$$

kommt es zur Anregung des Oberflächenplasmons durch ein Photon und man erhält:

$$\sin \Psi'_{SP} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_p}} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_d \cdot \epsilon'_m}{\epsilon_d + \epsilon'_m}}. \quad (2.17)$$

Diese Gleichung lässt sich bei Kenntnis der Dispersionsverläufe des Prismas, des Metalls und des Dielektrikums numerisch lösen. Damit erhält man den Resonanzwinkel des Oberflächenplasmons.

Das durch die Metallschicht tretende evaneszente Feld der Totalreflexion (gestrichelte

Linie in Abbildung 2.4) regt unter dem Einfallswinkel Ψ'_{SP} an der gegenüberliegenden Grenzfläche ein Oberflächenplasmon an. Aufgrund der Adsorption des Lichts durch das Metall werden sehr dünne Metallschichtdicken ($\sim 50\text{nm}$) benötigt. Die Anregung eines Oberflächenplasmons kann, bei geeigneter Wahl der Metallschichtdicke, zu einer totalen Absorption des Lichts führen. Dies wurde bereits von Turbadar für Aluminium, Silber, Gold und Kupfer gezeigt.^[54]

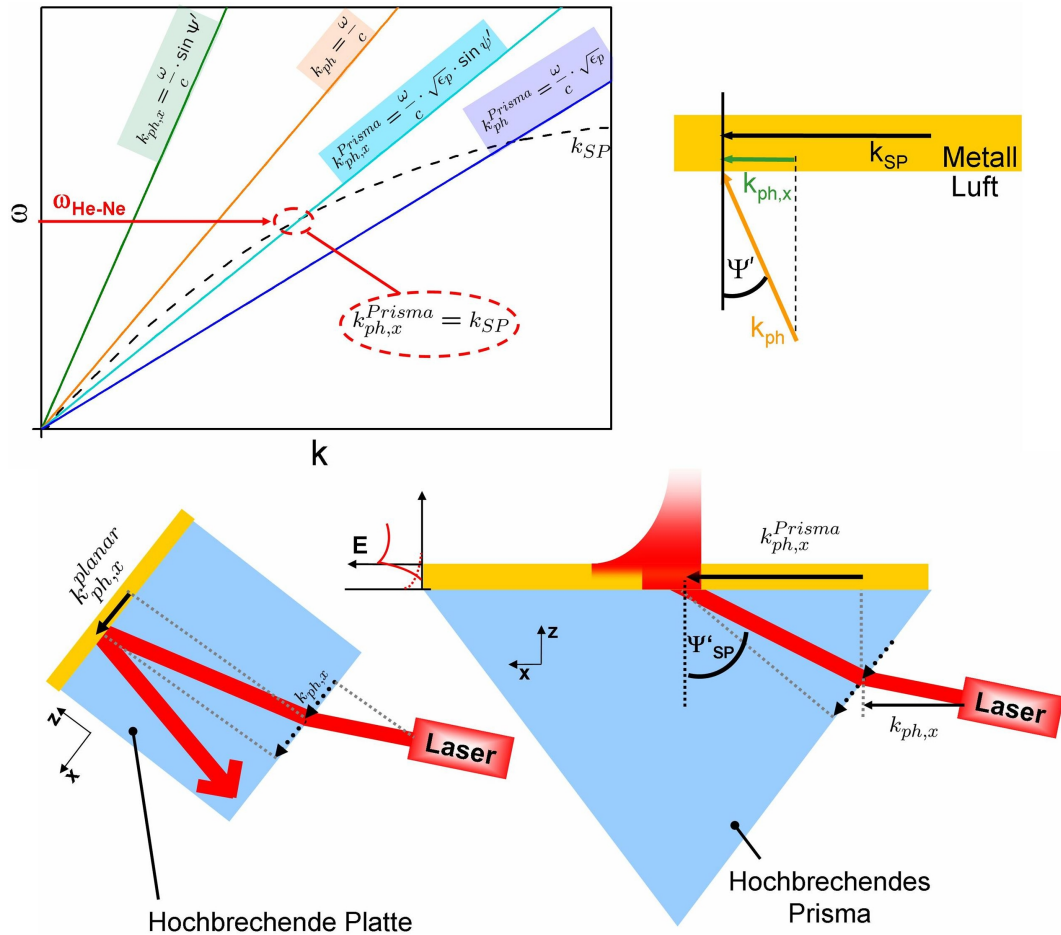


Abbildung 2.4 *Oben:* Dispensionsrelation eines Oberflächenplasmons (gestrichelte Linie), des Lichts an Luft (orange) und im hochbrechendes Prisma (blau) mit den jeweiligen x -Komponenten (grün und türkis). Alle Daten wurden der Literatur entnommen.^[31] *Unten:* Nur durch Prismenkopplung wird $k_{ph,x}$ vergrößert. Die gepunkteten Pfeile repräsentieren die Randbedingungen an der Grenzfläche Luft/Glas.

2.2.2 Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie

Die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie ist ein optisches Messverfahren und erlaubt die Detektion von adsorbierten dielektrischer Materialien, die nicht mit Fluoreszenzmarkern versehen werden müssen. Sie beruht auf dem Prinzip, dass Oberflä-

chenplasmonen für eine gegebene Frequenz nur unter einem bestimmten Einfallswinkel angeregt werden können. Brechungsindexänderungen im Bereich des evaneszenten Feldes eines Oberflächenplasmons lassen sich als Verschiebung des Anregungswinkels Ψ_{SP} mit einer Auflösung von $\Delta n_{eff} = 10^{-7} - 10^{-5}$ detektieren, wobei Δn_{eff} den effektiven Brechungsindexunterschied bezeichnet.^[21,44]

In der vorliegenden Arbeit wird die winkelabhängige Intensität eines von der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche reflektierten, p-polarisierten Laserstrahls aufgezeichnet. Eine Beispielmessung* für die Detektion von adsorbierten dielektrischen Schichten mit Hilfe der Oberflächenplasmonen-Spektroskopie ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Hierbei handelt es sich um die Adsorption von in DPBS-Puffer dispergierten liponsäurefunktionalisierten Di-Blockcopolymeren mit darauf folgender Bildung eines Adsorptionsschichtes.

Der Winkel der Totalreflexion liefert Informationen über den Brechungsindex des Dielektrikums in der Lösung. Findet zum Beispiel ein Austausch von Wasser durch eine DPBS-Puffer-Lösung[†] statt, verschiebt sich der Winkel der Totalreflexion (Abbildung 2.5a)):

$$\Psi_c = \arcsin\left(\frac{n_{milliQ}}{n_p}\right) \quad \rightarrow \quad \Psi_c^* = \arcsin\left(\frac{n_{Puffer}}{n_p}\right)$$

Durch die Verschiebung der Totalreflexionskante verändert sich auch der Anregungswinkel des Oberflächenplasmons. Das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons[‡] reicht nur einige hundert Nanometer in das Dielektrikum. So ist es möglich Oberflächeneffekte getrennt von den Einflüssen der freien Lösung zu detektieren. Wird eine wenige Nanometer dicke dielektrische Schicht mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{ad} auf das Metall gebracht, so ändert sich die Dielektrizitätskonstante des Systems:

$$\epsilon_d = \epsilon_{Puffer} \quad \rightarrow \quad \epsilon_d^* = \epsilon_{Puffer} + \epsilon_{ad}$$

und damit die Dispersionsrelation bzw. der Anregungswinkel des Oberflächenplasmons (Gleichung 2.17). Der Winkel der Totalreflexion ist davon jedoch nicht betroffen, da sich der effektive Brechungsindex der Lösung nicht verändert.

*Die Probe wurde für Natalie Horn vermessen.^[55] Die Probenlieferung erfolgte durch Jan Dorn und Sandra Ritz.

[†]DPBS-Puffer: Dulbecco's Phosphate Buffered Saline, Invitrogen, mix ratio 1:1

[‡]Für diese Messung wurde eine Ag/Au-Schicht (30nm/10nm) verwendet, um die Sensitivität der Messung zu erhöhen (siehe Abschnitt 2.2.3).

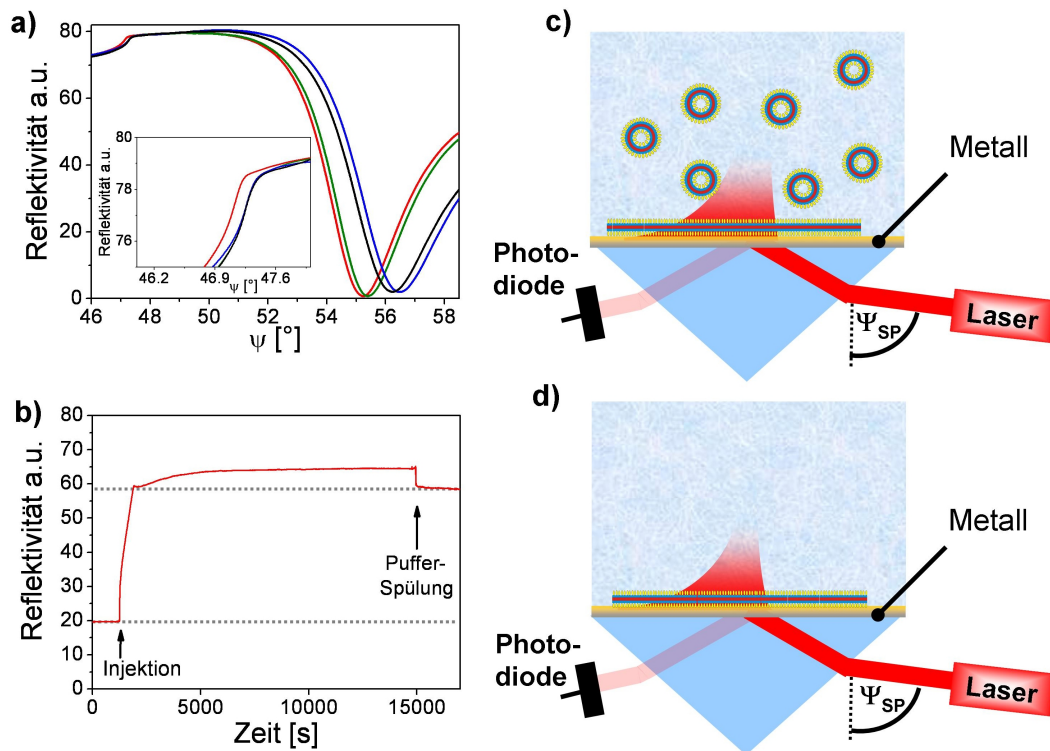


Abbildung 2.5 a) Reflektivitätsscans in Wasser (rot), DPBS-Puffer (grün) sowie vor (blau) und nach (schwarz) der Puffer-Spülung. Durch die Messung der Intensität bei konstantem Winkel ist die zeitliche Auflösung der spezifischen und der unspezifischen Adsorption möglich (b). Schematische Darstellung der Anbindung von liponsäurefunktionalisierten Di-Blockcopolymeren an einer Goldgrenzfläche vor (c) und nach (d) der Puffer-Spülung.^[56]

Durch die Zugabe der im Puffer dispergierten Di-Blockcopolymeren und die damit verbundene Adsorption an der Goldgrenzfläche kommt es zu einer Veränderung der Dielektrizitätskonstanten direkt an der Oberfläche. Die Folge ist eine Verschiebung des Oberflächenplasmonenresonanzwinkels. Da sich der Brechungsindex der Lösung nicht verändert hat, erkennt man keine Veränderung des Totalreflexionswinkels*. Da es zu unspezifischen Anlagerungen an der Oberfläche kommen kann, wird mit einer reinen Puffer-Lösung gespült. Die Resonanzkurven, die vor der Injektion (grün) und nach der finalen Puffer-Spülung (schwarz) aufgenommen werden, können mit Hilfe der Software WINSPALL[†] gefittet werden. Hierbei erhält man analog zu Horn et.al eine mittlere Schichtdickenzunahme von ca. 9nm.^[55] Zusätzlich hat man die Möglichkeit der zeitauf-

*Die Brechungsindexveränderung in der Blockcopolymeren-Puffer-Lösung, hervorgerufen durch die Blockcopolymeren kann wegen der geringen Konzentration der Blockcopolymeren vernachlässigt werden.

[†]WINSPALL berechnet die Reflektivität eines optischen Vielschichtsystems. Seine Grundlage bilden die Fresnellgleichungen^[32,57] und der Transfer-Matrix-Formalismus.^[58] Eine ausführliche Anleitung zum Fitten findet man in der Literatur.^[55] Die Software ist frei verfügbar unter:

<http://www.mpip-mainz.mpg.de/knoll/soft>.

gelösten Messung der Adsorptionsprozesse (Abbildung 2.5b). Durch die Wahl eines Einfallswinkels an dem nahezu linearen Bereich der Flanke erreicht man in guter Näherung einen proportionalen Zusammenhang zwischen reflektierter Intensität und Schichtdickenzunahme.^[59] Durch die Messung der Intensität bei konstantem Winkel erhält man die zeitliche Auflösung des Adsorptionsprozesses, sowie die zeitliche Auflösung der unspezifischen Anbindung der Blockcopolymeren, die durch die finale Puffer-Spülung abgelöst werden.

Seit der Einführung der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie zur Oberflächenüberwachung^[60] und für Bioaffinitätsstudien^[61] wird das Oberflächenplasmon in der Biosensorik verwendet. Nach der Präsentation des ersten kommerziellen auf Oberflächenplasmonen basierenden Biosensors im Jahr 1991 stieg die Anzahl der veröffentlichten Artikel über Oberflächenplasmonen exponentiell an.^[62]

2.2.3 Vorteile bei der Verwendung von bi-metallischen Filmen

Um reproduzierbare Schichten und damit gut reproduzierbare Messergebnisse zu erzielen wird in der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie oftmals eine pure Goldschicht verwendet. Gold hat den Vorteil, dass es chemisch sehr stabil ist und eine gute biomolekulare Adhäsion aufweist.^[63] Jedoch ist die Haftung von Gold auf Glas sehr gering.^[64] Aus diesem Grund wird meistens eine (1-2)nm dicke Chrom- oder Titanschicht als Haftvermittler verwendet.^[65]

Die Anregung von Oberflächenplasmonen mit Silber hat einige Vorteile gegenüber der Verwendung von reinem Gold. Die Sensitivität in der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie^[66] und die Intensität des evaneszenten Feldes (Abschnitt 2.2.6) sind stark erhöht.^[23] Außerdem ist die Haftung von Silber auf Glas höher als die von Gold.^[64] Jedoch ist Silber wesentlich weniger inert als Gold. Die Oxidation des Silbers führt zu einer Veränderung des Resonanzwinkels im Laufe der Zeit. Die Kombination der optischen Eigenschaften von Silber und der chemischen Eigenschaften von Gold zur Anregung von Oberflächenplasmonen wurde erstmals 1995 veröffentlicht.^[66] Hierbei wird das reaktionsfreudige Silber durch eine dünne Goldschicht ($\leq 10\text{nm}$) abgeschirmt. Eine deutliche Erhöhung der Sensitivität in der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie konnte experimentell verifiziert werden.^[66] Des Weiteren wurde mit Hilfe der Fluoreszenz verstärkten Oberflächenplasmonenspektroskopie eine Intensitätserhöhung des evaneszenten Feldes (Faktor 4) verglichen mit einer reinen Goldschicht nachgewiesen.^[63]

Ein Ag/Au-Film kann aber auch verwendet werden, um ein Oberflächenplasmon bei kleineren Wellenlängen ($\lambda = 543\text{nm}$) anzuregen.^[67] Der Grund hierfür ist die wesentlich geringere Lichtabsorption von Silber im Vergleich zu Gold bei kleineren Wellenlängen. Durch Messungen an einem Oberflächenprofilometer (KLA Tencor P-16⁺, KLA-Tencor Corporation, USA) konnte gezeigt werden, dass ein Ag/Au-Film (35nm/10nm) besser auf Glas haftet als ein reiner Au-Film (50nm). Das Haftvermögen des Ag/Au-Films war jedoch schlechter als bei einer Cr/Au-Kombination (1nm/50nm).^[68]

2.2.4 Dämpfung von Oberflächenplasmonen

Bisher wurde die Absorption durch das Metall vernachlässigt. Oberflächenplasmonen werden allerdings durch die Dissipation ihrer Energie in das Metall stark gedämpft. Diese Dämpfung geschieht in Ausbreitungsrichtung der Oberflächenplasmonen, wobei unter Voraussetzung perfekt glatter Oberflächen und eines homogenen Metallfilms fast die gesamte Energie in Wärme umgewandelt wird.^[23,45] Bisher wurde der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten vernachlässigt ($\epsilon''_m = 0$). Oberflächenplasmonen propagieren jedoch nicht unendlich weit an der Oberfläche. Die Absorption im Metall wird durch die komplexe Dielektrizitätskonstante des Metalls $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ beschrieben.

Nimmt man an, dass ω und die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums ϵ_d reell sind und dass $\epsilon''_m < |\epsilon'_m|$ gilt*, erhält man:^[31]

$$k_x = k_{SP} + ik''_x \approx \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon'_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}} + i \left[\frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}\right)^3 \cdot \frac{\epsilon''_m}{2\epsilon'^2_m}} \right]. \quad (2.18)$$

Die komplexe Wellenzahl des Oberflächenplasmons in Ausbreitungsrichtung führt zu einem exponentiellen Abfall des elektromagnetischen Feldes in x-Richtung. Demnach handelt es sich beim Oberflächenplasmon um eine gedämpfte, oszillierende Welle, die sowohl in Ausbreitungsrichtung als auch senkrecht zur Grenzfläche exponentiell abfällt. Die Propagationslänge entlang der Grenzfläche L_i , bei der die Intensität auf 1/e abfällt, ist definiert als:^[31]

$$L_i = \frac{1}{2 \cdot k''_x} \quad (2.19)$$

Abhängig von der Wellenlänge ($\lambda \approx 500\text{nm} - 1000\text{nm}$) erhält man für Silber Propagationslängen von $22\mu\text{m} - 500\mu\text{m}$ und für Gold $0.5\mu\text{m} - 50\mu\text{m}$.^[21,31] Die Eindringtiefen des Oberflächenplasmons in das Metall ξ_m und in das Dielektrikum ξ sind durch die folgenden Gleichungen gegeben:^[21]

$$\xi = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_d^2}} \quad (2.20)$$

und

$$\xi_m = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_m^2}}. \quad (2.21)$$

Für eine Gold-Dielektrikum ($n_D=1.32$)-Grenzfläche erhält man abhängig von der Wellenlänge Eindringtiefen ins Metall von 23nm bis 30nm und Eindringtiefen ins Dielektrikum von 100nm bis 600nm.^[21]

*Die Näherungen sind in dem in dieser Dissertation verwendeten Spektralbereich und den verwendeten Dielektrika legitim.^[23]

2.2.5 Strahlender Zerfall von Oberflächenplasmonen: Oberflächenplasmonenstrahlung

Ein weiterer wichtiger Unterschied des Oberflächenplasmons im Vergleich zur evaneszenten Welle der Totalreflexion ist die so genannte Oberflächenplasmonenstrahlung. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben können Oberflächenplasmonen (non radiative surface plasmons) normalerweise nicht in Photonen zerfallen. Der Wellenvektor k_{SP} ist größer als der eines Photons mit gleicher Frequenz ($k_{SP} > \omega/c$). Dennoch ist der strahlende Zerfall von Oberflächenplasmonen möglich.^[51] Der Mechanismus dieser Strahlung hat seinen Ursprung in der Wechselwirkung des Oberflächenplasmons mit der Rauigkeit der Metalloberfläche und den Inhomogenitäten im Metall.^[69] Dabei wird der Wellenvektor des Oberflächenplasmons soweit reduziert, dass eine Photonenemission möglich ist. Abbildung 2.6 zeigt die gemessene Winkelabhängigkeit der Oberflächenplasmonenstrahlung für Silber in der Einfallsebene des einfallenden Lichtstrahls. Abhängig von der Oberflächenrauigkeit und der Homogenität des Metallfilms wurden Abstrahleffizienzen von 2% bis zu 25% veröffentlicht.^[45,70] Des Weiteren ist es möglich die Oberflächenplasmonenstrahlung mit Hilfe von ultraflachen Goldoberflächen (template stripped gold, TSG)^[71,72] sehr stark zu reduzieren.^[73]

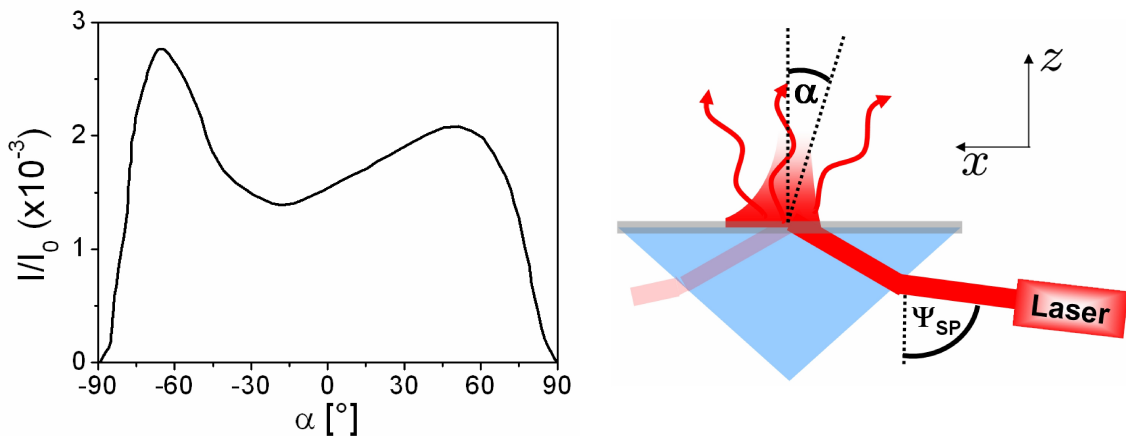


Abbildung 2.6 Links: Winkelabhängigkeit der Oberflächenplasmonenstrahlung für Silber senkrecht zur Oberfläche. Die Daten wurden aus der Literatur extrahiert.^[70]
Rechts: Schematische Darstellung der Oberflächenplasmonenstrahlung. Der Oberflächenplasmonenresonanzwinkel Ψ_{SP} und der Winkel α sind illustriert.

2.2.6 Die Intensität des Oberflächenplasmonenfeldes - Vergleich mit dem evaneszenten Feld der Totalreflexion

Die Intensität des elektromagnetischen Feldes von Oberflächenplasmonen ist abhängig vom verwendeten Material und der Wellenlänge. Für ein N-LaSF9-Prisma (Lanthan-Schwerflint-Glas) und eine Laserwellenlänge von $\lambda = 632.8\text{nm}$ erhält man in Wasser Intensitätsverstärkungen $F = I/I_0$ von $F \approx 80$ für Silber und $F \approx 16$ für Gold. Hierbei

sind I_0 die Laserintensität und I die Intensität des Feldes direkt an der Grenzfläche.^[23,74] Für das evaneszente Feld der Totalreflexion erhält man dagegen abhängig vom Winkel Ψ nur eine Intensitätsverstärkung von $F \leq 4$ (Abbildung 2.7).

Abbildung 2.7 zeigt das evaneszente Feld der Totalreflexion und das Feld eines Oberflächenplasmons (53nm Silberfilm), erzeugt durch einen fokussierten Laserstrahl mit der Wellenlänge $\lambda = 632.8\text{nm}$. Die Aufnahme erfolgte durch ein Photonen-Rastertunnelmikroskop. Der exponentielle Abfall des propagierenden Oberflächenplasmons ist deutlich zu sehen. Es handelt sich um zwei völlig verschiedene evaneszente Felder bzgl. Entstehung, Lauflänge und Feldverstärkung.

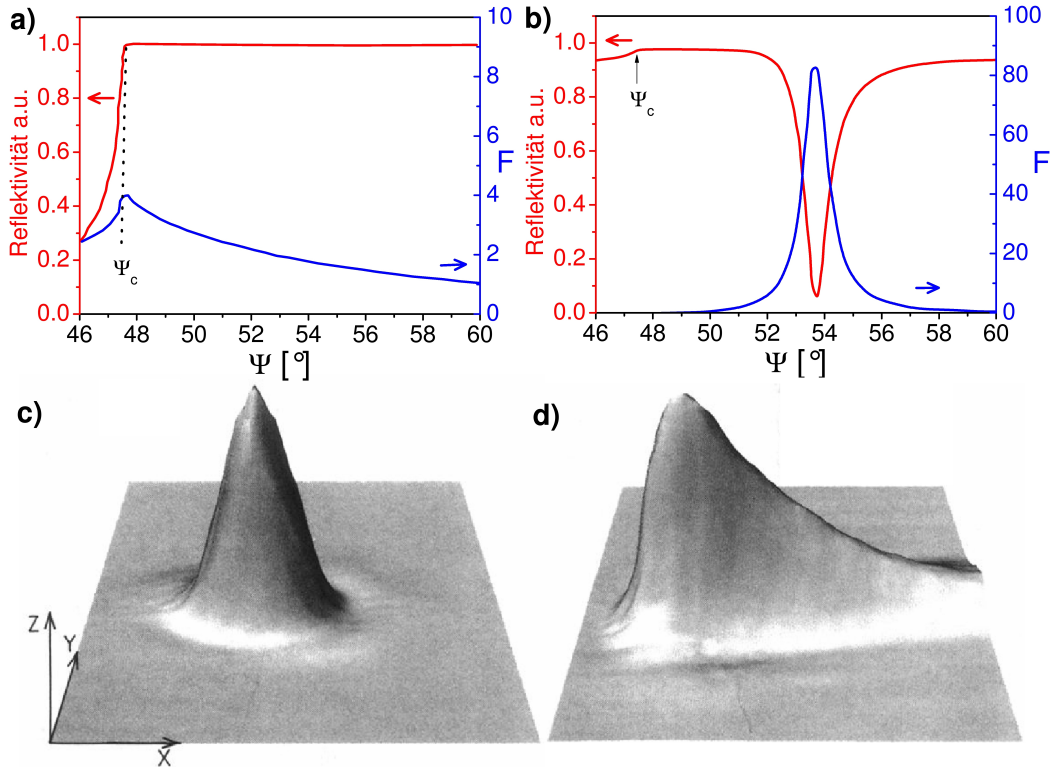


Abbildung 2.7 *Oben:* Simulation der winkelabhängigen Reflektivität und der Intensitätsverstärkung $F = I/I_0$ an einem N-LaSF9/Wasser-Grenzfläche (a) und an einem N-LaSF9/Ag/Wasser-Schichtsystem (b). Die Daten wurden der Literatur entnommen.^[23] *Unten:* Aufnahme der evaneszenten Feldintensität, erzeugt mittels Totalreflexion (c) und Oberflächenplasmonenresonanz (d). Abdruck mit freundlicher Genehmigung von Dawson et al.^[75] Copyright 1994 by the American Physical Society.

2.3 Metallfilm verstärkte Leckwellenleitermoden

2.3.1 Anregung

In Abschnitt 2.2.2 wurde gezeigt, dass sich der Resonanzwinkel des Oberflächenplasmons verschiebt, sobald eine dielektrische Schicht auf der Metalloberfläche adsorbiert. Handelt es sich bei der adsorbierten Schicht um ein transparentes Medium, so entsteht, ab einer gewissen Schichtdicke, ein neuer Typ von nicht strahlenden Moden (Abbildung 2.8a).^[76] Diese Moden können sowohl mit s- als auch mit p-Polarisation angeregt werden^[77] und haben in der Literatur verschiedene Namen, z.B. optisch planar geführte Moden^[23,31,78] oder metallfilm-verstärkte Leckwellenleitermoden.^[79]

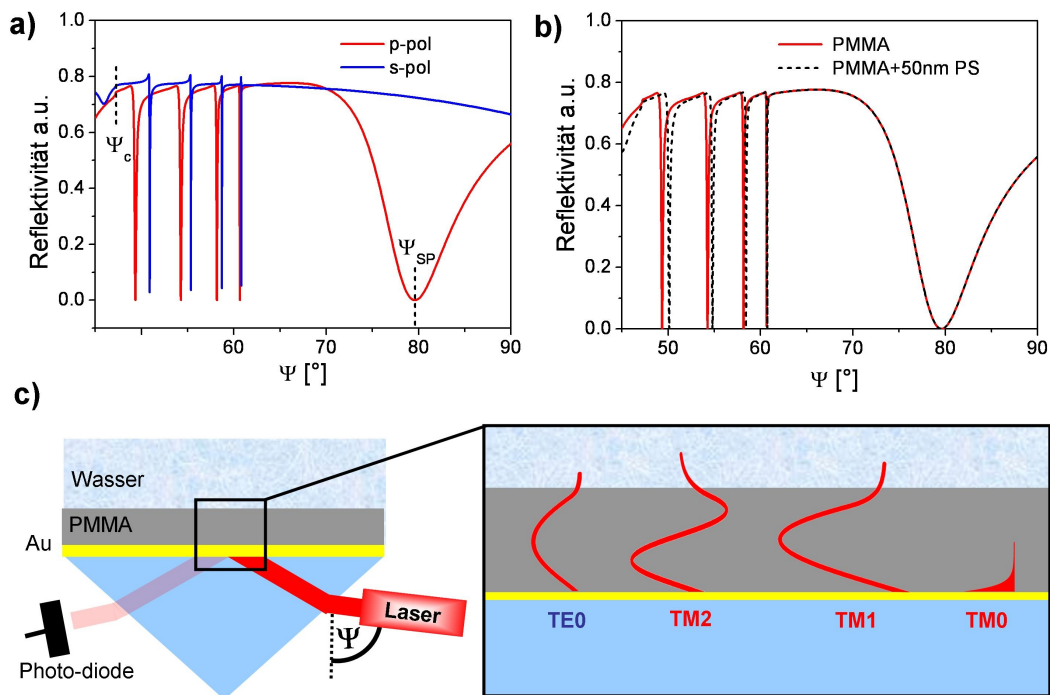


Abbildung 2.8 a) Simulation (s- und p-Polarisation) eines 2µm dicken transparenten adsorptionsfreien PMMA Films, der einen dünnen Goldfilm bedeckt. b) Einfluss einer 50nm dicken adsorbierten Polystyrol (PS)-Schicht auf das metallfilm-verstärkte Leckwellenleitermodenspektrum (p-Polarisation). c) Schematische Darstellung eines metallfilm-verstärkten Leckwellenleiters in der Kretschmann-Raether Konfiguration mit der dazugehörigen Feldverteilung. Letztere wurde mit der Software ATSOS^[80] für das Schichtsystem simuliert.

Von nun an wird der Begriff metallfilm-verstärkte Leckwellenleitermoden verwendet. Der Brechungsindex und die Schichtdicke des metallfilm-verstärkten Leckwellenleiters (adsorbierte Schicht) bestimmen die Anzahl der Moden im Film, die im Falle der s-Polarisation mit TE0, TE1, etc. und im Fall der p-Polarisation mit TM0, TM1, TM2 bezeichnet werden.^[79] Bei dieser Nomenklatur bildet die TM0-Mode eine Ausnahme.

Hierbei handelt es sich um das in Abschnitt 2.2 behandelte Oberflächenplasmon. In der vorliegenden Arbeit werden die metallfilm-verstärkten Leckwellenleitermoden in einem 2 μm dicken Polymethylmethacrylat (PMMA) Film geführt. Die folgende Tabelle zeigt die Dielektrizitätskonstanten^[31,49,81,82] und Schichtdicken, die für die Simulationen in Abbildung 2.8 verwendet wurden.

Tabelle 2.1 Dielektrizitätskonstanten und Schichtdicken aus der WINSPALL^[83]-Simulation (Abbildung 2.8).

Schicht	Schichtdicke [nm]	ϵ'	ϵ''
Prisma	∞	3.404	0
Gold	46	-12.34	1.33
PMMA	2000	2.22	0
Wasser	∞	1.774	0

Die Position der Moden im Winkelspektrum kann verwendet werden, um die Stabilität des PMMA-Films im Laufe der Zeit zu messen. Verändert sich die Schichtdicke und/oder Dichte des Films, z. B. durch das Quellen des Films in Wasser, so ist dies an einer Verschiebung der Moden zu erkennen.^[84] Optische Anisotropien des Films bezüglich s- und p-Polarisation, sowie Inhomogenitäten im Brechungsindexprofil können ebenfalls detektiert werden.^[84]

2.3.2 Metallfilm verstärkte Leckwellenleitermoden-Spektroskopie

Setzt man die Stabilität des metallfilm-verstärkten Leckwellenleiters voraus, so kann die Adsorption eines Adlayers detektiert werden. Die Adsorption eines Polystyrol (PS)-Films (50nm) mit $\epsilon' = 2.52$ als Brechungsindex^[49] führt zum Beispiel zu einer Verschiebung aller Moden. Dies ist für den Fall der p-Polarisation in Abbildung 2.8b simuliert. Eine Ausnahme bildet hierbei die TM₀-Mode. Das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons befindet sich vollständig im PMMA-Film. Es ragt daher nicht mehr in den dahinter liegenden Raum hinein und die Lage des Resonanzwinkels bleibt bei einer Adsorption stabil (Abbildung 2.8c). Der evaneszente Anteil der restlichen metallfilm-verstärkten Leckwellenleitermoden reicht dagegen aus dem PMMA-Film und spürt damit die adsorbierte PS-Schicht. Zusätzlich ist die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes für jede Mode unterschiedlich, da diese unterschiedlich stark im Leckwellenleiter geführt werden. Für die Eindringtiefen der evaneszenten Felder gilt:

$$\xi_{\text{TM}1} < \xi_{\text{TM}2} < \xi_{\text{TM}3} < \dots \quad (2.22)$$

und

$$\xi_{\text{TE}0} < \xi_{\text{TE}1} < \xi_{\text{TE}2} < \dots \quad (2.23)$$

Die unterschiedlichen Eindringtiefen sind der Grund dafür, dass die Verschiebung der TM₄-Mode bei einer Adsorption größer ist als die der TM₁- bis TM₃-Mode (Abbildung

2.8b). Dieser Sachverhalt ermöglicht die Bestimmung des Konzentrationsprofils der adsorbierten Schicht. Des Weiteren können optische Anisotropien des Adlayers detektiert werden, da sowohl TE- als auch TM-Moden für eine Messung zur Verfügung stehen.

Brechungsindexänderungen im Bereich des evaneszenten Feldes lassen sich mit einer Auflösung von $\Delta n_{eff} = 10^{-7} - 10^{-5}$ detektieren.^[84,85] Limitiert wird das Auflösungsvermögen, wie auch schon bei der Oberflächenplasmonenspektroskopie durch die experimentellen Gegebenheiten (z.B. Temperaturstabilisierung, Genauigkeit der Motorposition, Laserrauschen).

Eine wichtige Eigenschaft der metallfilm-verstärkten Leckwellenleitermoden, die mittels der Kretschmann-Raether-Konfiguration angeregt werden, ist durch die damit verbundene Prismenkopplung gegeben. Das hochbrechende Prisma führt zu einer Verlängerung des Wellenvektors des eingestrahlten Lichts. Die Anregungsbedingung der metallfilm-verstärkten Leckwellenleitermoden kann somit erfüllt werden und es kommt zu einer Anregung. Anders wie beim propagierenden Oberflächenplasmon wird das geführte Licht der Moden wieder über das Prisma ausgekoppelt. Man erhält sehr kleinen Propagationslängen* von wenigen μm .^[23]

2.3.3 Strahlungsverluste

Metallfilm verstärkte Leckwellenleitermoden sind nichtstrahlende Moden. Aufgrund von Inhomogenität im Leckwellenleiter (PMMA-Film) oder der Oberflächenrauigkeit kann es jedoch zu Strahlungsverlusten kommen.^[87] Die Winkelabhängigkeit der Strahlungsverluste ist vergleichbar zu der Winkelabhängigkeit der Oberflächenplasmonenstrahlung (Abbildung 2.6).^[84]

2.3.4 Die Intensität des evaneszenten Feldes

Genauso wie bei dem evaneszenten Feld des Oberflächenplasmons und der Totalreflexion ist die Intensität des evaneszenten Feldes der metallfilm-verstärkten Leckwellenleitermoden verstärkt gegenüber der Intensität des Lichts, dass zur Anregung verwendet wird. Für die in Abbildung 2.8c verwendete Konfiguration kann man die Intensitätsverstärkung $F = I/I_0$ der einzelnen Moden mit Hilfe der Software ATSOS^[80] berechnen und erhält $F \approx 30$ für die TM1-mode, $F \approx 65$ für die TM4-mode und $F \approx 140$ für die TE0- und TE3-mode.

*Verwendet man nicht die Kretschmann-Raether-Konfiguration sondern eine Ein - und Auskopplungsprisma - Konfiguration, so wird die Lauflänge der Moden hauptsächlich von der Adsorption des Metallfilms bestimmt und ist in der Größenordnung von einigen cm.^[86]

3 Dynamische Lichtstreuung

3.1 Kurze Einführung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS), auch bekannt als Photonenkorrelationsspektroskopie, quasi-elastische Lichtstreuung oder time-domain light scattering, wird verwendet, um die Dynamik von Nano-Partikeln oder Polymeren in freier Lösung zu charakterisieren. Hierfür wird die zu untersuchende Probe mit kohärentem Laserlicht der Wellenlänge λ beleuchtet (Abbildung 3.1).^[20,88] Bei der Lichtstreuung wird von nun an die Abkürzung V für 'vertikal zur Streuebene polarisiert' und die Abkürzung H für 'horizontal zur Streuebene polarisiert' verwendet. Um polarisationsabhängige Messungen durchzuführen, kann zusätzlich ein Polarisator zwischen Probe und Detektor gestellt werden (Analysator). Ab jetzt wird folgende Notation verwendet:

- VV: eingestrahktes Licht ist vertikal und detektiertes Licht ist vertikal polarisiert.
- VH: eingestrahktes Licht ist vertikal und detektiertes Licht ist horizontal polarisiert.
- HH: eingestrahktes Licht ist horizontal und detektiertes Licht ist horizontal polarisiert.
- HV: eingestrahktes Licht ist horizontal und detektiertes Licht ist vertikal polarisiert.

Wird in der VH- oder HV-Konfiguration gemessen spricht man auch von der depolarisierten dynamische Lichtstreuung (DDLDS).

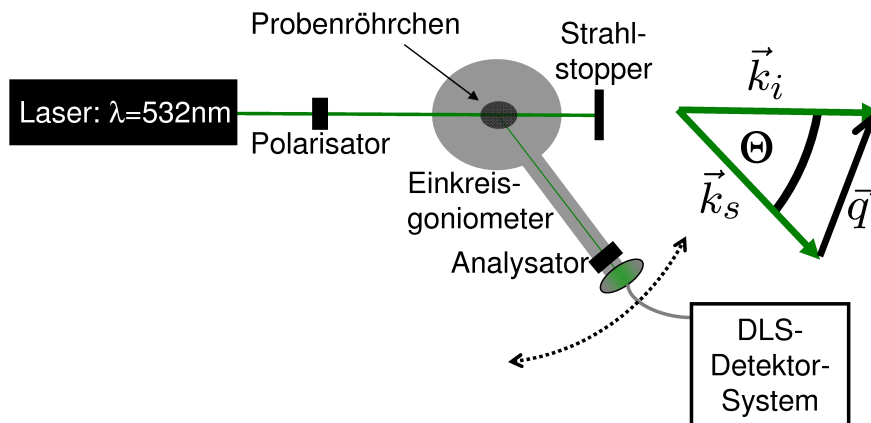


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung einer Messapparatur für die dynamische Lichtstreuung. Da das meiste Licht ohne Wechselwirkung durch das Probenvolumen gelangt, wird eine Blende als Laserschutz verwendet. Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem Probenröhrchen, das im Zentrum des Goniometers befestigt ist.

Bei der dynamischen Lichtstreuung werden Messungen bei verschiedenen Streuwinkeln Θ durchgeführt. Hierzu wird das DLS-Detektor-System an einem Goniometer befestigt. Die Bestandteile des DLS-Detektor-Systems werden in Abschnitt 6.2.1 detailliert beschrieben. Durch die Rotation des Goniometerarms kann der Streuwinkel Θ und damit der Betrag des Streuvektors variiert werden. Der Streuvektor

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad (3.1)$$

ist gegeben durch die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle (\vec{k}_i und \vec{k}_s).^[20] Da sich die Wellenlänge des Lichts nach dem Streuprozess nicht ändert, gilt:^[20]

$$|\vec{k}_i| \approx |\vec{k}_s| = \frac{2\pi \cdot n_l}{\lambda}, \quad (3.2)$$

wobei n_l der Brechungsindex des Mediums ist, in dem der Streuprozess stattfindet. Damit erhält man den Betrag des Streuvektors

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_i| \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right). \quad (3.3)$$

Als Beispiel wird nun eine dynamische Lichtstreuung an perfekt monodispersen isotropen $R_h = 31\text{nm}$ Polystyrol (PS)-Latex-Partikel (Duke Scientific corporation, 3000er Series), in Wasser dispergiert, gezeigt. Die Probe wurde in der VV-Konfiguration vermessen. Die Konzentration der PS-Latex-Partikel wurde so gewählt, dass sowohl Vielfachstreuung^[20] als auch Wechselwirkungen der Partikel untereinander^[89] ausgeschlossen werden konnten. Trifft das Laserlicht auf die Probe, so wird der größte Teil des Laserlichts transmittiert. Jedoch kann das Laserlicht mit den Partikeln in Wechselwirkung treten und gestreut werden. Da das Laserlicht kohärent ist, bleibt die Phasenbeziehung der gestreuten Welle erhalten (Abbildung 3.2).

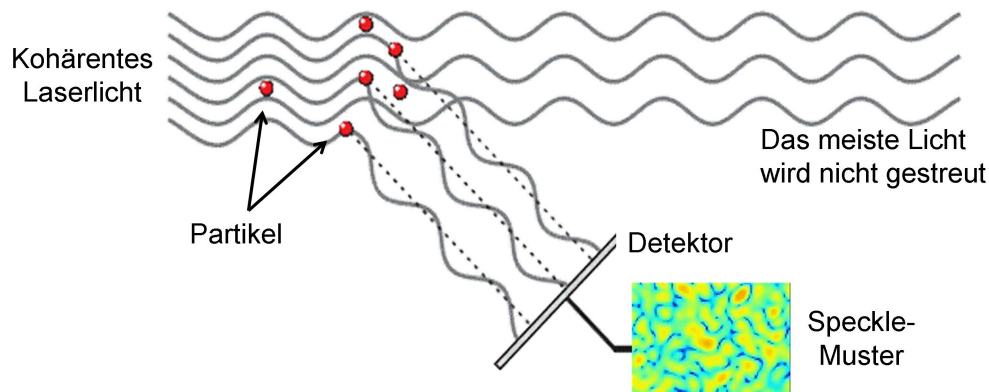


Abbildung 3.2 *Speckle-Entstehung: Die von den Streuzentren ausgehenden Wellen interferieren im Fernfeld.*^[90]

Da die Verteilung der Partikel in der Lösung willkürlich ist, erhält man ein so genanntes Speckle-Muster. Plausibel wird die Speckle-Entstehung, wenn man sich die Partikel, an denen die Streuung stattfindet, als Streuzentren vorstellt, von denen Kugelwellen unterschiedlicher Phase ausgehen. Diese interferieren im Fernfeld und es entsteht eine räumliche Struktur mit zufällig verteilten Intensitätsminima und -maxima.^[90]

Auf Grund der Brownschen Molekularbewegung bewegen sich die Partikel. In Folge dessen fluktuiert auch das Speckle-Muster. Mit Hilfe der Single-Mode Faser-Detektion^[91,92] ist es möglich, die fluktuierende Streuintensität eines einzigen Speckles (einer Phasenbeziehung) über die Messzeit t' zu messen (Abbildung 3.3).

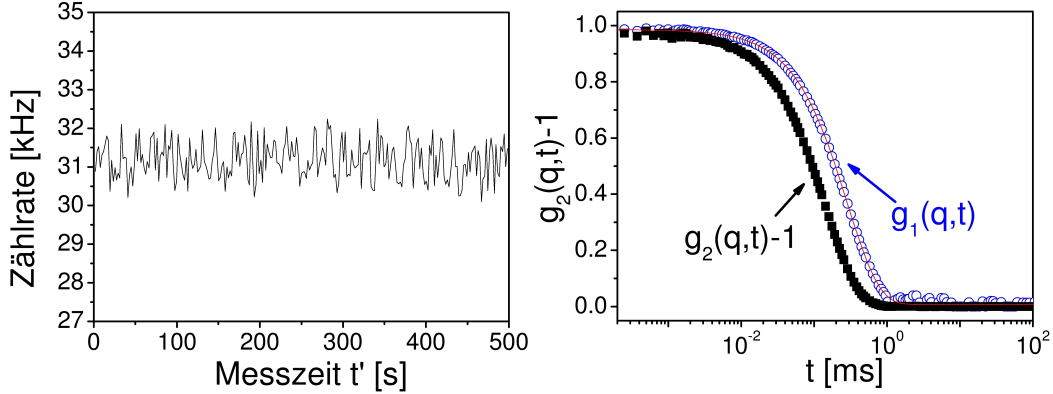


Abbildung 3.3 Dynamische Lichtstreuung von $R_h = 31\text{nm}$ PS-Latex-Partikel dispergiert in Wasser ($c=0.47\text{g/l}$) bei $\Theta = 90^\circ$ und $\lambda=532\text{nm}$. **Links:** Zählrate im Laufe der Zeit. **Rechts:** die zugehörige Intensitäts- und Feld-Autokorrelationsfunktion. Letztere lässt sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben (Linie).

Für die Signalverarbeitung wird ein digitaler Korrelator^[93] verwendet. Dieser misst die Ähnlichkeit zwischen zwei Signalen innerhalb einer Zeitspanne und man erhält die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion:^[20,88]

$$g_2(q, t) = \frac{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt' I(q, t') I(q, t' + t)}{\langle I(q, t') \rangle^2}, \quad (3.4)$$

mit dem Betrag des Streuvektors $q = |\vec{q}|$, der zeitlichen Verschiebung t , der Intensität $I(q, t')$ und dem zeitlichen Mittelwert der Intensität $\langle I(q, t') \rangle$. Die dynamische Streulichttheorie besagt, dass $g_2(q, t)$ durch die Siegert-Relation^[20]

$$g_2(q, t) = 1 + g_1(q, t)^2 \quad (3.5)$$

in direktem Zusammenhang mit der Feld-Autokorrelationsfunktion $g_1(q, t)$ steht. Hierbei wird vorausgesetzt, dass das gestreute Licht, mit dem $g_2(q, t)$ gemessen wurde, einer

Gauss-Verteilung genügen muss. Der letztgenannte Punkt ist zum Beispiel nicht erfüllt, wenn sich nur eine begrenzte Anzahl der Partikel im Streuvolumen befindet, also entweder die Konzentration der Partikellösung zu gering oder das Streuvolumen zu klein ist.^[20] Dies ist vor allem bei der Kombination von dynamischer Lichtstreuung mit evaneszenten Wellen problematisch, da bei diesen Techniken das Streuvolumen um ca. eine Faktor 1000 kleiner ist als bei der dynamischen Lichtstreuung (Abschnitt 4). Eine Lösung für dieses Problem liefert der heterodyne Detektionsmodus.

Ab jetzt wird die auf eins normierte Feld-Autokorrelationsfunktion mit $C(q, t)$ bezeichnet. Für den idealen Fall von perfekt monodispersen isotropen Streuern fällt diese Funktion ab wie eine Exponentialfunktion mit Zerfallsrate Γ :^[20,88]

$$C(q, t) = \exp \{-\Gamma \cdot t\}. \quad (3.6)$$

Abbildung 3.3 zeigt, dass sich die Feld-Autokorrelationsfunktion der $R_h = 31\text{nm}$ PS-Latex-Partikel gut durch eine Exponentialfunktion mit $\Gamma = (3496 \pm 18)\frac{1}{\text{s}}$ beschreiben lässt.

3.2 Homodyne, heterodyne und mixed homodyne-heterodyne Detektion

3.2.1 Homodyne Detektion

In der Regel wird in der dynamischen Lichtstreuung im homodynen Detektionsmodus gemessen. Hierbei wird nur das quasi-elastisch gestreute Licht auf dem Detektor-System abgebildet. Führt man eine Messung in diesem Detektionsmodus durch, so erhält man, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion. Diese Funktion muss mit Hilfe der Siegert-Relation in eine Feld-Autokorrelationsfunktion umgewandelt werden, um die Zerfallsrate Γ , eine physikalisch definierte Größe zu bestimmen.

3.2.2 Heterodyne Detektion

Bei der dynamischen Lichtstreuung gibt es auch die Möglichkeit der heterodynen Detektion. Hierfür wird das quasi-elastisch gestreute Licht mit dem Licht eines sogenannten lokalen Oszillators auf dem Detektor zur Interferenz gebracht. Für den heterodyne Detektionsmodus sind mehrere Annahmen nötig:

- Das Licht des lokalen Oszillators variiert mit derselben Frequenz und Phase, wie das Laserlicht.
- Fluktuationen des lokalen Oszillators sind vernachlässigbar.
- Das Licht des lokalen Oszillators und das quasi-elastisch gestreute Licht sind statistisch unabhängig.
- Die Amplitude des lokalen Oszillators ist wesentlich größer als die Amplitude des quasi-elastisch gestreuten Licht

Alle Annahmen können erfüllt werden, wenn man als lokalen Oszillator zum Beispiel einen Teil des ungestreuten Laserlichts verwendet. Verschiedene Versuchsanordnungen für die Mischung von quasi-elastisch gestreutem Licht mit ungestreutem Laserlicht sind in der Literatur zu finden.^[94]

Der heterodyne Detektionsmodus ermöglicht es direkt die Feld-Autokorrelationsfunktion zu messen, unabhängig von der Statistik des gestreuten Lichts. Die bereits vorher erwähnte Gauss-Approximation ist hier nicht nötig.^[20,94] Die direkte Messung der Feld-Autokorrelationsfunktion hat große Vorteile, wenn mehr als ein Relaxationsprozess* im untersuchten System vorherrscht. In diesem Fall ist die Feld-Autokorrelationsfunktion durch die Summe der Relaxationsfunktionen gegeben. Bei der homodynen Detektion ist es stattdessen die Wurzel aus der Summe der Relaxationsfunktionen. Bei der heterodynen Detektion ist daher die Auswertung der Korrelationsfunktionen einfacher.^[20,73] Ein weiterer Vorteil der heterodynen Detektion ist das verbesserte Signal/Rausch-Verhältnis. Dies wurde sowohl theoretisch^[95] als auch experimentell^[94] gezeigt.

Durch die Mischung des quasi-elastisch gestreute Lichts (kleiner Beitrag) mit dem Licht des lokalen Oszillators (großer Beitrag) gilt für den Kontrast der gemessenen Feld-Autokorrelationsfunktion $g_1(q, 0) \ll 1$.

3.2.3 Mixed homodyne-heterodyne Detektion

Ist die Amplitude des lokalen Oszillators in derselben Größenordnung wie die Amplitude des quasi-elastisch gestreuten Lichts, so misst man im mixed homodyne-heterodyne Detektionsmodus. Dieser Detektionsmodus wird in dieser Arbeit nicht verwendet und wird hier nur der Vollständigkeit halber angegeben. Die Umwandlung der gemessenen Korrelationsfunktion in die Feld-Autokorrelationsfunktion ist in diesem Fall mit größerem Aufwand verbunden. Man kann weder, wie im homodynen Detektionsmodus die Siegert-Relation verwenden, noch erhält man, wie bei dem heterodynen Detektionsmodus, direkt die Feld-Autokorrelationsfunktion. Stattdessen muss eine verallgemeinerte Relation^[17] verwendet werden, um aus der Messung die gewünschte Feld-Autokorrelationsfunktion zu erhalten.

3.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und des hydrodynamischen Radius von quasi monodispersen isotropen Teilchen

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung ist es möglich, den Diffusionskoeffizienten und damit den hydrodynamischen Radius von quasi monodispersen isotropen Teilchen zu bestimmen.

Der Diffusionskoeffizient in freier Lösung D_0 hängt von der Zerfallsrate und dem Quadrat des Streuvektors ab:^[20]

$$D_0 = \frac{\Gamma}{q^2}. \quad (3.7)$$

*Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn man Partikel untersucht, die unterschiedlich schnell diffundieren.

Um den Diffusionskoeffizienten von monodispersen isotropen Teilchen (hier: $R_h = 31\text{nm}$ PS-Latex-Partikel, $T = 25^\circ\text{C}$) zu bestimmen, werden Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen bei verschiedenen Streuvektoren \vec{q} aufgenommen (Abbildung 3.4). Um die Zerfallsrate Γ zu bestimmen, werden alle Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen in Feld-Autokorrelationsfunktionen mit Hilfe der Siegert Relation* transformiert. Die Feld-Autokorrelationsfunktionen werden anschließend mit einer Exponentialfunktion gefittet und man erhält die Zerfallsrate Γ als Fitparameter. Trägt man die Zerfallsrate gegen das Quadrat des Streuvektors auf, erhält man den Diffusionskoeffizienten $D_0 = 6.98 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ mit Hilfe eines linearen Fits durch den Ursprung (Abbildung 3.4).

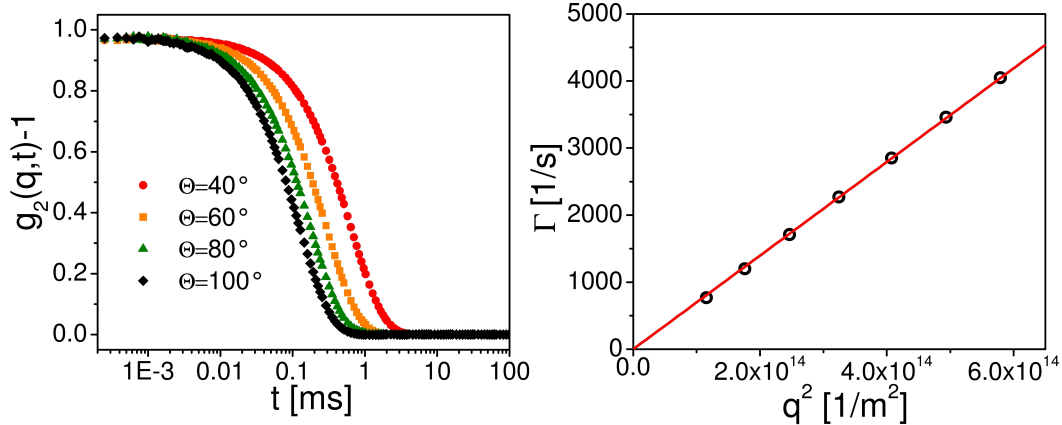


Abbildung 3.4 Links: Intensitäts-Autokorrelationsfunktion von $R_h = 31\text{nm}$ PS-Latex-Partikel dispergiert in Wasser ($c=0.47\text{g/l}$), aufgenommen bei verschiedenen Streuwinkeln (verschiedenen Streuvektoren) bei $\lambda=532\text{nm}$. Rechts: Abhängigkeit der Zerfallsrate Γ vom Quadrat des Streuvektors q^2 . Die Linie zeigt einen linearen Fit durch den Ursprung.

Mit der Stokes-Einstein-Relation (Gleichung (1.2)) kann man mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten den hydrodynamischen Partikelradius R_h berechnen:

$$R_h = \frac{k_b \cdot T}{6\pi\eta D_0} \approx 31\text{nm}. \quad (3.8)$$

Der Wert ist in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben: $R_h = (29.5 \pm 1.3)\text{nm}$.

3.4 Bestimmung der Translations- und Rotations-Diffusionskoeffizienten von anisotropen Teilchen

Bei perfekt isotropen Partikeln ändert sich die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichts nicht. Strahlt man zum Beispiel vertikal zur Streuebene polarisiertes Licht auf

*Dieser Schritt ist im Fall der heterodyn Detektion nicht nötig, da man aus der Messung direkt die Feld-Autokorrelationsfunktion erhält.

eine Probe, so ist das komplette gestreute Licht ebenfalls vertikal zur Streuebene polarisiert.

Normalerweise weisen Teilchen jedoch eine Anisotropie auf. Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein anisotropes Teilchen, so kann bei diesem Teilchen ein Dipol induziert werden, der sofort Licht emittiert. Der Betrag und die Richtung des induzierten Dipolmoments hängen von der Orientierung der Moleküle in der Lösung ab. Da sich die Teilchen in der Lösung auf Grund der Brownschen Molekularbewegung immer wieder neu orientieren, fluktuiert auch das induzierte Dipolmoment. Dies führt nicht nur zu einer Veränderung in der Stärke, sondern auch zu einer Veränderung in der Polarisaton des Streulichts.^[20] Trifft zum Beispiel vertikal polarisiertes Licht auf eine Probe mit anisotropen Partikeln, hat die Polarisation des gestreuten Lichts sowohl eine vertikale als auch eine horizontale Komponente. Die Anisotropie kann entweder durch eine asymmetrische Elektronenverteilung innerhalb des Teilchens (z.B. Janus-Partikel) oder durch die nicht perfekt sphärische Form des Teilchens (z.B. Stäbchenform) hervorgerufen werden.^[20,96]

Mit der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung ist es möglich den Rotations-Diffusionskoeffizienten (D_r) von anisotropen Teilchen zu messen. Hierzu werden Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen für den polarisierten und den depolarisierten Fall (z.B in der VV- und der VH-Konfiguration) bei verschiedenen Streuwinkeln gemessen. Alle Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen werden in Feld-Autokorrelationsfunktionen mit Hilfe der Siegert Relation transformiert. Verwendete man Polarisatoren mit idealem Lösungsvermögen, so können die Feld-Autokorrelationsfunktionen mit einer einzigen Exponentialfunktion gefittet werden. Im Fall der VV-Konfiguration erhält man die Zerfallsrate Γ_{VV} , bei der VH-Konfiguration erhält man dagegen die Zerfallsrate Γ_{VH} als Fitparameter.^[20,97] Die Zerfallsraten hängen mit dem Quadrat des Streuvektors q^2 , dem Diffusionskoeffizienten D_0 und dem Rotations-Diffusionskoeffizienten D_r wie folgt zusammen:^[20]

$$\Gamma_{VV} = D_0 q^2 \quad (3.9)$$

$$\Gamma_{VH} = D_0 q^2 + 6 \cdot D_r \quad (3.10)$$

Abbildung 3.5 zeigt die Zerfallsraten Γ_{VV} und Γ_{VH} der Feld-Autokorrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektors einer Probe aus anisotropen Partikeln (Dublett-Kugeln aus Polystyrol).^[98,99] In beiden Konfigurationen (VV und VH) erhält man die geforderte lineare Abhängigkeit zwischen Zerfallsrate und Quadrat des Streuvektors. Der Diffusionskoeffizient D_0 auch bekannt als Translations-Diffusionskoeffizient kann aus der Steigung der linearen Fits bestimmt werden und man erhält $D_0 = (2.26 \pm 0.04) \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Der Rotations-Diffusionskoeffizient $D_r = 103 \pm 5 \frac{1}{\text{s}}$ wird durch den Schnittpunkt des Γ_{VH} -Fits mit der y-Achse bestimmt (Abbildung 3.5).

Modelliert man die Rotationsbewegung der Dubletten mit Hilfe des "Shell" - Modells,^[100] so erhält man zwei spezifische Rotationsachsen und damit zwei Rotations-Diffusionskoeffizienten D_r^\perp und D_r^\parallel (Inset in Abbildung 3.5). D_r^\perp hängt mit der Rotationsbewegung senkrecht zur Hauptachse zusammen. Der modellierte Wert $D_r^\perp = 107.6$ stimmt mit D_r gut überein. Misst man die Dubletten mit Hilfe der depolarisierten dynamischen

Lichtstreuung, so erhält man Informationen über ihre Rotationsbewegung senkrecht zur Hauptachse. Bei diesen Messungen war es nicht möglich, Informationen über die Rotationsbewegung der Dubletten parallel zur Hauptachse zu erhalten. In diesem Fall weist die Rotationsbewegung keine Anisotropie auf.

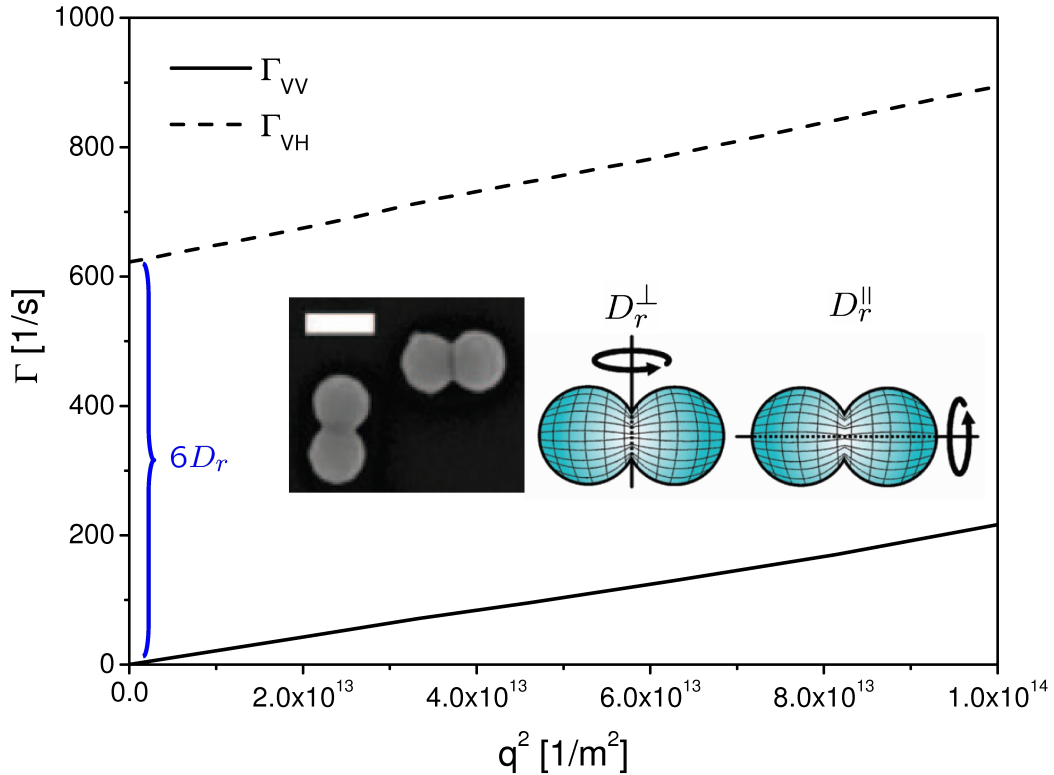


Abbildung 3.5 Lineare Fits der Zerfallsraten aus den polarisierten (VV) und depolarisierten (VH) DLS-Messungen in Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektors q^2 . Die Daten wurden aus der Literatur extrahiert.^[100] Das Inset zeigt die Rotationsachsen, sowie eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Dubletten (Maßstabsbalken entspricht 200nm). Die Dubletten bestehen aus zwei miteinander verschmolzenen PS-Partikeln mit hydrodynamischen Radien von jeweils $R_h=77\text{nm}$.

3.5 Datenauswertung bei nicht monodispersen Systemen

In der Regel sind in Lösung dispergierte Nanopartikel nicht perfekt monodispers. Stattdessen liegt eine Größenverteilung von Partikeln in der Lösung vor. Da jede Partikelgröße eine fest vorgegebene Zerfallsrate bei der Feld-Autokorrelationsfunktion hat, lässt sich die Funktion nicht mehr durch eine Exponentialfunktion beschreiben. Die Größenverteilung der Partikel führt zu einer Verteilungsfunktion der Zerfallsrate.

Aus diesem Grund werden in der Literatur verschiedene Methoden zur Auswertung verwendet, wie zum Beispiel die KWW-Analyse, die Initial Slope-Analyse oder die CONTIN-Analyse.*

3.5.1 Die KWW-Analyse

Bei der Auswertung mit Hilfe der KWW-Analyse^[104,105] wird die gemessene Feld-Autokorrelationsfunktion normiert ($C(q,0)=1$) und mit Hilfe einer gestreckten Exponentialfunktion gefittet:

$$C(q, t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_s} \right\}^\beta. \quad (3.11)$$

Hierbei sind τ_s die charakteristische Zerfallszeit und β ($0 < \beta \leq 1$) beschreibt die Abweichung von $C(q, t)$ von einer Exponentialfunktion.

Das Inverse der charakteristischen Zerfallszeit ist die charakteristische Zerfallsrate Γ_s . Die gemittelte Zerfallszeit^[105]

$$\tau_{av} = \frac{\tau}{\beta} \cdot \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (3.12)$$

kann mit Hilfe der charakteristischen Zerfallszeit und dem β -Parameter bestimmt werden. In Gleichung 3.12 repräsentiert $\Gamma(1/\beta)$ die Gamma-Funktion von $1/\beta$. Das Inverse der gemittelten Zerfallszeit ist die gemittelte Zerfallsrate Γ_{av} .

3.5.2 Die Kumulanten Analyse (Initial Slope-Analyse)

Eine weitere Auswertemethode ist die Kumulanten Analyse. Bei dieser Methode wird in der Regel nur der erste Abfall der Korrelationsfunktion ausgewertet, weshalb diese Art der Datenanalyse auch bekannt ist als Initial Decay- oder Initial Slope-Analyse:^[20,106]

$$\ln(C(q, t)) = -\langle \Gamma_c \rangle \cdot t + \frac{\mu}{2!} \cdot t^2 - \frac{\mu'}{3!} \cdot t^3 + \dots \quad (3.13)$$

In dieser Gleichung repräsentiert $\langle \Gamma_c \rangle$ die effektive Zerfallsrate, auch bekannt als "initial decay rate" oder erster Kumulant. μ und μ' stehen für die Varianz und die Asymmetrie der Verteilung.

Bei dieser Auswertemethode muss berücksichtigt werden, dass die Qualität (Statistik) der gemessene Korrelationsfunktion bei kleinen t hinreichend gut sein muss, um einen großen Fehler bei der Bestimmung von $\langle \Gamma_c \rangle$ zu vermeiden.^[20] Außerdem ist diese Auswertemethode laut Literatur nur für kleine Dispersitäten gültig (Größenverteilung der Partikel $\Delta R_h < 20\%$) gültig.^[88] Zusätzlich erlaubt es diese Methode nicht, die Basislinie der Korrelationsfunktion bei langen Zeiten zu bestimmen. Fittet man die Korrelationsfunktion mit unterschiedlichen Zeitintervallen, so können Fitergebnisse inkonsistent sein, was den Fehler weiter vergrößert.^[107]

*Die CONTIN-Analyse findet in dieser Arbeit keine Verwendung und ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.^[101-103]

Trotz dieser Nachteile findet die Initial Slope-Analyse häufige Anwendung in der Literatur. Vor allem bei der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie wird sie häufig eingesetzt, da sich $\langle \Gamma_c \rangle$ aus der Theorie herleiten lässt (Abschnitt 4.5).

4 Kombination von dynamischer Lichtstreuung mit evaneszenten Wellen

In Abschnitt 1 wurde bereits die Abnahme und Anisotropie der Teilchenbeweglichkeit in der Nähe einer Oberfläche basierend auf hydrodynamischen Effekten diskutiert. Um die Dynamik von Teilchen in der Nähe einer Oberfläche zu messen, benötigt man eine hohe räumliche und zugleich zeitliche Auflösung. Diese Bedingungen können durch eine Kombination von evaneszenten Wellen mit dynamischer Lichtstreuung erfüllt werden. Dabei erhält man eine räumliche Auflösung von wenigen hundert Nanometern und eine zeitliche Auflösung von Microsekunden bis hin zu Sekunden. Zur Zeit gibt es vier Methoden der dynamische Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie: die **Evanescence Wave Dynamic Light Scattering**-Technik (**EWDLS** oder auch **EVDLS**)^[15] die **PCS-IO**-Technik,* und die zwei in dieser Arbeit entwickelten Methoden, die resonant-verstärkte dynamische Lichtstreuung (**REDLS: Resonance Enhanced Dynamic Light Scattering**)^[110] und die Wellenleiter-verstärkte dynamische Lichtstreuung (**WEDLS: Waveguide Enhanced Dynamic Light Scattering**).^[84]

Allen Methoden gemeinsam ist das viel kleinere Streuvolumen im Vergleich zur konventionellen dynamischen Lichtstreuung. Dies ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes ξ limitiert das Streuvolumen und ist um einen Faktor ~ 1000 kleiner als der Strahldurchmesser bei der dynamischen Lichtstreuung.

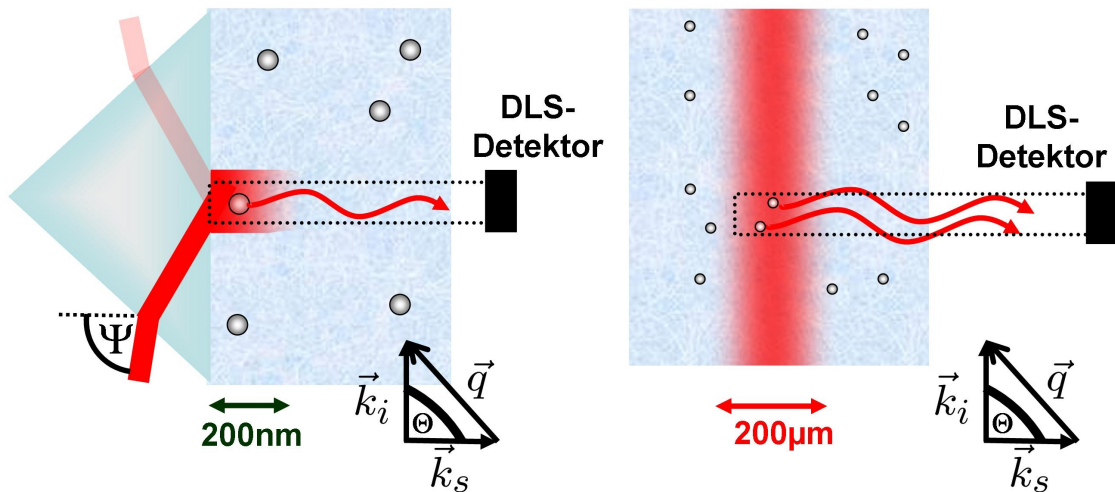


Abbildung 4.1 Vergleich des Streuvolumens der Dynamische Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie (links) mit dem Streuvolumen der konventionellen dynamischen Lichtstreuung (rechts). Eingezeichnet sind der Streuvektor sowie der Wellenvektor der einfallenden und gestreuten Welle.

Die Dynamische Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie erlaubt es zusätzlich Informa-

*Die PCS-IO-Technik findet in der vorliegenden Arbeit keine Verwendung und ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.^[108,109]

tionen über die Teilchenbeweglichkeit senkrecht und parallel zur Oberfläche zu erhalten.^[17] Führt man eine Messung bei großen Streuwinkeln Θ aus, so misst man hauptsächlich die Komponente des Streuvektors parallel zur Oberfläche und damit die Beweglichkeit parallel zur Grenzfläche (siehe Abbildung 4.2). Misst man dagegen bei kleinen Streuwinkeln Θ , so erhält man hauptsächlich Informationen über die Teilchenbeweglichkeit senkrecht zur Grenzfläche, da die Komponente des Streuvektors senkrecht zur Oberfläche den Streuvektor dominiert. Allerdings ist es nicht möglich die Diffusion von Teilchen parallel und normal zur Oberfläche getrennt voneinander zu messen. Mit Hilfe eines Dreikreisgoniometers kann man jedoch den Betrag der Komponenten q_{\parallel} und q_{\perp} unabhängig voneinander variieren um detailliertere Informationen über die Teilchenbeweglichkeit parallel und senkrecht zur Oberfläche zu erhalten.^[17]

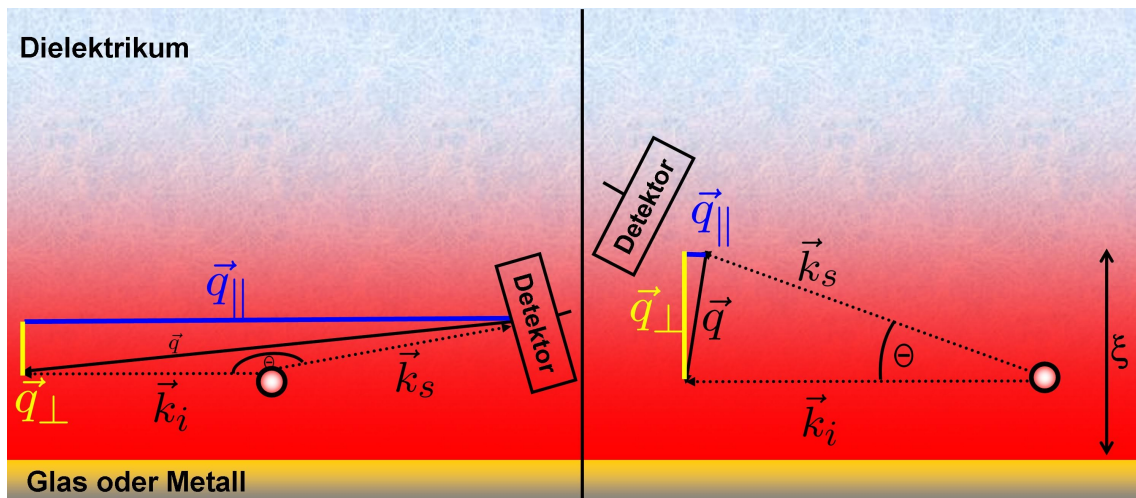


Abbildung 4.2 Vektorkomponenten des Streuvektors \vec{q} bei großen (links) und kleinen (rechts) Streuwinkeln θ .

4.1 Evanescent Wave Dynamic Light Scattering (EWDLS)

Die ersten dynamischen Lichtstremessungen in evaneszenter Geometrie wurden von Lan et al veröffentlicht.^[15] Die Gruppe untersuchte den Einfluss einer Grenzfläche auf die Brownsche Molekularbewegung von Latex-Partikeln mit einem Durchmesser von 90nm mit Hilfe verschiedener Eindringtiefen des evaneszenten Feldes.

Bei dieser Technik wird das evaneszentes Feld mit Hilfe der Totalreflexion erzeugt. Dieses wird dann als "Lichtquelle" für die dynamische Lichtstreuung verwendet.^[15] Das Licht, dass vom Detektor registriert wird, besteht aus zwei Beiträgen:

- Das quasi-elastisch gestreute Licht, das von der Wechselwirkung der Probe mit dem evaneszenten Feld stammt.
- Licht, das seinen Ursprung in der Oberflächenrauigkeit und kleinen Verunreinigungen hat.

Der letztgenannte Beitrag kann als rein statischer Beitrag angesehen werden (lokaler Oszillator). Da beide Beiträge in derselben Größenordnung liegen wird bei dieser Methode im mixed homodyne-heterodyne Detektionsmodus gemessen.^[17] Allerdings gibt es auch EWDLs-Messungen bei denen der rein statische Beitrag sehr viel größer ist als der Beitrag des quasi-elastisch gestreuten Lichts.^[16,111] In diesem Fall erhält man den heterodynen Detektionsmodus.

4.2 Resonance Enhanced Dynamic Light Scattering (REDLS)

Bei dieser Technik findet das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons Verwendung als "Lichtquelle" für die dynamische Lichtstreuung, um die Diffusion nahe einer Goldoberfläche zu messen.^[110]

Die Idee der Kombination von Oberflächenplasmonen und dynamischer Lichtstreuung wurde bereits 1987 in der Literatur diskutiert^[112] und erste Versuche bereits im Jahr 1992 durchgeführt.^[113]

Bei der resonant-verstärkten Lichtstreuung besteht das Licht, das vom Detektor registriert wird, aus zwei Beiträgen:

- Das quasi-elastisch gestreute Licht, dass von der Wechselwirkung der Probe mit dem evaneszenten Feld herrührt.
- Streulicht, dass seinen Ursprung in der Oberflächenplasmonenstrahlung hat.

Die Amplitude des elektromagnetischen Feldes der Oberflächenplasmonenstrahlung ist sehr viel größer als die Amplitude des quasi-elastischen Streulichts.^[73] Da die Oberflächenplasmonenstrahlung elastisches Streulicht liefert, welches statistisch unabhängig vom quasi-elastischen Streulicht ist, sind alle Forderungen für den heterodynen Detektionsmodus erfüllt.^[20]

4.3 Waveguide Enhanced Dynamic Light Scattering (WEDLS)

Bei dieser Technik wird der evaneszente Anteil eines Metallfilm verstärkten Leckwellenleiters als "Lichtquelle" für die dynamische Lichtstreuung verwendet. Analog zur REDLS-Technik wird im heterodynen Detektionsmodus gemessen. Statt der Oberflächenplasmonenstrahlung handelt es sich bei der elastischen Streulichtkomponente jedoch um Strahlungsverluste des Metallfilm verstärkten Leckwellenleiters (Abschnitt 2.3.3).

Bei dieser Technik ist man im Gegensatz zu REDLS nicht auf ein festes Streuvolumen limitiert (bei konstanter Wellenlänge). Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes hängt von der verwendeten Mode ab, die zur Erzeugung des evaneszenten Feldes verwendet wird.

4.4 Der Streuvektor

Ein interessantes Thema bei der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie ist die Bestimmung des Streuvektors $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$. Hierbei steht

$$|\vec{k}_s| = \frac{2\pi \cdot n_d}{\lambda_0} \quad (4.1)$$

für den Betrag des Wellenvektors des gestreuten Lichts, \vec{k}_i für den einfallenden Wellenvektor und n_d für den Brechungsindex des Dielektrikums in dem die Streuung stattfindet. Während man sich über den Betrag des Wellenvektors des gestreuten Lichts einig ist, gibt es in der Literatur zwei Ausdrücke für den Betrag des Wellenvektors für den einfallenden Strahl:^[15,33,114]

$$|\vec{k}_{ev}^{TIR}| = \frac{2\pi \cdot n_p \cdot \sin \Psi'}{\lambda_0}, \quad (4.2)$$

und^[16,17,109]

$$|\vec{k}_i^{TIR}| = \frac{2\pi \cdot n_d}{\lambda_0}, \quad (4.3)$$

wobei n_p, Ψ' und λ_0 den Brechungsindex des Prismas, den Anregungswinkel innerhalb des Prismas und die Wellenlänge des Lasers im Vakuum repräsentieren.

$|\vec{k}_{ev}^{TIR}|$ und $|\vec{k}_i^{TIR}|$ sind nur identisch bei $\Theta = \Theta_c$. Abhängig vom verwendeten Material erhält man eine Abweichung zwischen den beiden Gleichungen von über 30%.^[73] Der Ausdruck in Gleichung 4.2 ist der evaneszente Wellenvektor, wohingegen der Wellenvektor in Gleichung 4.5 derselbe einfallende Wellenvektor ist, den man auch in der traditionellen dynamischen Lichtstreuung verwendet. In der Literatur wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Gleichung 4.2 die Berechnung von $|\vec{q}|$ erschwert, da $|\vec{k}_{ev}^{TIR}| \neq |\vec{k}_s|$ für $\Theta \neq \Theta_c$.^[15] Dies erklärt das Fehlen von berechneten $|\vec{q}|$ -Werten in manchen Literaturstellen.^[15,33] Stattdessen wurde zum Beispiel nur der Streuwinkel Θ , der eingeschlossene Winkel zwischen \vec{k}_i und \vec{k}_s , angegeben.^[15]

In der resonant verstärkten Lichtstreuung verhält es sich ganz analog. Man könnte entweder den Realteil des evaneszenten Wellenvektors des Oberflächenplasmons verwenden (Gleichung 2.18):

$$|\vec{k}_{ev}^{SP}| = \frac{2\pi \cdot n_{SP}}{\lambda_0}, \quad (4.4)$$

wobei $n_{SP} = \sqrt{(\epsilon'_m \cdot \epsilon_d) / (\epsilon'_m + \epsilon_d)}$ oder, wie in der konventionellen dynamischen Lichtstreuung:

$$|\vec{k}_i^{SP}| = \frac{2\pi \cdot n_d}{\lambda_0}. \quad (4.5)$$

Für eine Ag/Au-Metallschicht findet man Abweichungen von 7% zwischen den beiden Gleichungen.^[73] Welche der beiden Gleichungen ist für die Berechnung von $|\vec{q}|$ zu verwenden? Die Lösung dieses Problems liefert die Energie- und Impulserhaltung:

$$\frac{E}{h} = \nu_i = \nu_s = \text{konst.} \quad (4.6)$$

beziehungsweise

$$\frac{|\vec{k}_i|}{n_i} \approx \frac{|\vec{k}_s|}{n_s} = \text{konst.}, \quad (4.7)$$

wobei h , ν und n die Plancksche Konstante, die Frequenz des Laserlichts und der Brechungsindex sind. Die Indizes "i" und "s" stehen jeweils für den einfallenden und den gestreuten Lichtstrahl. In der konventionellen dynamischen Lichtstreuung befindet sich der einfallende, wie auch der gestreute Lichtstrahl im selben Medium mit Brechungsindex n_d und man erhält:

$$\frac{|\vec{k}_i|}{n_d} = \frac{|\vec{k}_s|}{n_d} = \frac{2\pi n_d}{\lambda_0 n_d} \quad (4.8)$$

Daraus folgt für den Streuvektor die aus Abschnitt 3 bekannte Gleichung:

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_i| \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right). \quad (4.9)$$

Im folgenden beschränken wir uns auf die REDLS-Technik. Die Argumentationen für die anderen Lichtstreutechniken in evaneszenter Geometrie sind analog durchzuführen. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, ist das Oberflächenplasmon eine Oberflächenwelle, die in beiden Medien die selbe Geschwindigkeit c_{SP} beziehungsweise dieselbe Wellenlänge λ_{SP} besitzt. Als nächstes betrachten wir eine Probe, die mit dem elektromagnetischen Feld des Oberflächenplasmons wechselwirkt. Dabei entsteht quasi-elastisch gestreutes Licht: Die elektromagnetische Welle (Oberflächenplasmon) trifft auf die Probe und regt in dieser Dipole an. Diese fluktuieren dann mit der Frequenz der elektromagnetischen Welle. Da dieser Prozess im Dielektrikum stattfindet, läuft das gestreute Feld mit c_d im Dielektrikum. Der Betrag des Wellenvektor des gestreuten Lichts ist daher durch Gleichung 4.1 gegeben.

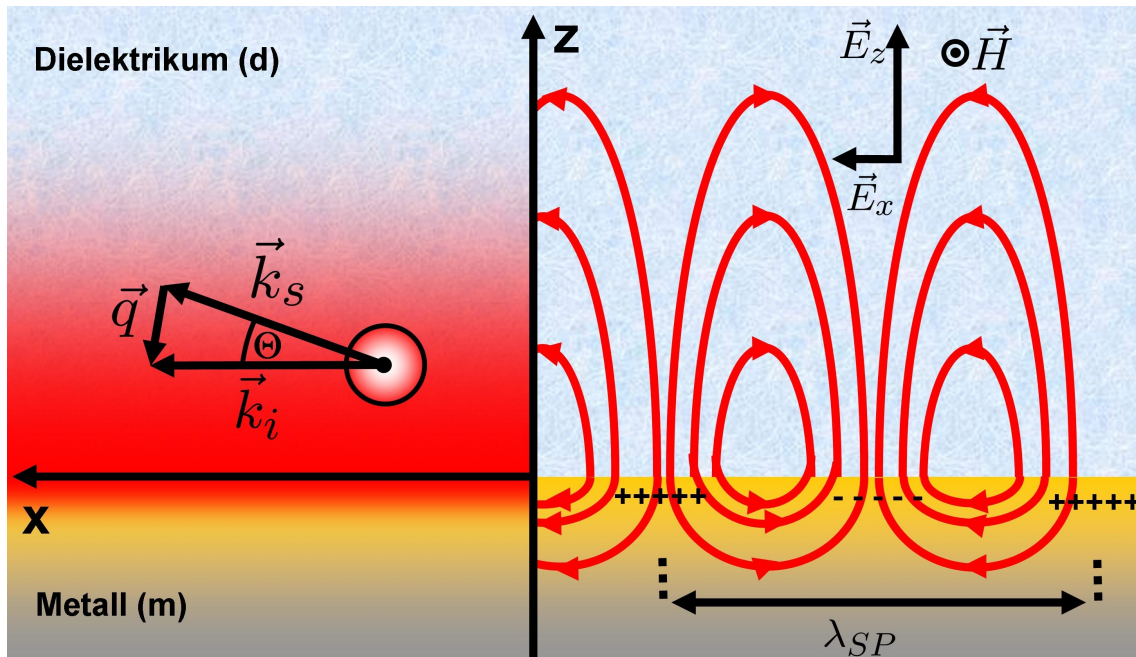


Abbildung 4.3 Wechselwirkung der Probe (hier Kugel) mit dem elektromagnetischen Feld des Oberflächenplasmons, das entlang der Metall (m) /Dielektrikum (d) - Grenzfläche läuft. In beiden Medien propagiert die Oberflächenwelle entlang der Grenzfläche mit der Geschwindigkeit c_{SP} . Zudem sind im rechten Teil des Bildes die elektrischen Feldlinien sowie die Wellenlänge des Oberflächenplasmons λ_{SP} eingezeichnet.

4.5 Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktionen

4.5.1 Beschreibung mit Hilfe der hydrodynamischen Theorie

Eine mathematische Beschreibung der vollständigen Korrelationsfunktionen bei der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie ist nicht bekannt. Allerdings ist der Ausdruck für das Kurzzeitverhalten der Korrelationsfunktionen gegeben durch:^[17,115,116]

$$\langle \Gamma_c \rangle = q_{\parallel}^2 \langle D_{\parallel}(\xi) \rangle + (q_{\perp}^2 + \frac{1}{\xi^2}) \langle D_{\perp}(\xi) \rangle. \quad (4.10)$$

Anders wie bei der dynamischen Lichtstreuung in freier Lösung ($\Gamma = D_0 \cdot q^2$) hängt $\langle \Gamma_c \rangle$ von den Komponenten des Streuvektors parallel und senkrecht zur Oberfläche ($q_{\parallel, \perp}$), so wie von der Eindringtiefe ξ ab. Bei der dynamische Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie werden gemittelte Diffusionskoeffizienten $\langle D_{\parallel, \perp} \rangle$ gemessen. Es ist nicht möglich die Teilchenbeweglichkeit für einen definierten Abstand zu messen, da alle Diffusionskoeffizienten innerhalb des Streuvolumens aufsummiert werden.

Die gemittelten Diffusionskoeffizienten $\langle D_{\parallel,\perp} \rangle$ für die Beweglichkeit senkrecht und parallel zu einer Oberfläche sind gegeben durch:^[17]

$$\langle D_{\parallel,\perp} \rangle = \frac{2D_0}{\xi} \int_R^\infty dz \cdot \frac{e^{-2(z-R)/\xi}}{\lambda_{\parallel,\perp}}, \quad (4.11)$$

wobei $\lambda_{\parallel,\perp} = D_0/D_{\parallel,\perp}$ die Korrekturfaktoren der Diffusionskoeffizienten sind. Mit den Gleichungen (1.5) und (1.11) erhält man die normalisierten gemittelten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reduzierten Eindringtiefe ξ/R_H der evaneszenten Welle (Abbildung 4.4 a).

Nähert sich ein Teilchen einer Oberfläche, so würde man bei der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie sowohl eine Abnahme als auch eine Anisotropie der Teilchenbeweglichkeit erwarten. Dies führt zu einem nichtlinearen Verhalten zwischen der Zerfallsrate und dem Quadrat des Streuvektors (Abbildung 4.4 b). Zusätzlich begrenzt die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes das Streuvolumen. Dies erklärt den Schnittpunkt mit der y-Achse bei $(0; \langle D_{\perp} \rangle / \xi^2)$.

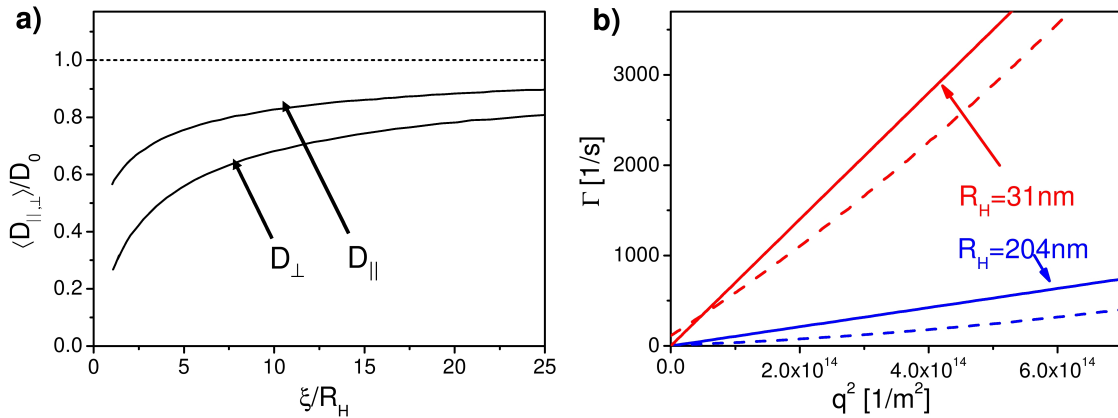


Abbildung 4.4 a) Normalisierte gemittelte Diffusionskoeffizienten $\langle D_{\parallel,\perp} \rangle / D_0$ in Abhängigkeit von der reduzierten Eindringtiefe der evaneszenten Welle ξ / R_H . Die Daten wurden der Literatur entnommen.^[17] b) q^2 -Abhängigkeit der Zerfallsrate der Feld-Autokorrelationsfunktion in freier Lösung ($\Gamma = D_0 q^2$, Linie) und in evaneszenter Geometrie (Gleichung 4.10, gestrichelte Linie).

Eine Abnahme der Teilchenbeweglichkeit wurde bereits in mehreren EWDLs Experimenten bestätigt. Es wurde jedesmal ein Unterschied zwischen den Messungen in freier Lösung und nahe der Oberfläche gefunden.^[6,7,15–17,33,89,117] Allerdings ist man bei der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie nicht auf die Messung der Diffusion von Partikeln beschränkt. Es ist zum Beispiel möglich die Eigenbewegung von oberflächenverankerten Polymerketten (polymer-brushes) oder die Diffusion von Partikeln in der Nähe von oberflächenverankerten Polymerketten zu studieren.^[16,111] Des weiteren ist

man bei der EWDLs nicht auf eine feste Oberflächen beschränkt. So wurde auch schon die Dynamik eines Diblockcopolymer-Monolayers an einer Luft/Wasser-Grenzfläche gemessen.^[114,118]

4.5.2 Grenzen der Theorie

In der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Theorie wurden "nicht-hydrodynamische Effekte" vernachlässigt, die das Diffusionsverhalten von Materie in der unmittelbaren Umgebung einer Grenzfläche beeinflussen können. Wie stark diese Effekte die Diffusion beeinflussen, ist bislang noch unbekannt. Ein Beispiel sind Kräfte, die durch die elektrische Doppelschicht entstehen. Die elektrische Doppelschicht tritt bei geladenen Oberflächen in Flüssigkeiten auf. In der vorliegenden Arbeit wird das Diffusionsverhalten von Partikeln an Gold/Wasser- und an PMMA/Wasser-Grenzflächen untersucht. Sowohl Gold als auch PMMA tragen an ihrer Oberfläche in Wasser eine induzierte negative Ladung:

Bei Metallen entsteht diese dadurch, dass Anionen im Wasser stärker an das Metall binden als Kationen.^[3,25] Der Grund hierfür ist die schwächere Hydratation der Kationen.* Eine andere mögliche Erklärung sind die stärkeren van der Waals-Kräfte zwischen den Anionen und dem Metall.^[3,25] Die Bindung von Anionen an Metall ist noch nicht genau verstanden.^[3,25] An der Grenzfläche Gold/Wasser können auch so genannte Nanobubbles entstehen.^[119] Da Luftblasen in Wasser meist negative Ladungen tragen (wahrscheinlich durch die Adsorption von Hydroxylgruppen),^[3] könnten auch die Nanobubbles zu einer negativen Ladung der Goldgrenzfläche beitragen. Die Effekte sind bislang ungeklärt. Auch Polymergrenzflächen sind in Wasser häufig negativ geladen.^[3] Auch in diesem Fall könnten Anionen durch van der Waals-Kräfte auf der Polymer-Oberfläche adsorbieren, jedoch ist der Prozess nicht genau verstanden.^[3]

Beispielhaft wird im Folgenden ein Effekt genauer beschrieben, der mit der elektrischen Doppelschicht zusammenhängt: die Elektroosmose. Die induzierten Oberflächenladungen führen zu einem elektrischen Feld, welches wiederum mit den Gegenionen im Wasser wechselwirken kann. Die Schicht aus Oberflächenladungen und Gegenionen wird als elektrische Doppelschicht bezeichnet. Durch thermische Fluktuationen sind die leicht gebundenen Gegenionen in Bewegung und führen zu einer diffusen Schicht. Wird nun ein elektrisches Feld parallel zur Oberfläche angelegt - zum Beispiel durch die Anregung eines Oberflächenplasmons[†] - fängt die Flüssigkeit an sich zu bewegen. Dies wird als Elektroosmose bezeichnet. Die geladene Oberfläche sorgt für eine Konzentration der Gegenionen mit Ladung Q direkt an der Grenzfläche. Dieser Überschuss an schwach gebundenen Gegenionen bewegt sich, da das elektrische Feld E parallel zur Grenzfläche eine Kraft $F=QE$ auf die Ionen ausübt. Die sich bewegenden Gegenionen reißen das Wasser mit sich und die Flüssigkeit beginnt sich zu bewegen.

*Anionen sind im Allgemeinen wesentlich größer als Kationen und damit auch schwächer zu hydratisieren.

†Bei dem Oberflächenplasmon hat man zusätzlich noch eine stärkere Komponente senkrecht zur Oberfläche

Ein weiteres Beispiel für nicht-hydrodynamische Effekte, die sich direkt an der Grenzfläche abspielen und die Diffusion beeinflussen können, sind Wechselwirkungen zwischen der geladenen Oberfläche - beziehungsweise dem daraus resultierenden elektrischen Feld - und den in dieser Arbeit verwendeten geladenen Partikeln. Als letztes sei noch erwähnt, dass die bereits oben erwähnten Nanobubbles Einfluss auf die Diffusion in der Nähe der Grenzfläche haben könnten. Die Nanobubbles könnten zu einer Veränderung des Diffusionsverhaltens führen, da sie ein Gasmedium zwischen der Gold/Wasser-Grenzfläche bilden.

III Probenpräparation und Messaufbau

5 Proben und Probenpräparation

5.1 Partikelsuspensionen

Für die Experimente wurden Polystyrol (PS)-Latex-Partikel (Duke Scientific corporation, 3000er Series) mit hydrodynamischen Radien R_H von 11, 16, 20, 31, 42, 51, 61, 76, 97, 153 und 204 nm verwendet. Zusätzlich konnten (PS)-Latex-Partikel mit $R_H = 95$, 114 und 179 nm verwendet werden, die von Markus Retsch im Rahmen seiner Dissertation^[120] synthetisiert worden waren. Alle Partikel wurden durch Sulfat- oder Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche elektrostatisch stabilisiert (negative Ladung) und in reinem MilliQ-Wasser dispergiert. Die Partikellösungen wurden verdünnt auf eine Konzentration von $c=0.01\text{g/l}$ im Fall der $R_H = 204\text{nm}$ Partikel bis hin zu $c = 1.00\text{g/l}$ bei den Partikeln mit einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 11\text{nm}$.

Alle hydrodynamischen Radien wurden mit Hilfe der konventionellen dynamischen Lichtstreuung überprüft. Vielfachstreuung konnte bei den verwendeten Konzentrationen ausgeschlossen werden, da sich sowohl die Form der Korrelationsfunktionen als auch die q -Abhängigkeit bei einer um einen Faktor 10 stärkeren Verdünnung der Proben nicht verändert hatte. Da es sich bei den Proben um quasi monodisperse Partikel handelte, konnte die Auswertung zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius - wie in Abschnitt 3.3 beschrieben - mit einer einfachen Exponentialfunktion durchgeführt werden. Eine Auswertung mit Hilfe der Initial Slope-Analyse lieferte Abweichungen kleiner 3%. Der für die dynamische Lichtstreuung verwendete Versuchsaufbau wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[121]

5.2 Objektträger und Prisma

Wenn nicht anders angegeben wurden für alle Experimente Objektträger verwendet, die an die Basis eines 90° Prismas* mit Hilfe von Immersionsöl optisch gekoppelt wurden. Dies hat den Vorteil, dass man die sehr teuren Prismen beliebig oft verwenden konnte. Durch Reinigungsvorgänge (z.B. Abätzen der Goldschicht) verkratzen Prismen sehr schnell und werden dadurch unbrauchbar. Für alle Messungen wurden möglichst glatte Schichten benötigt, um zusätzliche Reflexionen zu vermeiden. Zudem war es wesentlich einfacher einen Objektträger zu bedampfen oder Polymerschichten auf diesen aufzuschleudern als die gleichen Prozeduren bei einem Prisma durchzuführen. Um Rückreflexionen zu vermeiden wurden Prismen verwendet, die auf einer Seite entspiegelt waren (Abbildung 5.1).

* 90° Prismen werden in der SPR- und Wellenleiter-Spektroskopie bevorzugt eingesetzt, da sie eine höhere Winkelauflösung haben als zum Beispiel Halbzylinderprismen.^[79] Außerdem wird die Justage durch die 45° Rückreflexion deutlich vereinfacht (Anhang G).^[55]

Die Verwendung von entspiegelten Prismen ist vor allem bei der EWDL-Technik nötig, da bei dieser Methode (fast) das gesamte Licht an der Basis des Prismas total reflektiert wird.^[33] Ein Teil des reflektierten Lichts wird beim Austritt aus dem Prisma an der Grenzfläche Prisma/Luft wieder zurück ins Prisma und möglicherweise ins Probenvolumen reflektiert. Bei der REDL-Technik treten diese störenden Rückreflexe nicht auf, da im Resonanzwinkel des Oberflächenplasmons die gesamte Energie des Laserlichts zur Erzeugung eines Oberflächenplasmons umgewandelt wird (Reflektivität < 2%).

Für die Messungen wurden N-LaSF9 Objektträger ($n = 1.845$, Hellma GmbH, Müllheim) verwendet, die mit Immersionsöl $n = 1.693$ (Series B, $n = 1.700$ Cargille Laboratories) optisch an die Basis eines N-LaSF9-Prismas ($n = 1.845$, Hellma GmbH, Müllheim) gekoppelt worden waren.*

Das N-LaSF9-Glas hat aufgrund seines hohen Brechungsindex den Vorteil, dass die Resonanzkurven des Oberflächenplasmons und der Metallfilm verstärkten Leckwellenleitermoden innerhalb des Messbereichs der Reflektivitätsmessung ($0^\circ < \Psi < 90^\circ$) liegen. Leider kann man bei der optischen Kopplung kein Immersionsöl mit passendem Brechungsindex verwenden, da Immersionsöl mit einem Brechungsindex von $n = 1.845$ (Series H, Cargille Laboratories) sowohl toxisch, als auch korrosiv ist. Außerdem kann das Öl mit der Zeit kristallisieren und damit für die optische Kopplung unbrauchbar werden.^[122] Verwendet man Immersionsöl für die optische Kopplung, dessen Brechungsindex deutlich verschieden ist von dem Brechungsindex von Prisma und Objektträger, so können Interferenzeffekte auftreten (Anhang D).

In dem in dieser Arbeit verwendeten Messbereich für N-LaSF9-Substrate ($18^\circ < \Psi < 60^\circ$) wurde kein Unterschied im SPR-Spektrum zwischen einem direkt aufgedampften und einem N-LaSF9-Objektträger (äquivalente Masse, Missmatching mit $n = 1.693$), der an ein Prisma optisch gekoppelt worden war, festgestellt. Trotzdem wurde im Laufe der Dissertation eine passendere Materialkombination gewählt: N-Lak8 Objektträger und Prismen ($n = 1.710$, Hellma GmbH, Müllheim). Die optische Kopplung erfolgte durch ein Immersionsöl mit Brechungsindex $n = 1.709$ (Series M, 1.7150, Cargille Laboratories). Für diese Kombination wurde kein Unterschied im SPR-Spektrum zwischen einem direkt aufgedampften Prisma und einem aufgedampften Objektträger (äquivalente Masse), der optisch auf ein Prisma gekoppelt worden war, im Winkelbereich ($18^\circ < \Psi < 90^\circ$) festgestellt (Anhang D).

Die Präparation der Objektträger, die für EWDL, REDL und WEDL verwendet wurden, ist aufeinander aufbauend und wird im Folgenden beschrieben. Die Objektträger konnten nach der Präparation an das Prisma optisch gekoppelt werden und standen für die Experimente zur Verfügung (Abbildung 5.1).

*Alle Brechungsindizes sind für die Wellenlänge $\lambda = 632.8\text{nm}$ angegeben.

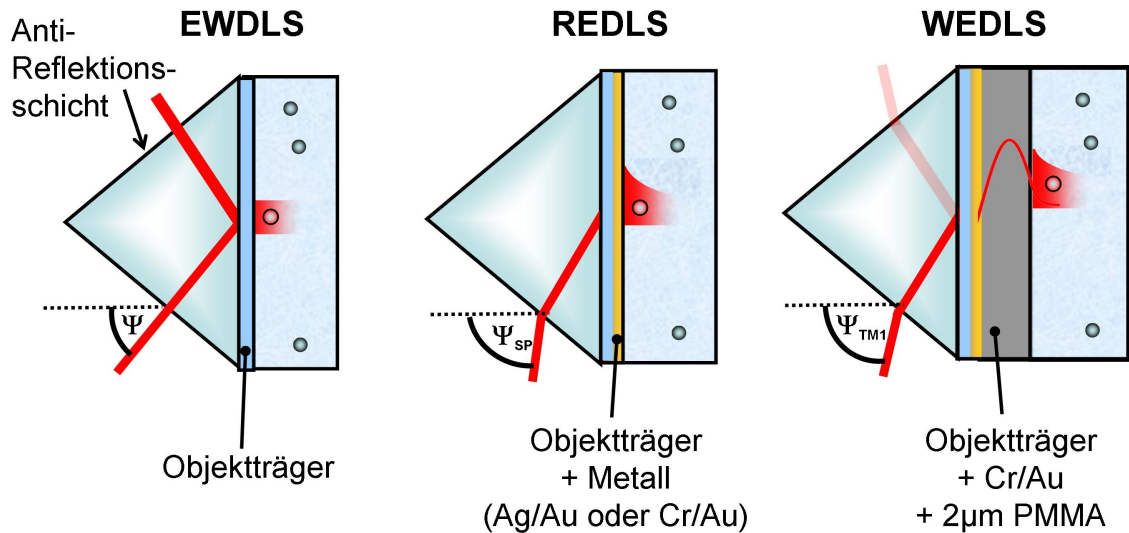


Abbildung 5.1 Prisma/Objektträger-Konfiguration für das EWDLs-, REDLS- beziehungsweise WEDLS-Experiment.

5.2.1 EWDLs

Vor der Reinigung wurden die Objektträger (26mm x 76mm x 1.5mm) gedrittelt und unter fließendem MilliQ-Wasser von anhaftenden Glaspartikeln befreit. Für die Reinigung wurden die Glasträger in einer 2%igen Hellmanex-Lösung (Hellma GmbH, Müllheim) für 15 Minuten im Ultraschallbad (Sonorex, Super RK510H) gereinigt. Um die Träger anschließend von der Hellmanex-Lösung zu befreien, wurden sie mehrfach gründlich mit Ethanol und MilliQ-Wasser gespült, unter einem Stickstoffstrom getrocknet und in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre gelagert.

5.2.2 REDLS

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene bimetallische Filme mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen verwendet (Abschnitt 2.2.3): Eine Cr(1nm)-Gold(45nm)-Kombination und eine Silber(35nm)-Gold(10nm)-Kombination. Eine Cr/Au-Kombination wurde gewählt, um eine möglichst stabile Schicht zu erhalten, z.B. wenn die Metallschicht in einer Ethanol-Lösung funktionalisiert werden musste. Für Messungen in purem Wasser, bei denen keine Funktionalisierung der Metallschicht nötig war, reichte die Stabilität eines Ag/Au-Films aus (Anhang H). Die Sensitivität in der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie und die Intensität des evaneszenten Feldes sind bei dieser Kombination stark erhöht im Vergleich zur Cr/Au-Kombination (Abschnitt 2.2.3 und 2.2.6).^[63,66] Die mögliche Alternative einer Cr/Ag/Au-Schicht wurde in der Arbeit aufgrund der erschwerten Herstellungsprozedur nicht verwendet. Die Dicke der bimetallischen Filme wurde mit Hilfe der Software WINSPALL^[83] optimiert, um eine möglichst optimale Einkopplung des Oberflächenplasmons zu erhalten. So konnte gewährleistet werden, dass die

Reflektivität im Resonanzminimum bei den Experimenten kleiner war als 2% des eingestrahnten Lichts. Bei einer solche hohen Einkopplung wird im Resonanzwinkel fast das gesamte eingestrahlte Licht in ein Oberflächenplasmon umgewandelt. Die jeweiligen Metallkombinationen wurden nacheinander auf die gereinigten Objektträger unter Vakuum ($p < 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) thermal aufgedampft (fl 400 auto 306, Edwards), ohne das Vakuum zu unterbrechen.^[66] Um möglichst homogene und glatte Schichten zu erhalten, wurden Aufdampfraten kleiner als 0.1 nm/s verwendet.*

Wie in der Literatur beschrieben, wurden besonders reine Metalle (99.99%, ESG Edelmetall Service GmbH&Co.K) verwendet. Dadurch war es möglich gut reproduzierbare Schichten zu erhalten.^[66] Um ein gleichmäßiges Aufdampfen der Objektträger zu gewährleisten, wurden die Objektträger in der Anlage während des Aufdampfens mit konstanter Geschwindigkeit rotiert. Nach dem Aufdampfen wurden die Objektträger in einer Argonatmosphäre (Reinheitsgrad 6.0, Westfalen AG Münster) gelagert.

5.2.3 WEDLS

Die Probenpräparation für die WEDLS-Experimente wurde von Sullivan D.B. Vianna und Robert F. Roskamp übernommen. Für diese Experimente wurden ausschließlich die N-LaK8 Objektträger and Prismen verwendet. Ziel war es, einen PMMA-Film, der später als Wellenleiter dienen sollte, auf der Goldoberfläche zu fixieren.

Die Herstellung eines in wässriger Umgebung stabilen PMMA Films ist nicht trivial, da PMMA in Wasser quillt und sich zudem noch von der Goldschicht leicht ablösen kann. Um den PMMA-Film stabil zu halten, wurde dieser vernetzt und zudem mit Hilfe eines Ankers an der Goldschicht befestigt: Ausgangspunkt war die Cr-Au-Kombination, die auf einen N-LaK8 Objektträger bedampft wurde (Abbildung 5.2). Die Metallfilmdicken für eine optimale Kopplung der Wellenleitermoden wurden mit Hilfe der Software WIN-SPALL^[83] bestimmt. Für die p-Polarisation ergaben sich Golddicken von ~ 45 nm und für die s-Polarisation Golddicken von ~ 20 nm. Direkt nach dem Aufdampfen wurden die Objektträger mit einer 3-(4-benzoylphenoxy)-propanethiol (BPSH)-Schicht funktionalisiert. Das BPSH wurde von Robert Roskamp im Rahmen seiner Dissertation^[123] synthetisiert. Die Objektträger wurden für 24 Stunden bei Raumtemperatur in eine $5 \cdot 10^{-3}$ molare BPSH-Ethanollösung getaucht, mit Ethanol gereinigt und unter einem Stickstoffstrom getrocknet.^[124] Das BPSH bildet einen Monolayer und dient als Anker für den Wellenleiter.^[124] Das Auftragen des PMMA-Films erfolgte durch Aufschleudern (Spin-Coating, $t = 600$ s, 1000 rpm) einer PMMA Lösung mit Hilfe eines Spin-Coaters (Headway Research Inc.) auf die funktionalisierte Goldoberfläche.[†] Hierfür wurde eine filtrierte 11%ige w/w PMMA-Lösung verwendet (Lösungsmittel: Cyclohexanon, Sigma und Filter: PTFE, Porengröße 0.2 μ m, Millipore). Das PMMA wurde im Institut synthetisiert (Polydispersität 1.03 und Molekulargewicht $M_w = 90$ kg \cdot mol⁻¹). Nach dem

*Hohe Aufdampfraten ($\gg 0.1$ nm/s) führen zu inhomogeneren, rauheren Oberflächen und erhöhen drastisch den Beitrag der Oberflächenplasmonenstrahlung.^[45]

[†]Die resultierende Schichtdicke und die Homogenität des Films konnte über verschiedene Parameter, wie Gewichtskonzentration des Polymers, verwendetes Lösungsmittel, Rotationsgeschwindigkeit und Drehzeit eingestellt werden.

Spin-Coating wurde die Probe für 24h bei 130°C im Vakuum getrocknet, um noch vorhandene Lösungsmittelreste zu entfernen. Anschließend kamen die Objektträger für 5h in einen Crosslinker (UV Stratalinker 2400, Stratagene, $\lambda = 254\text{nm}$).

Bestrahlung des Substrates mit einer Wellenlänge von $\lambda = 254\text{nm}$ führt zur Bildung von Radikalen (PMMA^[125-127] und BPSH^[123]), die zu einer Vernetzung des PMMA und zu einer Vernetzung des PMMA mit dem BPSH-Anker führt. Vernetztes PMMA ist eine robuste Substanz, die gegen die meisten Lösungsmittel und Ätzflüssigkeiten resistent ist.^[128]

Die auf diese Weise hergestellten PMMA-Filme waren optisch isotrop und über mehrere Tage stabil in Wasser (Anhang H). Der BPSH-Anker und die Vernetzung des PMMA verhinderten somit Delamination (Ablösen des Films) und Quellung des Wellenleiterfilms.

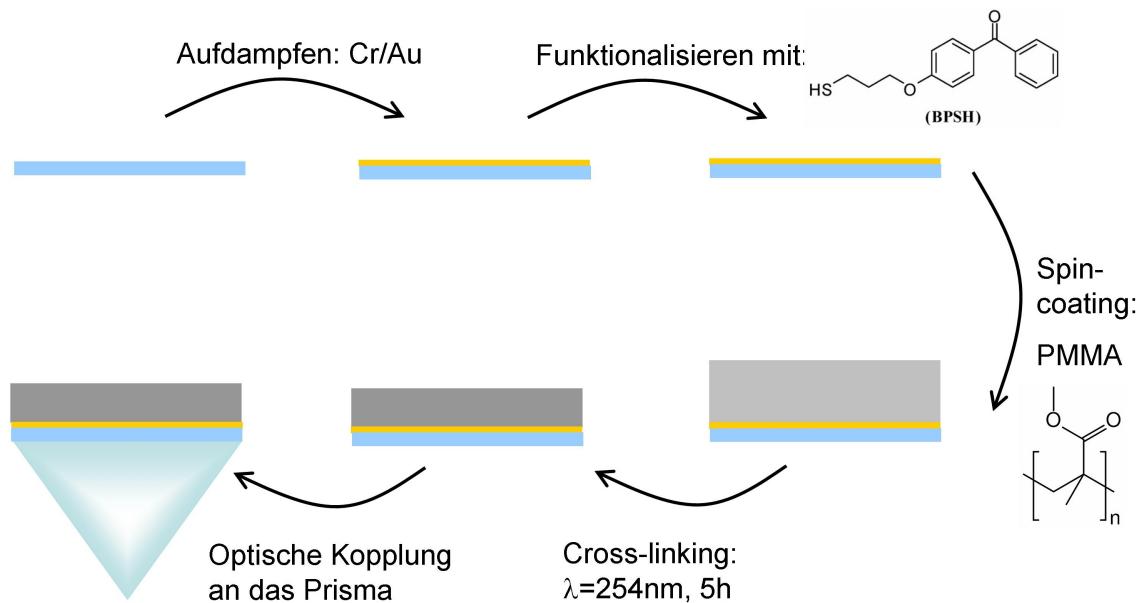


Abbildung 5.2 Probenpräparation für das WEDLS-Experiment. Der Objektträger wird direkt vor dem Experiment optisch an das Prisma gekoppelt.

6 Messaufbau

Für die Kombination von evaneszenten Wellen mit dynamischer Lichtstreuung wurde im Rahmen der Dissertation ein eigens dafür entwickelter Versuchsaufbau verwendet. Hierbei handelte es sich um eine Kretschmann-Raether-Konfiguration, die mit Elementen der dynamischen Lichtstreuung kombiniert wurde.

Die zu messende Partikelsuspension wurde in eine speziell angefertigte Quarz-Durchflusszelle (Typ-Nr.136.045-QS, Version 2, Hellma GmbH) gegeben.* Die Zelle wurde in einen speziell konstruierten Reiter eingebaut und gegen das Prisma gepresst, an dessen Basis vorher der Objektträger mit Immersionsöl optisch gekoppelt wurde (Abbildung 6.1). Dies ermöglichte ein sehr einfaches Reinigen und Austauschen der einzelnen Komponenten.

Der Reiter wurde, wie in Abbildung 6.1 gezeigt, auf einer Metallplatte montiert. Eine, auf einem Peltier-Element basierende, haus eigene Temperaturkontrolleinheit mit einem PT100 Sensor garantierte eine konstante Temperatur innerhalb der Zelle mit einer Genauigkeit von 0.1 K.

Die komplette Messzelle wurde auf ein Zweikreisgoniometer (414A-415A, Huber) montiert. Zwei x-y-Verschiebetische, sowie zwei Verkipptische und ein Höhenverstellisch der Firma Owis waren zwischen Messzelle und Goniometer angebracht. Somit konnte jeder Freiheitsgrad bei der Justage der Messzelle verändert werden. Auf diese Weise war es möglich sowohl Reflektivitätsmessungen als auch Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie mit einer Schrittweite von 0.005° durchzuführen. Justiert wurde der Aufbau mit Hilfe der 45° -Rückreflexion des Prismas (Justagefehler $\Delta\psi = 0.01^\circ$, Abschnitt G).

Der komplette Versuchsaufbau war auf einem Breadboard mit aktiver Vibrationsisolierung (Table Stable TS300, Scientific Instruments GmbH) montiert[†] und befand sich in einer Box. Diese war notwendig, um störende Korrelationen zu eliminieren, die von externen Streulichtquellen (Raumbeleuchtung, Sonnenlicht) hervorgerufen wurden.

In dieser Arbeit wurde bei den DLS-Messungen in evaneszenter Geometrie ausschließlich der heterodyne Detektionsmodus verwendet. Für den heterodyn Detektionsmodus sind besonders He-Ne-Laser geeignet, aufgrund ihrer Stabilität und der sehr großen Kohärenzlänge im Vergleich zu anderen Lichtquellen (z.B. Diodenlaser).^[129-131] Eine große Kohärenzlänge ist erforderlich, damit es zu einer Interferenz des elastischen Lichts mit dem quasi-elastisch gestreutem Licht kommt.

*Die Quarzdurchflusszelle hat ein sehr kleines Probenvolumen $V \approx 20\mu\text{l}$ bei einer Höhe von $100\mu\text{m}$. Eine vorgeschaltete Schlauch-Pumpe (Reglo Digital MS-2/6-160, ISMATEC), sowie Omnifit-Anschlüsse an der Zelle erleichterten die Beförderung von Flüssigkeiten.

[†]Die aktive Vibrationsisolierung ist nötig, um externe Korrelationen zu verringern, die zum Beispiel vom Gebäude oder der Klimaanlage hervorgerufen werden.

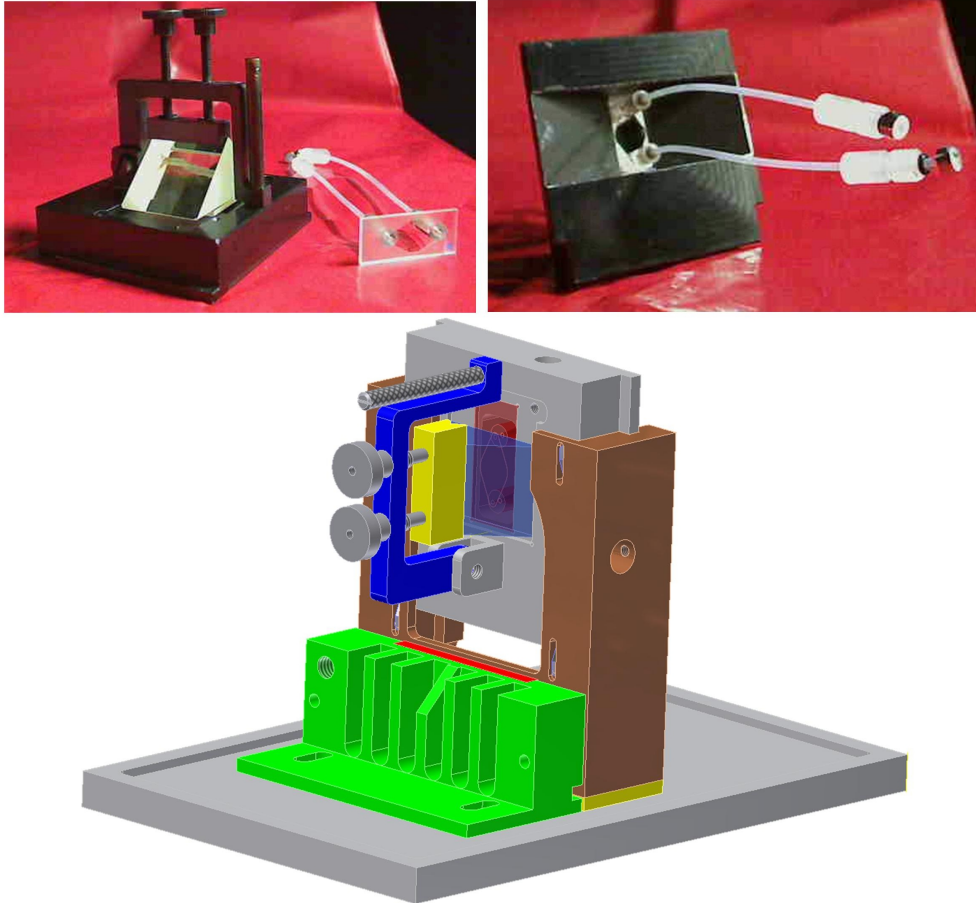


Abbildung 6.1 Oben: Bilder der Quarzküvette (links) und der Messzelle (rechts). Unten: Zeichnung der Messzelle mit Reiter und Temperaturstabilisierung.

6.1 Messung der Reflektivität

Abbildung 6.2 zeigt den Versuchsaufbau für die Reflektivitätsmessungen. Monochromatisches Licht eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, 1135/P, JDS Uniphase) wird mit einem mechanischen Chopper (1) rechteckmoduliert (Modell 197, Signal Recovery). Die Justage des Laserstrahls erfolgt über Irisblenden. Mit einem Glan-Thompson Polarisator (2) wird das Licht p- bzw. s-polarisiert (Löschungsvermögen 10^{-5} , Halle, Berlin). Die Laserintensität kann über einen zweiten vorgeschalteten Polarisator (2) variiert und mit Hilfe eines Leistungsmessers (power meter 2832-c, newport, USA) bestimmt werden. Der Laserstrahl wird durch eine Linse (3) mit Brennweite $f = 500 \text{ mm}$ auf die Basis des Prismas fokussiert.*

*Für die Lichtstreuung wird eine Fokussierung des Laserstrahls empfohlen, wenn eine hohe Signalstärke erforderlich ist. Die Effizienz der Sammlung des gestreuten Lichts nimmt linear mit einem steigenden Durchmesser des Laserstrahls ab.^[92] Die fokale Länge der Linse wurde so gewählt, dass die Linse die Auflösung der Reflektivitätsmessung nicht wesentlich beeinflusst. Dies wurde durch Messungen mit und ohne Linse getestet.

Das von der Probe reflektierte Licht trifft auf eine Photodiode (4). Das Signal dieser Photodiode (220D, OEC GmbH) wird mit einem Lock-In Verstärker (Modell 7265, Signal Recovery) gemessen. Der Lock-In Verstärker vergleicht die Signalfrequenz mit der Chopperfrequenz und kann dadurch Licht, das nicht mit dieser Frequenz moduliert ist, herausfiltern. Dies führt zu einer Verstärkung des Signal/Rauschverhältnisses.^[44,132] Die Verarbeitung des Signals erfolgt durch die hauseigene Software.^[133] Sowohl die Messzelle als auch die Photodiode sind auf dem Zweikreisgoniometer montiert und können getrennt voneinander bewegt werden. Die Steuerung erfolgt über 5-Phasen-Schrittmotoren (M-BF-810-12, Huber) und mit Hilfe der hauseigenen Software.^[133] Durch Variation des Einfallswinkels ψ können somit winkelabhängige Intensitäten aufgenommen werden.

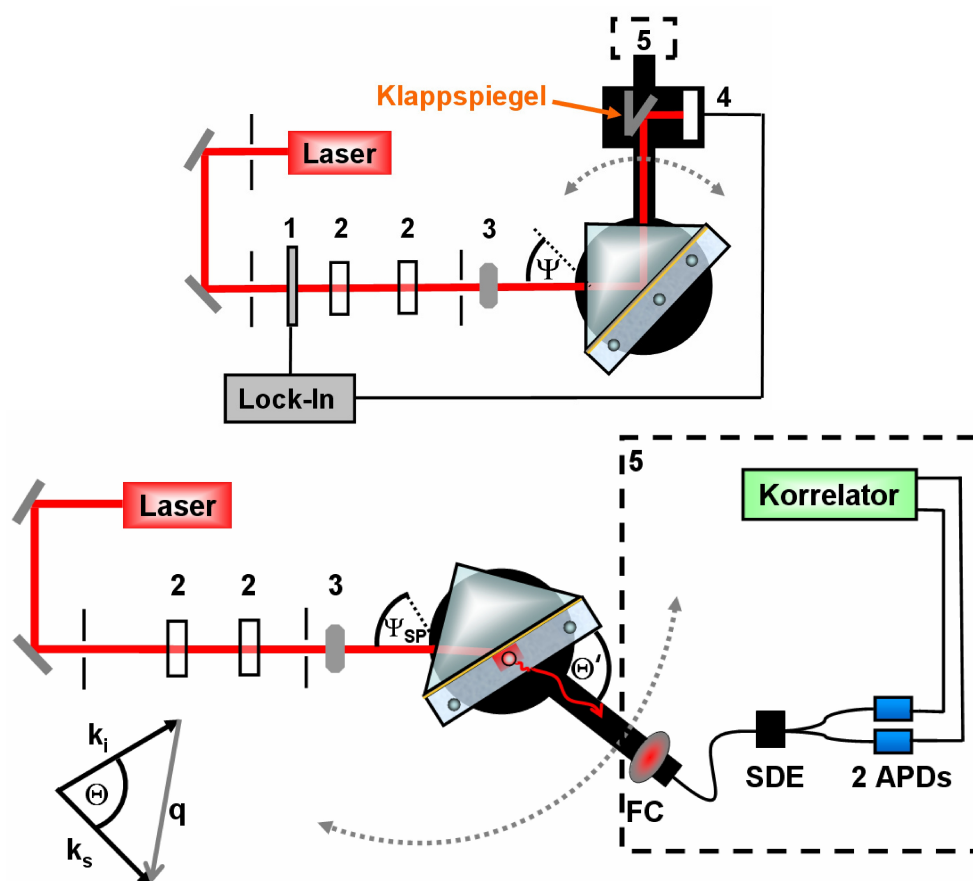


Abbildung 6.2 Messaufbau für die Kombination von evaneszenten Wellen mit dynamischer Lichtstreuung: Reflektivitätsmessung (oben) und Streulichtmessung (unten). Bei der unteren Abbildung sind Klappspiegel und Photodiode aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Eine Fotografie des Messaufbaus befindet sich im Anhang C.

6.2 Messung der Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie

Für die Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie wird der Chopper ausgeschaltet, da dieser das Licht moduliert und damit ein störendes Korrelations-Signal generiert. Die Apparatur wird auf den Winkel gefahren, der zu einer Anregung eines evaneszenten Feldes führt. In Abbildung 6.2 wurde als Beispiel der Resonanzwinkel des Oberflächenplasmons Ψ_{SP} gewählt. Für die Messung der Lichtstreuung ist ein hochempfindliches DLS-Detektor-System (5) erforderlich. Dieses System wird im nächsten Abschnitt detailliert beschrieben. Durch einen Klappspiegel kann man zwischen dem DLS-Detektor-System und der Photodiode, die für die Reflektivitätsmessung verwendet wird, selektieren.

Teilchen, die sich im evaneszenten Feld der elektromagnetischen Welle befinden, können das Licht streuen. Abbildung 6.2 zeigt, wie dieses gestreute Licht auf der gegenüberliegenden Seite des Prismas* winkelabhängig (Variation des Streuwinkels) detektiert werden kann.

6.2.1 Das DLS-Detektor-System

Misst man kleinste Teilchen (z. B. Nanopartikel) mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie, so bereiten einem die sehr geringen Intensitäten des quasi-elastisch gestreuten Lichts und die sehr schnellen Zeitskalen Probleme.[†] Dies erfordert ein spezielles DLS-Detektor-System. Dieses System besteht aus einer Single-Mode Faser - als Lichtleiter - mit Faser-Koppler (**FC**: fibre coupler, Schäfter+Kirchhoff - SuK, Hamburg), dem ALV "Static and Dynamic Enhancer" (**SDE**, ALV GmbH, Langen), zwei Avalanche Photodioden (**APD**, SPCM-AQR-14, Perkin-Elmer) und einem Korrelator mit Fast-Option (ALV7004/fast multiple tau digital correlator, ALV GmbH). Die Fast-Option ermöglicht es Korrelationen bis in den Nanosekunden-Bereich zu messen. Single-Mode Fasern gelten als ideale Empfänger für die dynamische Lichtstreuung. Die Sensitivität einer Single-Mode Faser ist höher als die eines klassischen zwei Lochblenden-Aufbaus. Zusätzlich ist die Justage einfacher. Ein weiterer Vorteil der Single-Mode Faser-Detektion liegt in der Tatsache, dass nur ein Speckle durch die Faser übertragen wird. dadurch wird ein maximaler Kontrast garantiert, da jedes Speckle eine Mode mit eigener Phase ist.^[91,92] Es gibt allerdings auch einen Nachteil bei der Single-Mode Faser-Detektion: Temperaturfluktuationen können mit der Faser koppeln.^[27] Dies kann zu Phasenstörungen und zu einer Verzerrungen der zeitlichen Kohärenz des Signals führen. Dadurch können zusätzliche Korrelationen entstehen. Um den Kontrast des störenden Signals um mehrere Größenordnungen zu verringern wurde der sogenannte "Static and Dynamic Enhancer" verwendet. Eine detaillierte Beschreibung des Problems sowie der Aufbau des "Static and Dynamic Enhancer" sind im Anhang E zu finden.

*Bei der REDLS- und WEDLS-Technik werden Metallschichten verwendet. Daher ist es nicht möglich auf der Seite des Prismas DLS-Messungen durchzuführen. Die ohnehin nur sehr geringe Anzahl an gestreuten Photonen wird durch die absorbierende Metallschicht zu stark vermindert und man erhält kein Signal.^[113]

[†]Für die Streuintensität von Nanopartikeln gilt: $I \sim R_H^6$.^[88] Man erhält kleine Zeitskalen, da sich kleine Teilchen viel schneller als große Teilchen bewegen.

Da man bei der Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie mit geringen Streuintensitäten arbeitet*, ist es erforderlich, Detektoren mit hoher Quantenausbeute zu verwenden. Aus diesem Grund werden Avalanche Photodioden mit hoher Quantenausbeute Q im sichtbaren Bereich ($Q > 60\%$ bei $\lambda = 632.8\text{nm}$) und kleiner Dunkelzählrate ($< 100\text{Hz}$) verwendet.^[134] Ein Vorteil der hohen Quantenausbeute liegt in der Tatsache, dass man Experimente in der dynamischen Lichtstreuung auch mit geringen Laserintensitäten durchführen kann.^[130]

Sowohl Avalanche Photodioden, als auch die alternativ in der dynamischen Lichtstreuung verwendbaren Photomultiplier (kleinere Quantenausbeute, höhere Dunkelzählrate)^[130] haben einen Nachteil: Untersucht man Nanopartikel mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bei großen Streuvektoren, so misst man Korrelationen im sub- μs -Bereich. Wird nun in diesem Zeitbereich eine Korrelationsfunktion berechnet, so wird sie durch das Afterpulsing des Detektors verfälscht (Anhang F). Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit mit Hilfe der Pseudo-Cross-Korrelations-Technik gemessen.^[135] Ein 50/50 Strahlteiler teilt das gestreute Licht auf zwei Wege auf. Statt einem Detektor werden zwei Avalanche Photodioden für die Detektion verwendet. Die grundlegende Idee hierbei ist die statistische Unabhängigkeit des Afterpulsings bei den beiden Detektoren. Durch eine Cross-Korrelation wird nun das für jeden Detektor typische Afterpulsing-Signal herausgefiltert. Auf diese Art kann sogar der erste Kanal des Korrelators (3ns) ohne Verfälschung gemessen werden.

6.2.2 Berechnung des Streuwinkels

Da sich die Teilchendispersion in einer Quarzzelle befindet, ist der Streuwinkel Θ nicht äquivalent mit dem Winkel zwischen Streuvolumen und Detektor Θ' . Um Θ zu bestimmen, muss man die Brechung an der Wasser/Luft-Grenzfläche berücksichtigen. Mit Hilfe von Gleichung (2.4) erhält man:

$$\Theta = \arcsin \left(\frac{\sin \Theta' \cdot n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Wasser}}} \right) \approx \arcsin \left(\frac{\sin \Theta'}{1.33} \right). \quad (6.1)$$

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben sind die Wellenvektoren parallel zu einer Grenzfläche beim Übergang zwischen zwei Medien immer konstant. Die Zwischenschicht aus Quarz führt deshalb lediglich zu einer Parallelverschiebung des Strahlengangs und hat auf die Berechnung von Θ keinen Einfluss.

*Das Streuvolumen ist bei diesen Techniken um ca. einen Faktor 1000 kleiner als in der dynamischen Lichtstreuung (Abschnitt 4).

IV Ergebnisse und Diskussion

7 REDLS: Resonance enhanced dynamic light scattering

7.1 Vorteile gegenüber der EWDLS-Technik

Im Rahmen der Dissertation wurde eine neue Technik für die dynamische Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie entwickelt (REDLS: Resonance enhanced dynamic light scattering). Die REDLS-Technik bietet viele Vorteile gegenüber der konventionellen EWDLS-Technik. Ein Beispiel ist das bessere Signal/Rauschverhältnis. Im Folgenden wird das Signal/Rausch-Verhältnis der beiden Methoden verglichen:

Für diesen Vergleich wurden REDLS- und EWDLS-Messungen bei einem Winkel von $\Psi_{SP} = 54.7^\circ$ durchgeführt. Die Korrelationsfunktionen wurden bei einem Streuwinkel $\Theta = 90^\circ$ mit PS-Latex-Partikel-Lösung ($R_h = 20\text{nm}$, $c=0.9\text{g/l}$) und mit einer Laserleistung von $I_0=1\text{mW}$ aufgenommen (Messzeit 5000s). Um die Versuche bei exakt gleichen Bedingungen durchzuführen, wurde nur die Hälfte des Prismas mit einer Ag/Au-Schicht (30nm Ag und 10nm Au) bedampft*. Mit Hilfe des Höhenverstelltisches konnte die Messzelle vertikal verschoben werden. Auf diese Weise konnte in-situ zwischen der EWDLS-Technik und der REDLS-Technik gewechselt werden.

Zur Bestimmung des Resonanzwinkels und der Eindringtiefe des Oberflächenplasmons wurde eine Reflektivitätsmessung in Wasser durchgeführt. Abbildung 7.1 zeigt die reflektierte Intensität in Abhängigkeit des Winkels Ψ für die Ag/Au-Schicht und das Prisma. Die Daten wurden mit Hilfe der Software WINSPALL^[83] ausgewertet, um die Dielektrizitätskonstanten des Prismas[†], des Wassers, der Metalle sowie deren Schichtdicken zu bestimmen.

Die so erhaltenen Dielektrizitätskonstanten und Schichtdicken der Metalle sind allerdings nicht eindeutig, da es mehrere Minima gibt, die den Fitkriterien genügen.^[66] Des Weiteren geht man beim Fit von einem Ag/Au-Schichtsystem aus und vernachlässigt ein Ag/Au-Gemisch, dass sich an der Grenzfläche Silber/Gold bildet.^[66] Das Fitergebnis ist in Tabelle 7.1 dargestellt. Die Dielektrizitätskonstanten stimmen gut mit den Literaturwerten der Metalle^[31,66,136], des Wassers^[81] und des hochbrechenden Glases^[82] überein.

*Die Metallschichten wurden direkt (ohne Objektträger und Indexmatching) auf das Prisma aufgebracht.

†Die Dielektrizitätskonstante des hochbrechenden Glases erhält man durch eine Referenzmessung der Totalreflexionskante des Prismas an Luft (nicht gezeigt).

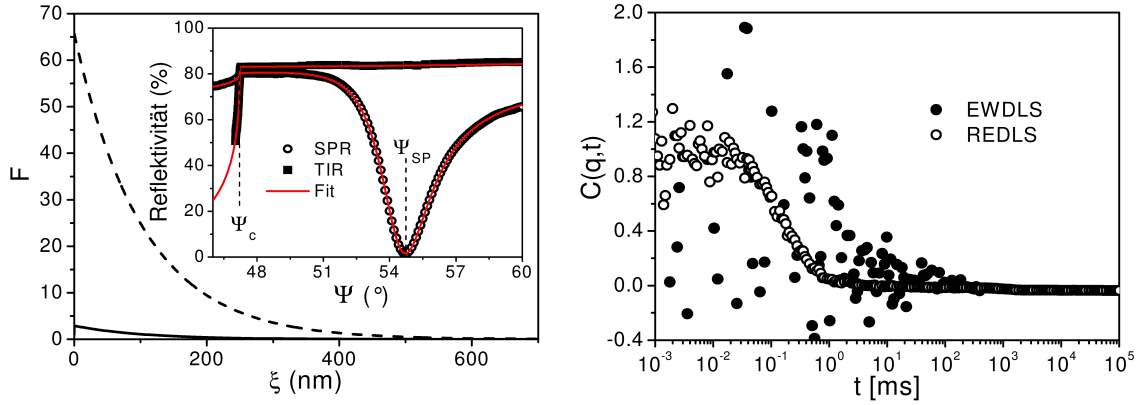


Abbildung 7.1 Links: Intensitätsverstärkung F der evaneszenten Felder der Totalreflexion (Linie) und des Oberflächenplasmons (gestrichelte Linie). Diese wurden mit Hilfe eines Fits (Inset, Linie) aus den Reflektivitätsscans (Inset) ermittelt. **Rechts:** Korrelationsfunktionen von PS-Latex-Partikeln ($R_h = 20\text{nm}$, $c=0.9\text{g/l}$) aufgenommen mit der REDLS- und der WEDLS-Technik unter exakt gleichen Bedingungen ($I_0=1\text{mW}$, $\Theta = 90^\circ$, $q=0.019\text{nm}^{-1}$)

Tabelle 7.1 Dielektrizitätskonstanten und Schichtdicken, ermittelt mit der Software WINSPALL.^[83]

Schicht	Schichtdicke [nm]	ϵ'	ϵ''
Prisma	∞	3.404	0
Silber	30.5	-19.652	0.853
Gold	9.5	-12.734	1.392
Wasser	∞	1.774	0

Mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten und Schichtdicken aus Tabelle 7.1 lassen sich die Eindringtiefen des evaneszenten Feldes der Totalreflexion und des Oberflächenplasmons berechnen. Hierzu werden die elektrischen Felder der zwei evaneszenten Wellen am Resonanzwinkel Ψ_{SP} mit Hilfe der Software AT SOS^[80] simuliert. Die Eindringtiefe ist dann durch den Wert gegeben, bei dem die elektrische Feldkomponente auf $1/e$ abgefallen ist. In diesem Fall erhält man Eindringtiefen von $\xi = 204\text{nm}$ für das Oberflächenplasmon und $\xi = 207\text{nm}$ für das evaneszente Feld der Totalreflexion. Da die Eindringtiefen der beiden evaneszenten Felder (ungefähr) gleich sind, sind auch die Streuvolumina bei der REDLS- und der EWDLS-Messung gleich groß. Damit ist ein direkter Vergleich der beiden Techniken legitim.

Am Winkel Ψ_{SP} wird die gesamte Energie des Laserlichts in ein Oberflächenplasmon umgewandelt (Abbildung 7.1). In Übereinstimmung mit der Theorie (Abschnitt 2.2.6) erhält man für die evaneszente Welle des Oberflächenplasmons eine deutlich höhere Intensitätsverstärkung ($F > 60$) als bei der evaneszenten Welle der Totalreflexion ($F < 4$).

Aus diesem Grund kann unter den oben genannten Bedingungen eine Korrelationsfunktion mit der REDLS-Technik gemessen werden, wohingegen mit der EWDLS-Geometrie das Aufnehmen einer Korrelationsfunktion kaum möglich ist. Ab jetzt wird die auf eins normierte Feld-Autokorrelationsfunktion $g_1(q, t)$ als $C(q, t)$ bezeichnet.

Auf Grund der schwachen Streuung kleiner Partikel ($I_s \sim R_h^6$, Abschnitt 3) können laut Literatur mit der EWDLS-Technik nur PS-Latex Partikel mit $R_h > 27\text{nm}$ vermessen werden.^[17] Mit der REDLS-Technik ist es jedoch möglich eine Korrelationsfunktion mit PS-Latex-Partikel $R_h = 11\text{nm}$ zu erhalten (Abschnitt 8.1). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit einem im Jahr 2003 veröffentlichten Experiment.^[137] Bei diesem Experiment wurde die Lichtstreuung eines Latex-Partikels ($R=100\text{nm}$) in einem Oberflächenplasmonenfeld mit der Lichtstreuung desselben Partikels verglichen, wenn dieser in ein durch die Totalreflexion erzeugtes evaneszentes Feld gebracht wurde. Im Oberflächenplasmonenfeld wurde eine deutliche Erhöhung der gestreuten Lichtintensität beobachtet.

Die gute Statistik im REDLS-Experiment hat ihren Ursprung nicht nur in der höheren Feldverstärkung des Oberflächenplasmonenfeldes, sondern auch in dem heterodynen Detektionsmodus. Letzterer wird durch die Oberflächenplasmonenstrahlung hervorgerufen. Bei der REDLS-Technik besteht das Licht, das vom Detektor registriert wird aus zwei Beiträgen: dem quasi-elastisch gestreuten Licht, das von der Wechselwirkung der Probe mit dem evaneszenten Feld des Oberflächenplasmons herrührt und dem Licht, das seinen Ursprung in der Oberflächenplasmonenstrahlung hat. Die Amplitude des elektromagnetischen Feldes der Oberflächenplasmonenstrahlung ist sehr viel größer als die Amplitude des elektromagnetischen Feldes des quasi-elastisch gestreuten Lichts. Da die Oberflächenplasmonenstrahlung elastisches Streulicht liefert, welches statistisch unabhängig vom quasi-elastischen Streulicht ist, sind alle Forderungen für den heterodynen Detektionsmodus erfüllt.^[20] Bei der heterodynen dynamischen Lichtstreuung erhält man gegenüber anderen Detektionsmodi ein erhöhtes Signal/Rausch-Verhältnis (Abschnitt 3). Durch die Feldverstärkung des evaneszenten Feldes und den heterodynen Detektionsmodus ist es daher möglich auch kleine Partikelgrößen ($R_h < 30\text{nm}$) mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis zu messen. Die REDLS-Technik ermöglicht es damit in Partikelgrößenbereiche vorzudringen, die bislang nicht zugänglich waren (z.B. bio-relevante Systeme). Gerade bei Messungen mit kleinen Partikelradien kam es zu unerwarteten Resultaten (Abschnitt 8). Durch das gute Signal/Rausch-Verhältnis ist es zusätzlich möglich Informationen über das Rotationsverhalten von anisotropen Teilchen zu erhalten (Abschnitt 9).

Hinzu kommt ein weiter Vorteil: Sowohl das schwache Signal des quasi-elastisch gestreuten Lichts als auch das leicht zu detektierende Licht der Oberflächenplasmonenstrahlung kommen aus derselben Richtung. Dies vereinfacht die Justage, da man den Detektor lediglich in Richtung der Oberflächenplasmonenstrahlung justieren muss. Ein Bild der Oberflächenplasmonenstrahlung ist im Anhang G zu finden.

Die REDLS-Technik hat jedoch nicht nur Vorzüge durch das erhöhte Signal-Rausch-Verhältnis und die vereinfachte Justage. Zusätzlich ist es mit der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie möglich Informationen über Veränderungen an dem Metallfilm zu erhalten: Bei dieser und auch den folgenden Messungen waren die Reflektivitätsscans

des Oberflächenplasmons vor und nach den Lichtstreu-Messungen nahezu identisch. Aus diesem Grund ist die aufgedampfte Metallschicht im Rahmen der Messzeit stabil und zusätzlich kann eine Adsorption von PS-Latex-Partikeln an der Metallschicht ausgeschlossen werden.

7.2 Prüfung der Technik

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist es mit der REDLS-Technik möglich auch von kleinen Partikeln ($R_h < 30\text{nm}$) Korrelationsfunktionen in guter Qualität aufzunehmen. Die Fragen, die nun beantwortet werden müssen lauten:

- Stammt die gemessene Korrelationsfunktion von der Diffusion der Partikel nahe einer Goldgrenzfläche?
- Wie groß ist der Einfluss störender Quellen, wie zum Beispiel Wärmeeffekte, Rückreflexionen etc.?

Um diese Fragen zu beantworten und damit die Funktionsweise und Gültigkeit der REDLS-Technik zu demonstrieren, wurden mehrere Tests durchgeführt.

7.2.1 Basislinie

Die erste REDLS-Messung wurde in purem Wasser durchgeführt. In diesem Fall waren keine Partikel in der Zelle und damit im Streuvolumen. Man sollte deshalb keine Korrelation messen. Dies ist jedoch nicht trivial, vor allem bei der sehr empfindlichen heterodyn Detektionsmethode. Externe Quellen können zu Korrelationen führen. Diese Korrelationen haben zum Beispiel ihren Ursprung in Vibrationen, ausgelöst von Personen, die sich im Raum bewegen. Weitere Beispiele sind gegeben durch ein mögliches korreliertes Laserrauschen oder auch den Fabry-Perot Effekt bei der Single-Mode Faser.^[27] Um den Beitrag dieser Korrelationen zu minimieren, wurde in der vorliegenden Arbeit ein aktives Vibrationsisolationssystem verwendet und der "Static and Dynamic Enhancer" eingebaut. Nachdem alle zusätzlichen Korrelationen beseitigt oder auf ein Minimum unterdrückt worden waren, zeigte eine REDLS-Messung in purem Wasser (höchstens) eine Korrelation mit einem Kontrast $g_1(q, 0) < 5 \cdot 10^{-6}$. REDLS- und WEDLS-Messungen mit Partikeln zeigten in dieser Arbeit immer einen Kontrast $g_1(q, 0) \gg 10^{-5}$. Daher konnte der verbleibende Beitrag der oben erwähnten störenden Effekte vernachlässigt werden.^[27,84]

7.2.2 Konzentrationsabhängigkeit

Für den nächsten Test wurden Korrelationsfunktionen für verschiedene Partikelkonzentrationen von $R_h = 31\text{nm}$ -Partikeln gemessen (Abbildung 7.2). Wie bereits in Abschnitt 3 erwähnt, sagt die Theorie der dynamischen Lichtstreuung eine Proportionalität zwischen der Streuintensität I_s und der Konzentration c der Partikellösung voraus. Die Streuintensität bei der heterodyn Lichtstreuung wird repräsentiert durch das Produkt aus totaler Streuintensität I_s^{tot} und Kontrast $G(q,0)$ der Korrelationsfunktion. I_s^{tot} ist

gegeben durch das Produkt aus quasi-elastischer und elastischer (hier: Oberflächenplasmonenstrahlung) Streuintensität. Die totale Streuintensität kann anhand der Zählrate des DLS-Detektor-Systems (gemittelt über die Messzeit) abgelesen werden.

$$I_s = I_s^{tot} \cdot g_1(q, 0) \sim c \quad (7.1)$$

Trägt man das Produkt aus Kontrast der Korrelationsfunktion $g_1(q, 0)$ und totaler Streuintensität I_s^{tot} gegen die Partikelkonzentration c auf, so ist das lineare Verhalten aus Gleichung 7.1 deutlich zu erkennen (Abbildung 7.2).

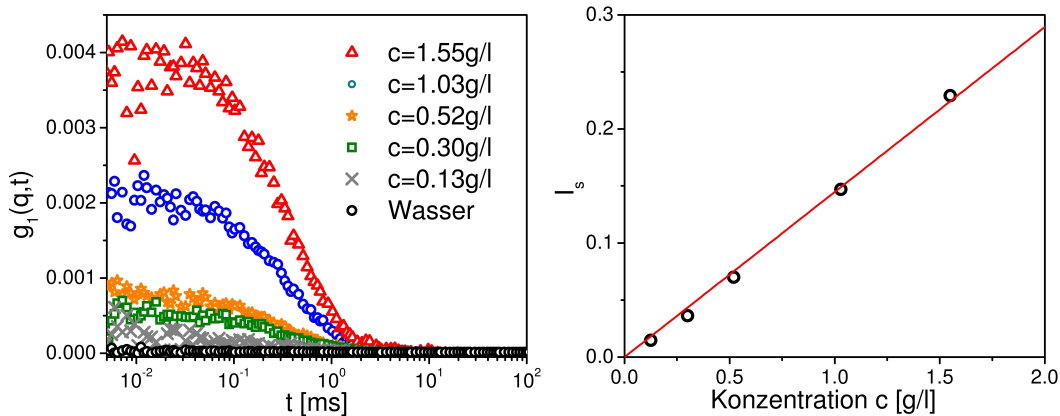


Abbildung 7.2 Links: Korrelationsfunktionen von in Wasser suspendierten PS-Latex-Partikeln mit $R_h=31$ nm bei verschiedenen Konzentrationen. In purem Wasser misst man eine Basislinie. **Rechts:** Produkt aus Kontrast der Korrelationsfunktion $G(q, 0)$ und totaler Streuintensität I_s^{tot} aufgetragen gegen die Partikelkonzentration c . Die rote Linie zeigt einen linearen Fit durch den Ursprung.

7.2.3 Untersuchung von Wärme-Effekten

Für biologische Anwendungen werden allgemein kleine Laserleistungen bevorzugt* aufgrund von möglichen Schädigungen, z.B. durch Fotodegradation der Proteine.^[138] Bisher wurden nur REDLS-Messungen mit Laserintensitäten $I_0=1$ mW gezeigt. Durch die Wechselwirkung des Oberflächenplasmons mit dem Metall wird (fast) die gesamte Energie des Oberflächenplasmons in Wärme umgewandelt.^[45,46] Diese Wärme wird unter anderem durch die große Metalloberfläche und das Prisma abgeleitet, so dass sich sehr schnell ein Gleichgewicht einstellt. Ist der Wärme-Effekt so groß, dass er die Messergebnisse beeinflusst?

Um diese Frage zu beantworten, wurden Korrelationsfunktionen von in Wasser suspendierten PS-Latex-Partikeln ($R_h=20$ nm) für verschiedene Laserintensitäten I_0 aufgenommen.

*Verwendete man zum Beispiel Laserintensitäten von $I_0=10$ mW für die Anregung eines Oberflächenplasmons, so hat man direkt an der Metall-Grenzfläche eine höhere Photonendichte, da der Verstärkungsfaktor des evaneszenten Feldes noch berücksichtigt werden muss.

men ($q = 0.023\text{nm}^{-1}$). Die Form der Korrelationsfunktion ist sensitiv gegenüber Konvektionen^[139-141] im Streuvolumen oder gegenüber einem zusätzlichen Fluss der zum Beispiel durch die Elektroosmose (Abschnitt 4.5.2) hervorgerufen werden kann: Bei der dynamischen Lichtstreuung führt eine gerichtete Bewegung der Teilchen mit der Geschwindigkeit \vec{v} zu einer Veränderung der Korrelationsfunktion^[140]

$$C(q, t) = \exp \{i\vec{q} \cdot \vec{v}t\} \cdot \exp \{-Dq^2t\} . \quad (7.2)$$

Hierbei wurde - die für die Konvektion - plausible Annahme gemacht, dass die Konvektion symmetrisch in Bezug auf den einfallenden Laserstrahl ist $|\vec{v}| = |\vec{v}|$.^{*} Da die Erwärmung lokal stattfindet, haben die Partikel Geschwindigkeiten zwischen $-\vec{v}$ bis \vec{v} . Zusätzlich ändert sich aufgrund einer möglichen lokalen Erwärmung auch der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient.

Um nun einen Ausdruck für die oszillierende Korrelationsfunktion zu erhalten, müsste man Gleichung 7.2 über die Temperatur und die Geschwindigkeit integrieren, was sich als schwierig herausstellt, da sowohl Geschwindigkeits- als auch Wärmeprofil nicht bekannt sind. Vernachlässigt man Temperatureffekte und konzentriert sich lediglich auf die gerichtete Bewegung der Teilchen mit der Geschwindigkeit $|\vec{v}|$ und $|\vec{v}|$ erhält man die Näherung:^[140]

$$C(q, t) = 2 \cos (\vec{q} \cdot \vec{v}t) \cdot \exp \{-Dq^2t\} \quad (7.3)$$

Die Konvektion führt zu einer Oszillation in der Korrelationsfunktion. Da bei der dynamischen Lichtstreuung die Form der Korrelationsfunktion aussagekräftig über lokale Wärmeentwicklungen ist, gilt dies auch bei der REDLS-Technik. Die Konvektion sollte in diesem Fall nahe der Gold-Grenzfläche, durch die Adsorption des Metalls während der Anregung des Oberflächenplasmons induziert werden. Dadurch sollte sich die freie Diffusion z.B. von PS-Latex-Partikeln mit hydrodynamischen Radien $R_h=20\text{nm}$, die in Wasser suspensiert sind, ändern. Um mögliche Effekte, hervorgerufen durch eine Wärmeentwicklung, zu untersuchen und auszuschließen, wurden Korrelationsfunktionen bei verschiedenen Laserintensitäten zwischen $I_0 = 1\text{mW}$ und $I_0 = 10\text{mW}$ gemessen (PS-Latex-Partikel mit $R_h=20\text{nm}$, $q = 0.023\text{nm}^{-1}$). Beispielhaft sind drei Korrelationsfunktionen in Abbildung 7.3 gezeigt. Alle so erhaltenen Korrelationsfunktionen wurden mit einer gestreckten Exponentialfunktion (Gleichung 3.11) ausgewertet, um die charakteristischen Zerfallsraten Γ_s und β -Parameter zu bestimmen. Tabelle 7.2 zeigt die Fitergebnisse. Konvektionen, die aufgrund der Wärmeentwicklung oder der Elektroosmose entstehen sind vernachlässigbar klein, da für alle Laserleistungen sowohl die Form als auch die Zerfallsrate der Korrelationsfunktionen innerhalb des Fehlerbereichs identisch sind. Der niedrige Einfluss der Wärmeentwicklung ist in Übereinstimmung mit Simulationsrechnungen, bei denen eine lokale Aufheizung durch das Oberflächenplasmon im Kelvin-Bereich ($\Delta T < 2K$) festgestellt wurde.^[85]

^{*}Der in der Korrelationsfunktion zusätzlich auftretende Term enthält das Skalarprodukt $\vec{q} \cdot \vec{v}$. Damit ist eine gerichtete Bewegung der Teilchen nicht zu erkennen, wenn \vec{v} senkrecht zu \vec{q} steht.

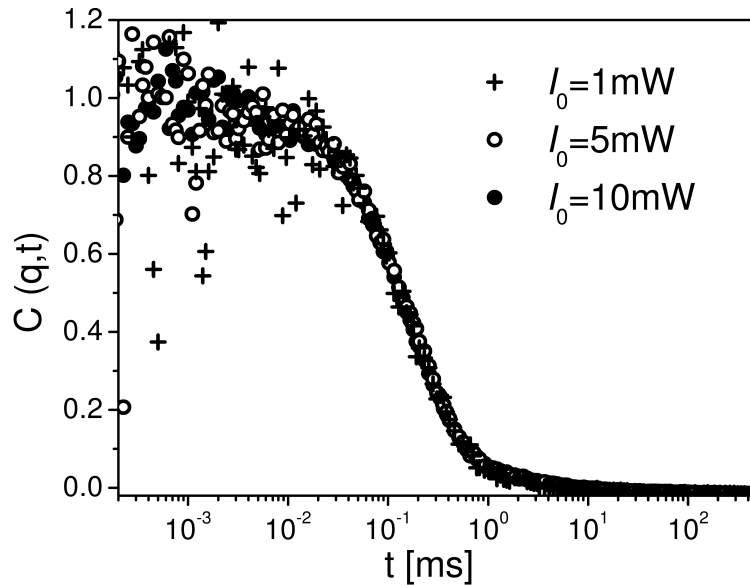


Abbildung 7.3 Korrelationsfunktionen von in Wasser suspendierten PS-Latex-Partikeln ($R_h=20\text{nm}$), aufgenommen bei $q=0.023\text{nm}^{-1}$ für verschiedene Laserintensitäten I_0

Tabelle 7.2 Zerfallsrate und β -Parameter der Korrelationsfunktionen ermittelt aus dem Fit mit einer gestreckten Exponentialfunktion für verschiedene Laserintensitäten.

Laserintensität I_0 [mW]	Zerfallsrate Γ_s [1/s] ($\pm 5\%$)	β ($\pm 6\%$)
1	4500	0.89
3	4600	0.87
5	4600	0.81
10	4700	0.85

7.2.4 Einfluss von Reflexionen und der Oberflächenplasmonenstrahlung auf die Korrelationsfunktionen

Bei Lichtstremessungen in evaneszenter Geometrie können zusätzliche parasitäre Lichtquellen* im Probenvolumen die Korrelationsfunktionen verzerren. Dies gilt für alle heterodyn oder mixed homodyne-heterodyn Experimente bei denen das elastisch ge-

*Zusätzliche Lichtquellen sind zum Beispiel Vorwärtsstreuung bei der EWDLS- und der WEDLS-Technik, Oberflächenplasmonenstrahlung bei der REDLS-Technik oder auch Reflexionen (z.B. am Prisma).

streute Licht ebenfalls durch das Probenvolumen geht.*

In diesem Abschnitt wird der Einfluss dieser zusätzlichen Lichtquellen auf die Korrelationsfunktionen für den Fall der REDLS-Technik beschrieben. Zudem wird gezeigt, wie der Einfluss dieser Quellen auf ein Minimum reduziert werden kann. Bei der REDLS-Technik handelt es sich bei der zusätzlichen Lichtquelle hauptsächlich um die Oberflächenplasmonenstrahlung.

Die charakteristische Form der Korrelationsfunktion, hervorgerufen durch die Oberflächenplasmonenstrahlung kann simuliert werden. Hierfür wurde das Signal der Oberflächenplasmonenstrahlung winkelabhängig (Variation von Θ) mit Hilfe der Photodiode und des Lock-in-Verstärkers an Luft gemessen (Inset Abbildung 7.4). Das Resultat ist gut vergleichbar mit Messungen aus der Literatur (Abschnitt 2.2.5).^[70,142] Verwendet man sehr kleine, homogene Aufdampfraten bei der Probenvorbereitung und Objektträger mit geringer Oberflächenrauigkeit, so verringert sich die Oberflächenplasmonenstrahlung (Inset Abbildung 7.4).

Abbildung 7.4 zeigt die Simulation einer Korrelationsfunktion für den Fall einer stark verdünnten monodispersen $R_h=31\text{nm}$ PS-Latex-Partikellösung, die nur durch die Oberflächenplasmonenstrahlung beleuchtet wird. Die simulierte Korrelationsfunktion $C_{Sim}(q, t)$ wurde mit der gemessenen Intensität der Oberflächenplasmonenstrahlung an jedem Winkel Θ gewichtet. $C_{Sim}(q, t)$ weist auf Grund des stark asymmetrischen Oberflächenplasmonen-Strahlungsmusters eine nicht exponentielle Form auf.

Zusätzlich besitzt $C_{Sim}(q, t)$ viel längere apparente Zerfallszeiten als eine mit der REDLS-Technik gemessene Korrelationsfunktion $C(q, t)$ ($q = 0.023\text{nm}^{-1}$, $R_h = 31\text{nm}$, $c = 0.6\text{g/l}$). Für spätere Vergleichszwecke und um die simulierte Korrelationsfunktion überhaupt erkennbar zu machen, wurde ihr Kontrast willkürlich auf $C_{Sim}(q, 0) = 0.2$ herauf gesetzt. Die Stärke des Beitrags, verursacht durch die Oberflächenplasmonenstrahlung, hängt von der Höhe der Zelle H_z ab. Abbildung 7.5 links zeigt Messungen mit zwei Durchflusszellen unterschiedlicher Höhe. Die mit der Standard-REDLS-Zelle ($H_z=100\mu\text{m}$, $V_z \approx 20\mu\text{l}$) gemessene Korrelationsfunktion kann sehr gut mit Hilfe einer Exponentialfunktion gefittet werden (rote Linie und Residuenplot in Abbildung 7.5 links). Verwendet man ein wesentlich größere Höhe der Zelle ($H_z=1000\mu\text{m}$, $V_z \approx 2\text{ml}$), so ist die gemessene Korrelationsfunktion bei langen Zerfallszeiten verzerrt. Die Verzerrung ist der simulierten Korrelation $C_{Sim}(q, t)$ in Abbildung 7.4 ähnlich und hat demnach ihren Ursprung in der Oberflächenplasmonenstrahlung: Die Oberflächenplasmonenstrahlung wechselwirkt mit den Partikeln in der Probe. Dies führt zu dem zusätzlichen Signal. Durch eine geringe Höhe der Zelle (kleine Zellvolumina) kann dieses Signal reduziert werden, da in diesem Fall die Oberflächenplasmonenstrahlung nur mit einer kleinen Anzahl von Partikeln in Wechselwirkung treten kann. Messungen mit Zellen, die eine noch geringere Höhe von $H_z=10\mu\text{m}$ ($V_z \approx 2\mu\text{l}$) besitzen (Typ-Nr.136.045-QS, Version 1, Hellma GmbH), zeigten vergleichbar gute Resultate in der Unterdrückung der Zusatzkorrelation. Allerdings ist die Handhabung dieser Zellen durch ihre Größe und die mechanische Stabilität er-

*Bei der dynamischen Lichtstreuung kann zum Beispiel der heterodyne Detektionsmodus durch eine Metallnadel im Streuvolumen erzeugt werden. Das von der Metallnadel elastisch gestreute Licht kann mit der zu untersuchenden Probe wechselwirken. Dies führt ebenfalls zu quasi-elastisch gestreutem Licht und damit zu einem zusätzlichen Beitrag in der Korrelationsfunktion.

schwert. Aus diesem Grund scheint die Standard-REDLS-Zelle ($H_z=100\mu\text{m}$, $V_z \approx 20\mu\text{l}$) der optimale Kompromiss zu sein, wenn es darum geht, eine langlebige stabile Zelle zu verwenden, durch die die Zusatzkorrelation ausreichend reduziert wird. Der Einfluss der Oberflächenplasmonenstrahlung kann demnach unter den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Gegebenheiten vernachlässigt werden.

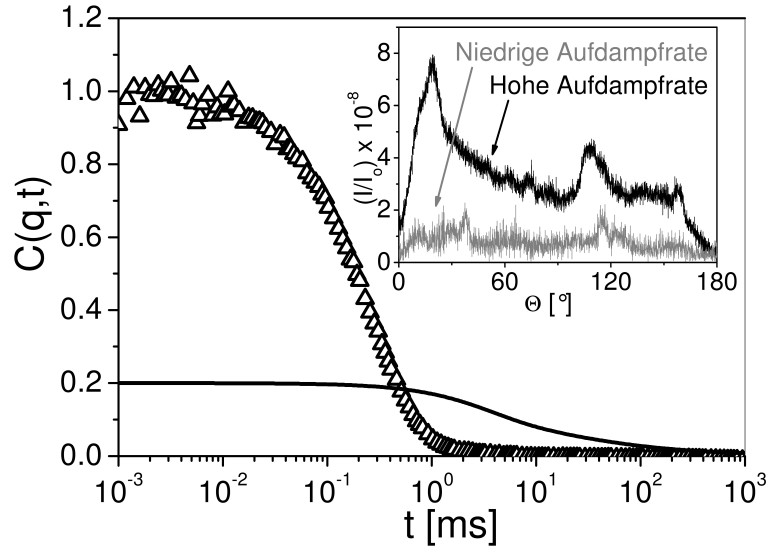


Abbildung 7.4 Die Symbole repräsentieren eine Korrelationsfunktion von PS-Latex Partikeln suspensiert in Wasser ($q=0.023\text{nm}^{-1}$, $R_h=31\text{nm}$, $c=0.6\text{g/l}$). Die Linie steht für eine simulierte Korrelationsfunktion $C_{sim}(q,t)$ unter gleichen Bedingungen, wobei die gemessene Oberflächenplasmonenstrahlung (Inset, hohe Aufdampfrate) als erzeugendes Feld verwendet wurde. $C_{sim}(q,t)$ wurde auf einen Kontrast von 0.2 normiert. Das Inset zeigt die Oberflächenplasmonenstrahlung an Luft zweier Proben (Ag/Au-Filme), die mit konstanter, niedriger Aufdampfrate (0.1 nm/s) bzw. hoher Aufdampfrate (>0.2 nm/s) bedampft wurden.

Jedoch garantiert die Standard-REDLS-Zelle nicht zwangsweise das Fehlen des zusätzlichen Beitrags aus der Oberflächenplasmonenstrahlung. Die Qualität der Metallschicht ist ebenfalls entscheidend, wenn es darum geht, den Beitrag der Oberflächenplasmonenstrahlung zu minimieren. Dies ist in Abbildung 7.5 rechts am Beispiel zweier Ag/Au-Filme gezeigt, die mit unterschiedlichen Aufdampfraten hergestellt worden sind. Durch die Aufdampfrate kann die Stärke der Oberflächenplasmonenstrahlung reguliert werden (Inset in Abbildung 7.5). Verwendet man einen Film, der mit sehr hohen Aufdampfraten ($\gg 0.2$ nm/s) präpariert worden ist, so ist der Beitrag der Oberflächenplasmonenstrahlung höher (in diesem Fall um weit mehr als einen Faktor 20) als bei einem Film, der mit einer Aufdampfrate von 0.1 nm/s präpariert worden ist. Misst man eine Korrelationsfunktion unter Verwendung eines Films mit hoher Oberflächenplasmonenstrahlung, so weicht die Korrelationsfunktion sehr stark von einer exponentiellen Funktion ab. Man erhält einen zusätzlichen Beitrag in der Korrelationsfunktion bei langen Zerfallszeiten.

Dieser verzerrt $C(q,t)$ in Analogie zum letzten REDLS-Test, bei dem eine große Messzelle verwendet wurde. Unter Verwendung eines Ag/Au-Films, der mit konstanter, kleiner Aufdampftrate 0.1nm/s hergestellt worden ist, sind nur kleine Abweichungen bei $C(q,t)$ von einer Exponentialfunktion erkennbar (Residuenplot in Abbildung 7.5 rechts).

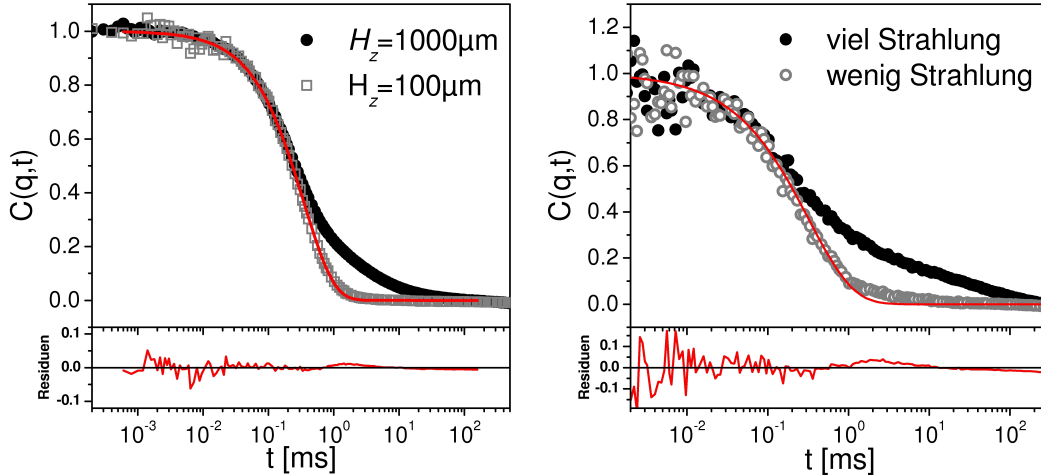


Abbildung 7.5 Links: Normalisierte Korrelationsfunktionen von PS-Latex Partikeln suspensiert in Wasser ($q=0.023\text{nm}^{-1}$, $R_h=31\text{nm}$, $c=0.6\text{g/l}$) gemessen mit zwei Zellen unterschiedlicher Höhe H_z . **Rechts:** Normalisierte Korrelationsfunktionen von PS-Latex Partikeln suspensiert in Wasser ($q=0.023\text{nm}^{-1}$, $R_h=20\text{nm}$, $c=0.9\text{g/l}$) gemessen mit zwei verschiedenen Ag/Au-Filmen. Die Ag/Au-Filme wurden mit konstanter, niedriger Aufdampftrate (0.1 nm/s) bzw. sehr hoher Aufdampftrate ($\gg 0.2$ nm/s) bedampft und wiesen damit wenig bzw. viel (Faktor >20) Oberflächenplasmonenstrahlung auf.

Für den nächsten Test wurde das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons mit Hilfe eines transparenten Films fast vollständig verdeckt. Hierzu wurde der bedampfte Objektträger mit einem ca. 1000nm dicken Cytop-Film (Cytop, CTL-809M, ASAHI Inc., Japan, Brechungsindex $n_{\text{Cytop}} = 1.3395 \approx n_{\text{Wasser}}$) beschichtet.* Die Dicke der Cytop-Schicht war viel größer als die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes des Oberflächenplasmons. Des Weiteren ist der Brechungsindex der Cytop-Schicht mit $n = 1.34$ ungefähr so groß wie der Brechungsindex von Wasser. Das elektromagnetische Feld des Oberflächenplasmons spürt demnach nur ein Medium mit konstantem Brechungsindex. Da es keine dynamischen Fluktuationen innerhalb des Cytop-Films gab, führte diese Zusatzschicht lediglich zu einem Beitrag im elastischen Streulicht. Abbildung 7.6 zeigt eine normalisierte Korrelationsfunktion einer PS-Latex Partikellösung ($R_h = 31\text{nm}$),

*Beschichtung durch Spin-Coating: Erst 500 rpm für 30 s, dann 1100 rpm für 120s. Danach wird der Film für eine Stunde im Ofen bei 170°C ausgeheizt. Alternativ zu Cytop kann auch Teflon^{IM} AF (Teflon AF 16001, E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA, $n = 1.31$) als Deckmedium verwendet werden.^[143,144]

die mit und ohne Cytop-Film aufgenommen wurde. In diesem Experiment wurde durch die Anwesenheit des Cytop-Films die Amplitude des elektromagnetischen Feldes an der Cytop/Wasser-Grenzfläche um einen Faktor 15000 reduziert (im Vergleich zu der Amplitude an der Metall/Wasser-Grenzfläche). In Anwesenheit des Cytop-Films ist die Zerfallszeit der Feld-Autokorrelationsfunktion $g_1(q, t)$ um eine Größenordnung langsamer. In diesem Fall kann die Korrelation ihren Ursprung nur durch die Wechselwirkung der Partikel mit der Oberflächenplasmonenstrahlung, zusätzlichen Reflexionen und/oder dem statisch gestreuten Licht, hervorgerufen durch Inhomogenitäten innerhalb des Cytop-Films, haben.

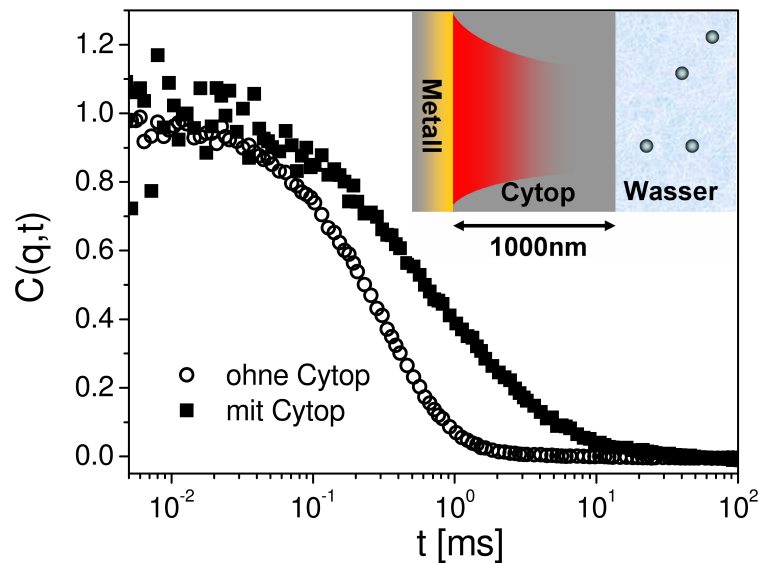


Abbildung 7.6 Normierte Feld-Autokorrelationsfunktionen für eine PS-Latex-Partikellösung ($c=0.66\text{g/l}$, $R_h=31\text{nm}$, $q=0.023\text{nm}^{-1}$) mit und ohne 1000nm Cytop-Film.

7.3 Auflösungsvermögen

Bisher wurden mit der REDLS-Technik Korrelationsfunktionen von PS-Latex-Partikeln mit $R_h=20\text{nm}$ und $R_h=31\text{nm}$ gezeigt. Ist es möglich diese Korrelationsfunktionen voneinander zu unterscheiden? Zur Beantwortung dieser Frage wurden Korrelationsfunktionen von den beiden Partikelgrößen bei $q = 0.022\text{nm}^{-1}$ gemessen, ihr Kontrast auf eins normiert und mit Hilfe einer gestreckten Exponentialfunktion, Gleichung (3.11) gefittet. Abbildung 7.7 zeigt, dass es möglich ist die beiden Partikelgrößen voneinander zu unterscheiden. Die Residuen der Fits zeigen zudem, dass diese beiden Korrelationsfunktionen sehr gut durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit $0.9 < \beta \leq 1$ repräsentiert werden können.

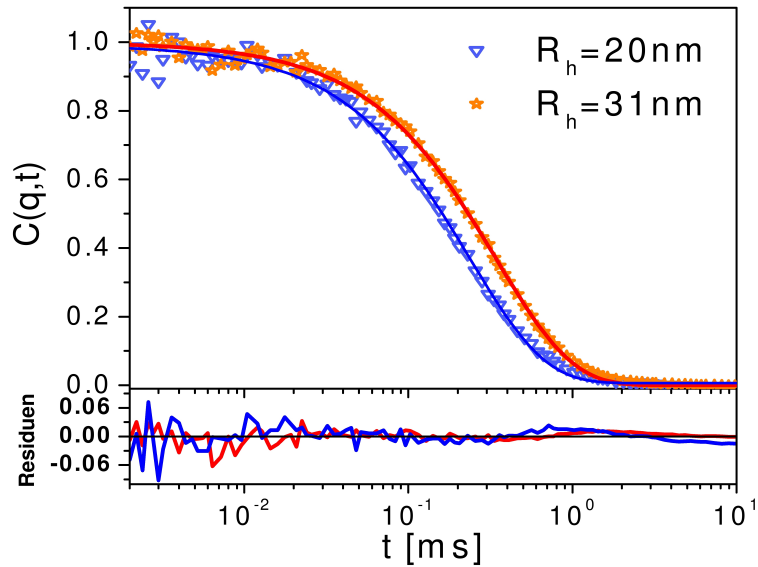


Abbildung 7.7 Mit der REDLS-Technik gemessene Korrelationsfunktionen mit $R_h=20\text{nm}$ ($c=0.9\text{g/l}$) und $R_h=31\text{nm}$ ($c=0.6\text{g/l}$) Partikelsuspensionen bei $q=0.022\text{nm}^{-1}$.

8 Diffusion von sphärischen Partikeln nahe einer Goldgrenzfläche

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die mit der REDLS-Technik gemessenen Korrelationsfunktionen von kleinen PS-Latex-Partikeln ($R_h=20\text{nm}$ und $R_h=31\text{nm}$ bei $q = 0.022\text{nm}^{-1}$) durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit $0.9 < \beta \leq 1$ repräsentiert werden können. Damit ist die Form dieser Korrelationsfunktionen vergleichbar mit der Form der Korrelationsfunktionen, die man in freier Lösung mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuungen misst ($\beta \approx 1$), siehe Abschnitt 5.1.

- Gibt es einen Unterschied zwischen der Messung in freier Lösung und der Messung direkt an der Grenzfläche, oder ist nur die Form der Korrelationsfunktionen ähnlich?

Außerdem hängen hydrodynamische Wechselwirkungen von der Größe der Partikel ab (Abschnitt 1). Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen wurden Messung mit PS-Latex-Partikeln mit $R_h=11\text{nm}$ bis hin zu $R_h=204\text{nm}$ durchgeführt:

- Hängen hydrodynamischen Wechselwirkungen von der Partikelgröße ab?
- Lässt sich der Einfluss der Metalloberfläche auf die Diffusion durch die hydrodynamische Theorie mit evaneszenter Beleuchtung beschreiben (Abschnitt 4.5)?

Die Beantwortung der drei Fragen ist Gegenstand dieses Abschnitts.

8.1 Messung bei einem Streuwinkel von 90°

Im Folgenden beschränken wir uns auf einen festen Streuwinkel $\Theta = 90^\circ$, das heißt einen festen Streuvektor $q = 0.019\text{nm}^{-1}$. Abbildung 8.1 zeigt einen Vergleich der Feld-Autokorrelationsfunktionen von PS-Latex-Partikel mit $R_h=31\text{nm}$, gemessen in freier Lösung mit der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und nahe einer Metallgrenzfläche mit Hilfe der REDLS-Technik. Für diesen Vergleich wurde die mit der dynamischen Lichtstreuung gemessene Intensitäts-Autokorrelationsfunktion mit Hilfe der Siegert-Relation (Gleichung 3.5) in die zugehörige Feld-Autokorrelationsfunktion konvertiert. Für die Messung in freier Lösung wurde dieselbe Wellenlänge wie bei der Messung mit der REDLS-Technik gewählt, $\lambda = 632.8\text{nm}$.

Die beiden Feld-Autokorrelationsfunktionen der $R_h=31\text{nm}$ -Partikel sind sowohl in ihrer Form als auch in ihrer Zerfallszeit sehr ähnlich. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu vielen EWDLs-Messungen, bei denen immer von einem großen Unterschied zwischen den Messungen in freier Lösung und an der Grenzfläche berichtet wurde.^[15,16,33,89] Allerdings wurden bei diesen Versuchen auf Grund des schlechten Auflösungsvermögens bei der EWDLs-Technik Partikel mit $R_h > 30\text{nm}$ verwendet. Warum es bei Verwendung kleiner Partikelradien bei der REDLS-Technik zu kaum merklichen Unterschieden zwischen der Messung in Lösung und an der Grenzfläche kommt, ist noch ungeklärt.

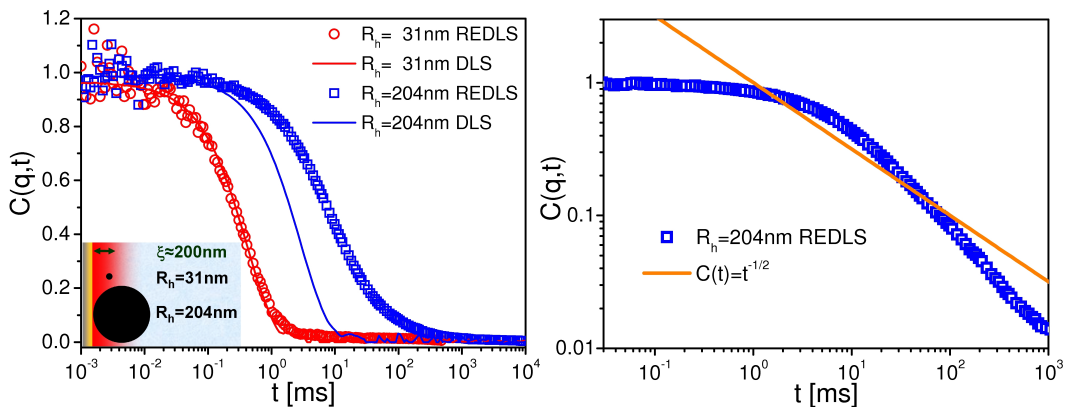


Abbildung 8.1 Links: Normierte Feld-Autokorrelationsfunktionen für PS-Latex-Partikellösungen mit $R_h=31\text{nm}$ und $R_h=204\text{nm}$, gemessen mit der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und der REDLS-Technik bei $q=0.019\text{nm}^{-1}$. Das Inset zeigt die Größenverhältnisse der Partikel in Relation zur Eindringtiefe ξ der evaneszenten Welle. **Rechts:** Vergleich mit einer $t^{-1/2}$ -Funktion. Um den Unterschied hervorzuheben wurde die Skalierung geändert.

Da bei den $R_h=31\text{nm}$ Partikeln kein Unterschied zwischen der Messung in freier Lösung und nahe der Grenzfläche festzustellen war wurden als nächstes Messung mit größeren Partikeln durchgeführt. Verwendet man zum Beispiel PS-Latex-Partikel mit $R_h = 204\text{nm}$, so erkennt man einen großen Unterschied zwischen der Messung in freier

Lösung (DLS) und in der Nähe der Metall-Grenzfläche (REDLS). Die Korrelationsfunktion, die mit der REDLS-Technik gemessen wurde, lässt sich nicht durch eine einfache Exponentialfunktion fitten. Zusätzlich nimmt die Zerfallsrate stark ab. Die Abweichungen zwischen der Messung in freier Lösung und an der Grenzfläche (mit evaneszenter Beleuchtung) können mehrere Gründe haben:

- Die Anwesenheit der Grenzfläche führt zu einer Symmetriebrechung ("Mirror-Effekt"). Die Partikel können an der Grenzfläche reflektiert werden, was laut Literatur eine Veränderung der Korrelationsfunktion zur Folge hat.^[15]
- Die hydrodynamische Theorie sagt eine (von der Partikelgröße abhängige) verlangsamte und anisotrope Diffusion in der Nähe einer Grenzfläche voraus.^[24] Da der Diffusionskoeffizient parallel zur Grenzfläche größer ist als der Diffusionskoeffizient senkrecht zur Grenzfläche erwartet man zwei Zerfallsraten bei der Korrelationsfunktion.^[145] Die größere Zerfallsrate steht laut Literatur^[145] in Zusammenhang mit der Zeit, die ein Partikel braucht, um die Strecke q_{\parallel}^{-1} in einer zur Grenzfläche parallelen Ebene zu diffundieren. Die kleinere Zerfallsrate steht dagegen in Zusammenhang mit der Eindringtiefe der evaneszenten Welle ξ und q_{\perp}^{-1} und damit mit der Bewegung senkrecht zur Grenzfläche.
- Der hydrodynamische Radius kann bei großen Partikeln nicht mehr gegenüber der Eindringtiefe der evaneszenten Welle vernachlässigt werden. In dem oben genannten Beispiel beleuchtet die evaneszente Welle mit $\xi \approx 200\text{nm}$ nur Teile der $R_h = 204\text{nm}$ Partikel. Dies kann vielleicht zu Veränderungen zwischen der Messung in Lösung und an der Grenzfläche führen.
- Des Weiteren wird auf Grund des exponentiellen Abfalls der evaneszenten Welle ein $t^{-1/2}$ -Langzeitverhalten für die Korrelationsfunktionen vorausgesagt.^[15] Dieser Effekt ist bei den REDLS-Messungen nicht zu finden. Abbildung 8.1 zeigt, dass das Langzeitverhalten der $R_h = 204\text{nm}$ Korrelationsfunktion, die mit REDLS gemessen wurde, nicht mit der Form einer $t^{-1/2}$ -Funktion übereinstimmt.

Im Gegensatz zu den großen $R_h = 204\text{nm}$ Partikeln ist bei den kleinen $R_h = 31\text{nm}$ Partikeln kaum ein Unterschied zwischen der Messung in freier Lösung und an der Grenzfläche festzustellen. Um nun die Partikelgröße zu bestimmen, bei der ein Unterschied sichtbar wird, wurden Korrelationsfunktionen für verschiedene Partikelgrößen gemessen. Abbildung 8.2 zeigt die normalisierte Zerfallsrate $\langle \Gamma_c \rangle / \Gamma$ in Abhängigkeit von der normalisierten Eindringtiefe der evaneszenten Welle ξ / R_h . Hierbei ist $\langle \Gamma_c \rangle$ die Zerfallsrate der REDLS-Korrelationsfunktionen, die man mit Hilfe der Initial Slope-Analyse erhält und Γ die Zerfallsrate in freier Lösung. Diese Auftragungsart wurde gewählt, um die Ergebnisse mit der Theorie aus der Literatur zu vergleichen.^[17] Da die Eindringtiefe der evaneszenten Welle mit $\xi \approx 200\text{nm}$ in allen Messungen konstant ist, hängt $\langle \Gamma_c \rangle$ (und damit auch die normalisierten gemittelten Diffusionskoeffizienten $\langle D_{\parallel, \perp} \rangle / D_0$) von der Partikelgröße ab.^[17]

Abweichungen der Messergebnisse von der Theorie lassen sich vielleicht durch nicht-hydrodynamische Effekte (z.B. "electrostatic double layer forces")^[3,25] erklären, die in

der hier verwendeten Theorie nicht berücksichtigt worden sind. Diese können innerhalb der Eindringtiefe der evaneszenten Welle vorherrschen und das Diffusionsverhalten stark beeinflussen (Abschnitt 4.5).

In Abbildung 8.2 erkennt man eine Abnahme von $\langle \Gamma_c \rangle$ gegenüber Γ für Partikelradien $R_h > 40\text{nm}$. Diese Abnahme kann auch in Form eines "scheinbaren" hydrodynamischen Radius

$$R_h^s = \frac{k_B T q^2}{6\pi\eta\langle \Gamma_c \rangle} \quad (8.1)$$

ausgedrückt werden. Abbildung 8.2 zeigt den aus den REDLS-Messungen erhaltenen "scheinbaren" hydrodynamischen Radius* in Abhängigkeit vom hydrodynamischen Radius, der mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt wurde. Für Partikel mit Radius $R_h > 90\text{nm}$ ist R_h^s wesentlich größer als der hydrodynamische Radius R_h .

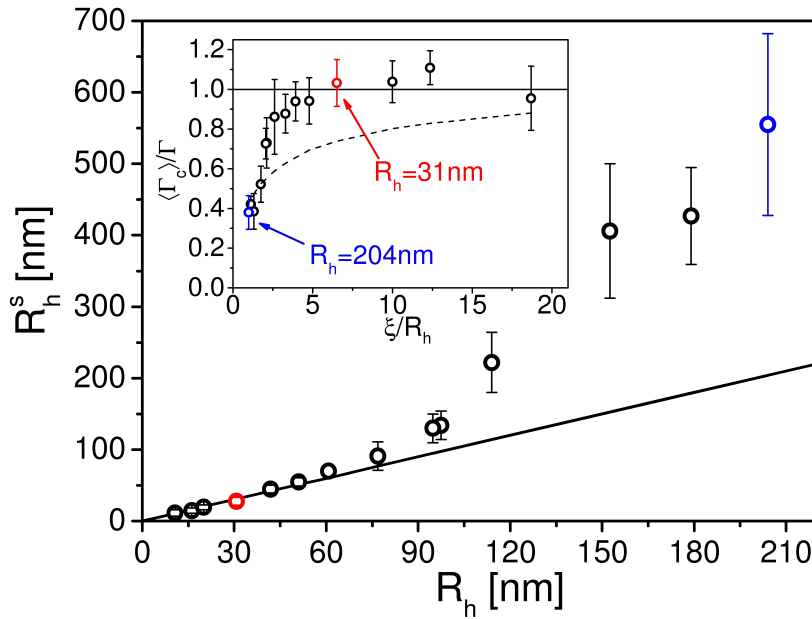


Abbildung 8.2 Hydrodynamische Partikelradien R_h^s , die mit der REDLS-Technik gemessen wurden als Funktion der hydrodynamischen Partikelradien aus den DLS-Messungen mit $R_h = 11, 16, 20, 31, 42, 51, 61, 76, 95, 97, 114, 153, 179, 204\text{ nm}$. Die Symbole repräsentieren die REDLS-Messungen, die Linien das Ergebnis aus den Messungen in freier Lösung. Das Inset zeigt die normalisierte Zerfallsrate $\langle \Gamma_c \rangle / \Gamma$ in Abhängigkeit von der normalisierten Eindringtiefe der evaneszenten Welle ξ / R_h . Die gestrichelte Linie repräsentiert die hydrodynamische Theorie mit evaneszenter Beleuchtung.

*Der hydrodynamische Radius wird im Allgemeinen mit Hilfe der Stokes-Einstein Relation ermittelt. Diese Gleichung gilt nur in freier Lösung. Da es sich bei der REDLS-Technik um eine Messung der Diffusion an einer Grenzfläche handelt ist diese Gleichung nicht gültig. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle der Begriff "scheinbarer" hydrodynamischen Radius eingeführt.

Zusätzlich erhält man bei diesen Experimenten auch noch eine Information über die Form der Korrelationsfunktionen: Verwendet man Partikel mit Radien $R_h > 40\text{nm}$, so können Korrelationsfunktionen, die mit der REDLS-Technik aufgenommen wurden, nicht mehr durch eine einfache oder gestreckte Exponentialfunktion gefittet werden. Dies lässt sich durch den Einfluss der Grenzfläche auf die Partikel erklären. Warum sich allerdings die Korrelationsfunktionen kleiner Partikel mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreiben lassen ist bisher noch unklar. Simulationsrechnungen zu diesem Problem sind in Arbeit.

8.2 Messungen bei verschiedenen Streuwinkeln

Detaillierte Informationen über die Bewegung von Teilchen kann man aus der Abhängigkeit der Korrelationsfunktionen vom Streuwinkel erhalten. Hierzu werden Korrelationsfunktionen für PS-Latex-Partikel ($R_h = 31\text{nm}$ und $R_h = 204\text{nm}$) bei verschiedenen Streuwinkeln bzw. Streuvektoren mit der REDLS-Technik und der dynamischen Lichtstreuung gemessen. In freier Lösung erhält man mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zerfallsrate und dem Quadrat des Streuvektors ($\Gamma = D_0 q^2$, Linien in Abbildung 8.3). In diesem Fall ist die Diffusion isotrop. Wie erwartet weicht der Trend der Zerfallsrate bei den Korrelationsfunktionen*, die mit REDLS gemessen wurden, von dieser linearen q^2 -Abhängigkeit ab. Bei beiden Partikelgrößen kann dies mit einer verlangsamten anisotropen Diffusion nahe der Grenzfläche und der evaneszenten Geometrie zusammenhängen. Berücksichtigt man hydrodynamische Effekte und die evaneszente Beleuchtung, so kann die Bewegung von Teilchen nahe einer Grenzfläche durch Gleichung (4.10) beschrieben werden (gestrichelte Linie in Abbildung 8.3).[†] Die erhaltenen Datensätze stimmen bei den kleinen $R_h = 31\text{nm}$ -Partikeln nur bei hohen Streuvektoren überein. Der Grund für die großen Abweichungen von der Theorie ist bislang nicht bekannt. Das gleiche Ergebnis erhält man für $R_h = 20\text{nm}$ -PS-Latex Partikel (siehe Anhang I).

Im Fall der $R_h = 204\text{nm}$ -Partikel beschreibt die Theorie die Messergebnisse qualitativ. Es gibt Abweichungen von der Theorie bei $q < 0.019\text{nm}^{-1}$. In diesem Fall liegen die Messwerte geringfügig über der durch die Theorie vorhergesagten Kurve. Des Weiteren sind Abweichungen von der Theorie bei $q > 0.019\text{nm}^{-1}$ festzustellen, bei denen die Messwerte etwas unterhalb der Theorie liegen.

*Die Zerfallsrate wurde in diesem Fall nur mit Hilfe der Initial Slope-Analyse ermittelt (Abschnitt 3.5.2), da sich die Korrelationsfunktionen der $R_h = 204\text{nm}$ -Partikel nicht mit der KWW-Analyse auswerten ließen.

[†]Für die Berechnung wurde $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.80D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.60D_0$ für die $R_h=31\text{nm}$ Partikel und $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.56D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.26D_0$ für die $R_h=204\text{nm}$ Partikel verwendet ($\xi \approx 200\text{nm}$), ermittelt aus Abbildung 4.4.

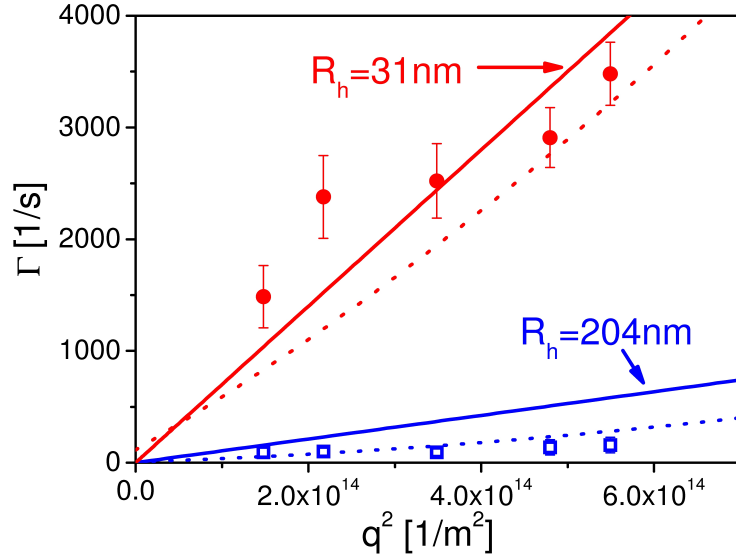


Abbildung 8.3 Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen von $R_h=31\text{nm}$ und $R_h=204\text{nm}$ PS-Latex-Partikeln, gemessen mit der REDLS-Technik (Symbole) und der dynamischen Lichtstreuung (Linien). Die gestrichelten Linien repräsentieren die hydrodynamische Theorie in der Nähe einer Grenzfläche, Gleichung (4.10).

8.3 Detaillierte Untersuchung von kleinen Partikelgrößen bei verschiedenen Streuwinkeln

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt ist die hydrodynamische Theorie mit evaneszenter Beleuchtung nicht in Übereinstimmung mit den REDLS-Messungen kleiner Partikel ($R_h = 31\text{nm}$ und $R_h = 20\text{nm}$).

Eine detailliertere Untersuchung der Diffusion von PS-Latex Partikeln mit hydrodynamischem Radius $R_h = 31\text{nm}$ nahe einer Metallgrenzfläche ist Gegenstand dieses Abschnitts. Da sich die Korrelationsfunktionen kleiner Partikel auch mit einer gestreckten Exponentialfunktion fitten lassen, erfolgt die Auswertung mit Hilfe der Initial Slope- und der KWW-Analyse. Der Trend der gemittelten Zerfallsrate Γ_{av} genauso wie die Zerfallsrate aus der Initial Slope-Analyse weicht klar von der freien Diffusion (Linie) ab. Mit der hydrodynamische Theorie in evaneszenter Beleuchtung lassen sich diese Abweichungen nur für Winkel $\Theta > 90^\circ$ ($q > 0.019\text{nm}^{-1}$) erklären. Für die Abweichungen der REDLS-Messungen bei Winkeln $\Theta < 90^\circ$ ($q < 0.019\text{nm}^{-1}$) von der Theorie gibt es bis jetzt noch keine Erklärung. Vielleicht lassen sich diese Abweichungen durch die reflektierende Metalloberfläche erklären. Simulationsrechnungen hierzu sind in Arbeit. Erste Ergebnisse zeigen tatsächlich auf Grund der reflektierenden Metalloberfläche eine Erhöhung der Zerfallsrate bei kleinen Winkeln $\Theta < 90^\circ$ ($q < 0.019\text{nm}^{-1}$).^[85] Vielleicht lassen sich durch diese Simulationsrechnungen auch die geringen Abweichungen der $R_h = 204\text{nm}$ -Partikel von der hydrodynamischen Theorie erklären.

Bisher wurden nur Korrelationsfunktionen von kleinen Partikeln bei $\Theta \geq 90^\circ$ ($q \geq$

0.019nm^{-1}) gezeigt. Diese ließen sich durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit $0.9 < \beta \leq 1$ fitten. Die Form der Korrelationsfunktionen ist demnach einem einfachen exponentiellen Abfall ($\beta = 1$), wie er in der freien Lösung zu finden ist sehr ähnlich. Bei kleinen Streuwinkeln $\Theta < 90^\circ$ ($q < 0.019\text{nm}^{-1}$) erhält man dagegen $0.65 < \beta < 0.85$ und damit zeigt die Form der Korrelationsfunktion eine große Abweichung von einem einfachen exponentiellen Abfall. Die Grenzfläche scheint also einen Einfluss auf die Form der Korrelationsfunktionen zu haben (Abbildung 8.4). Eine weitere mögliche Erklärung ist die limitierte Eindringtiefe der evaneszenten Welle, die das Streuvolumen senkrecht zur Oberfläche begrenzt: Bei kleinen Streuvektoren misst man hauptsächlich die Diffusion der Partikel senkrecht zur Oberfläche (Abbildung 4.2).

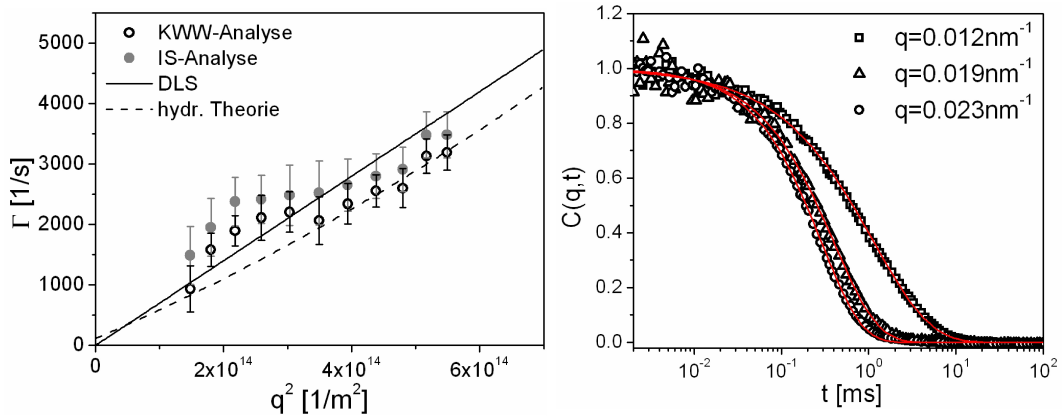


Abbildung 8.4 **Links:** Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen von $R_h=31\text{nm}$ PS-Latex-Partikeln, gemessen mit der dynamischen Lichtstreuung (Linie) und der REDLS-Technik (Symbole). Die gestrichelte Linie repräsentiert die Theorie aus Gleichung (4.10). **Rechts:** Korrelationsfunktionen ($R_h=31\text{nm}$) bei verschiedenen Streuvektoren, gefittet (Linie) mit einer gestreckten Exponentialfunktion.

9 Diffusion und Rotation anisotroper Partikel nahe einer Goldgrenzfläche

Bisher wurde der Einfluss einer Metalloberfläche auf die Diffusion von isotropen sphärischen Partikeln untersucht. Aufgrund hydrodynamischer Wechselwirkungen verlangsamt sich die Diffusion dieser Partikel nahe der Grenzfläche. Allerdings hängen die hydrodynamischen Wechselwirkungen auch von der Form der Partikel ab (Abschnitt 1). Um diesen Sachverhalt experimentell zu belegen, werden in diesem Abschnitt nichtsphärische Partikel untersucht. Wegen ihrer nicht sphärischen Form ist es zusätzlich möglich, Informationen über das Rotationsverhalten zu erhalten: Wie bereits in Abschnitt 3 beschrieben lässt sich mit Hilfe der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung (DDLDS) die Rotation von anisotropen (nicht sphärischen) Partikel in freier Lösung messen. Verwendet man die DDLDS in Kombination mit der REDLS-Technik kann man folgende Frage beantworten:

- Wie groß ist der Einfluss einer Grenzfläche auf die Diffusion und auf die Rotation nicht sphärischer Partikel?

Für den Versuch wurde ein zusätzlicher Glan-Thompson Polarisator (Löschungsvermögen 10^{-5}) zwischen Probe und Detektor positioniert (Analysator), um das gestreute Licht vertikal oder horizontal polarisiert zur Streuebene zu untersuchen (Abbildung 9.1). Da man ein Oberflächenplasmon nur mit p-Polarisation (horizontal zur Streuebene polarisiert) anregen kann, wurde bei den REDLS-Messungen polarisiert in der HH- und depolarisiert in der HV-Konfiguration gemessen.

Um den Einfluss einer Metalloberfläche auf die Diffusion und Rotation von nicht sphärischen Partikeln zu untersuchen, wurden als Testpartikel die bereits in Abschnitt 3.4 eingeführten Dubletten verwendet.

Allerdings hängen hydrodynamische Wechselwirkungen und damit der Einfluss der Metalloberfläche nicht nur von der Form der Partikel, sondern auch von der Partikelgröße ab (Abschnitt 1). Dies wurde bereits bei REDLS-Messungen in Abschnitt 8 experimentell beobachtet: Für Partikel mit Radius $R_h > 90\text{nm}$ ist der "scheinbare" hydrodynamische Radius R_h^s wesentlich größer als der hydrodynamische Radius. Um unter der beobachteten Grenze von $R_h \approx 90\text{nm}$ zu bleiben, bestehen die hier verwendeten Dubletten aus zwei miteinander verschmolzenen $R_h = 44\text{nm}$ -PS-Partikeln (Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abbildung 9.1). Sowohl die sphärischen Einzelpartikel als auch die Dubletten sind in Wasser dispergiert und tragen an ihrer Oberfläche Aminogruppen (positive Ladung), die zu einer elektrostatischen Stabilisierung führen.^[98,99] Beide Partikelsorten wurden von Simone Wagner (Universität Bayreuth) im Rahmen ihrer Dissertation hergestellt.

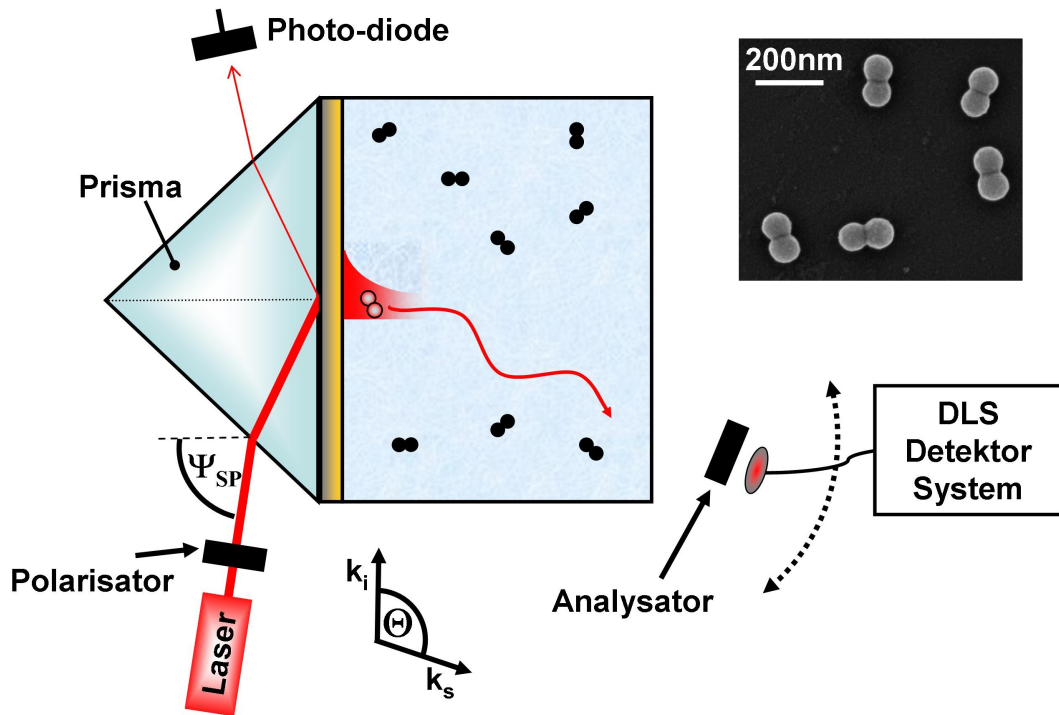


Abbildung 9.1 Der REDLS-Versuchsaufbau für die Messung von polarisierten und depolarisierten Korrelationsfunktionen. Mit Hilfe eines zweiten Polarisators (Analysator) zwischen Probe und Detektor können polarisationsabhängige Messungen durchgeführt werden. Das Inset zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der in dieser Dissertation verwendeten Dubletten (Messung: Simone Wagner, Universität Bayreuth).

Die Messung des Rotationsverhaltens von anisotropen Nanopartikeln stellt im Allgemeinen eine Herausforderung dar, weil die Streuintensität des depolarisierten Signals I_{VH} wesentlich kleiner ist als die gestreute Lichtintensität im polarisierten Fall I_{VV} .^[20,100] Möchte man nun das Rotationsverhalten von anisotropen Nanopartikeln nahe einer Grenzfläche mit Hilfe der Kombination von depolarisierter dynamischer Lichtstreuung und evaneszenten Wellen messen, kommt erschwerend hinzu, dass das viel kleinere Streuvolumen im Vergleich zur konventionellen dynamischen Lichtstreuung (Faktor 1000, Abschnitt 4) zusätzlich zu einer geringen Streulichtintensität führt. Da die REDLS-Technik ein wesentlich besseres Signal/Rauschverhältnis gegenüber der EWDLS-Technik aufweist, konnte in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal das Rotationsverhalten von anisotropen Nanopartikeln nahe einer Goldgrenzfläche untersucht werden.

9.1 Diffusion und Rotation in freier Lösung

Um die Messungen nahe der Oberfläche interpretieren zu können, wurden zunächst die Diffusions- und Rotationseigenschaften der Einzelpartikel und der Dubletten in frei-

er Lösung untersucht. Dafür wurden die Translations-Diffusionskoeffizienten D_0 der Einzelpartikel und der Dubletten mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt: Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen wurden bei verschiedenen Streuwinkeln in der VV-Konfiguration (polarisiert) aufgenommen, alle Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen in Feld-Autokorrelationsfunktionen mit Hilfe der Siegert Relation (Gleichung 3.5) transformiert und mit einer Exponentialfunktion

$$g_1(q, t) = BF + \exp\{-\Gamma_{VV} \cdot t\} \quad (9.1)$$

gefittet*, um die Zerfallsrate Γ_{VV} zu erhalten (Abbildung 9.2). BF repräsentiert die Basislinienkorrektur.

Abbildung 9.3 zeigt die Zerfallsraten Γ_{VV} der Feld-Autokorrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektors. In beiden Fällen erhält man eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zerfallsrate und dem Quadrat des Streuvektors. Für die jeweilige Partikelsorte kann der Translations-Diffusionskoeffizient aus der Steigung des linearen Fits bestimmt werden. Für die Einzelpartikel erhält man:

$$D_0 = 4.798 \pm 0.03 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Dies entspricht einem hydrodynamischen Radius von $R_h \approx 45\text{nm}$ (Gleichung (1.2)). Der Translations-Diffusionskoeffizient der Dubletten hat einen Wert von:

$$D_0 = 2.93 \pm 0.06 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Ob dieses Ergebnis mit den modellierten Werten aus dem "Shell"-Modell^[100] übereinstimmt, wird sich noch zeigen; Simulationsrechnungen sind in Arbeit.^[146]

*Verwendet man für die Fits stattdessen eine gestreckte Exponentialfunktion (Gleichung 3.11), so erhält man β -Parameter zwischen 0.98 und 1. Aus diesem Grund reicht es aus, die Fits mit einer Exponentialfunktion durchzuführen. Für beide Datensätze (Einzelpartikel und Dubletten) war der Fitfehler kleiner als 1%.

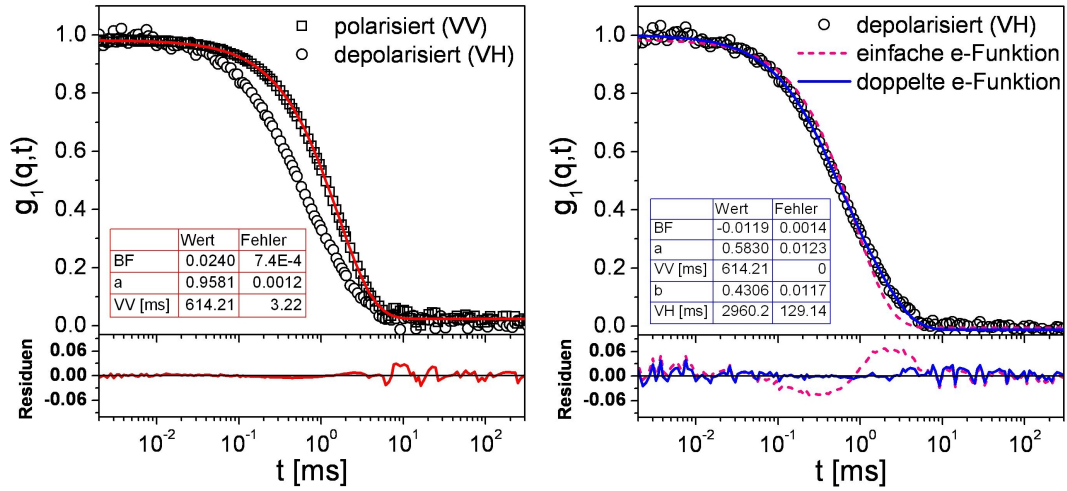


Abbildung 9.2 *Links:* Feld-Autokorrelationsfunktionen der Dubletten, aufgenommen in der VV- und der VH-Konfiguration bei $q = 0.016\text{nm}^{-1}$. In der VV-Konfiguration lässt sich die Korrelationsfunktion durch eine Exponentialfunktion beschreiben. *Rechts:* Die Feld-Autokorrelationsfunktion in der VH-Konfiguration kann man nicht durch eine, aber durch zwei Exponentialfunktionen beschreiben.

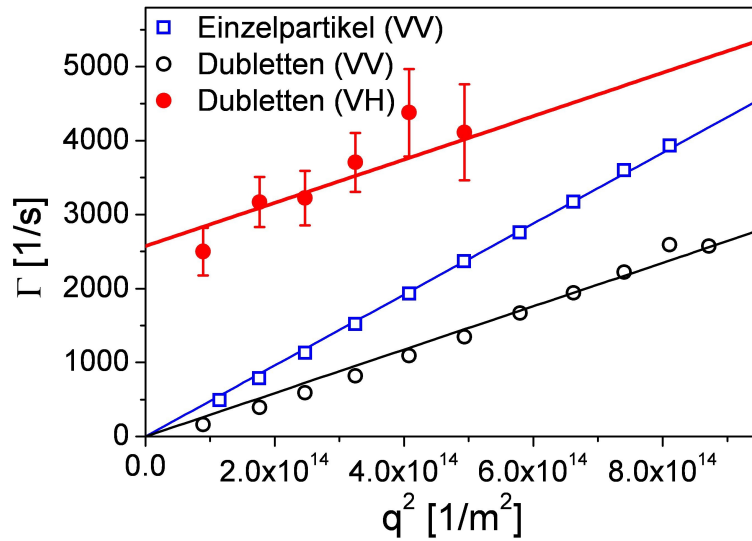


Abbildung 9.3 Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen von den Dubletten (DLS und DDLS: VV und VH) und den Einzelpartikeln (VV).

Zusätzlich zu den Translations-Diffusionskoeffizienten konnte mit Hilfe der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung noch der Rotationsdiffusionskoeffizient D_r der Dublet-

ten* bestimmt werden: Hierfür wurden Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen bei verschiedenen Streuwinkeln in der VH-Konfiguration (depolarisiert) aufgenommen und in Feld-Autokorrelationsfunktionen transformiert. Im Prinzip sollten diese Korrelationsfunktionen durch einen einfachen exponentiellen Abfall charakterisiert werden können (Abschnitt 3.4). Die Feld-Autokorrelationsfunktionen konnten jedoch nicht mit Hilfe einer Exponentialfunktion gefittet werden, um die Zerfallsrate Γ_{VH} als Fitparameter zu erhalten (Abbildung 9.2). Aufgrund des limitierten Lösungsvermögens (10^{-5}) des Polarisators bestanden die gemessenen depolarisierten Korrelationsfunktionen aus einer Summe von zwei diskreten exponentiellen Abfällen mit Zerfallsraten $\Gamma_{VH} > \Gamma_{VV}$. Die zusätzliche Zerfallsrate Γ_{VV} wurde gemessen, da auch vertikal polarisiertes Streulicht durch den nicht idealen Polarisator gelangte und zu einer Korrelation[†] führte.^[100] Die Zerfallsrate Γ_{VH} hat dagegen ihren Ursprung in der Translations- und Rotationsdiffusion (Abschnitt 3.4). Um die Zerfallsrate Γ_{VH} zu erhalten, wurden die Feld-Autokorrelationsfunktionen mit einer doppelten Exponentialfunktion gefittet:

$$g_1(q, t) = BF + a \cdot \exp\{-\Gamma_{VV} \cdot t\} + b \cdot \exp\{-\Gamma_{VH} \cdot t\}. \quad (9.2)$$

In Gleichung 9.2 stehen a und b für die Amplituden der beiden Zerfälle und BF repräsentiert die Basislinienkorrektur. Um die Anzahl der freien Parameter zu minimieren, wurden die bereits aus den polarisierten Messungen bekannten Zerfallsraten Γ_{VV} als feste Parameter verwendet (Abbildung 9.2). Abbildung 9.3 zeigt die ermittelten Zerfallsraten Γ_{VH} der Feld-Autokorrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektors. Nach der depolarisierten dynamischen Lichtstreuungstheorie sind Γ_{VH} und Γ_{VV} linear von q^2 abhängig (Gleichung 3.9):

$$\begin{aligned} \Gamma_{VV} &= D_0 q^2 \\ \Gamma_{VH} &= D_0 q^2 + 6 \cdot D_r \end{aligned}$$

Der Rotationsdiffusionskoeffizient D_r der Dubletten wurde bestimmt, indem die Zerfallsraten Γ_{VH} mit einer Geraden der Steigung

$$D_0 = 2.93 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

gefittet wurden. Ob das Ergebnis

$$D_r = 428.83 \pm 19.17 \frac{1}{\text{s}}$$

*Bei den Einzelpartikeln war es aufgrund ihrer sphärischen Form nicht möglich den Rotationskoeffizienten zu messen. Die Anisotropie war zu klein und damit das depolarisierte Signal zu schwach.

†Die gestreute Lichtintensität im polarisierten Fall I_{VV} ist wesentlich größer als die gestreute Lichtintensität im depolarisierten Fall I_{VH} .^[20] Aus diesem Grund erhält man - auch bei Verwendung eines nicht idealen Polarisators - bei der dynamischen Lichtstreuung in der VV-Konfiguration (oder HH-Konfiguration) nur einen vernachlässigbar kleinen Anteil an I_{VH} (bzw. I_{HV}) und damit nur einen exponentiellen Abfall.

mit den Werten aus der Theorie^[100] übereinstimmt, wird derzeit durch Simulationsrechnungen ermittelt.^[146]

Durch die Bestimmung von D_0 und D_r sind die Translationsdiffusion der Einzelpartikel und die Translations- und Rotationsdiffusion der Dubletten in freier Lösung charakterisiert und können im folgenden Abschnitt mit den Messungen nahe einer Goldgrenzfläche verglichen werden.

9.2 Diffusion und Rotation nahe einer Goldgrenzfläche

Bisher wurden bei allen REDLS-Messung nur Partikel untersucht, die durch negative Ladungen an der Oberfläche elektrostatisch stabilisiert worden waren (Sulfat- oder Carboxylgruppen). Diese Partikel adsorbierten nicht an einer Goldgrenzfläche. Diese Tatsache konnte durch das Fehlen einer Verschiebung des Resonanzwinkels des Oberflächenplasmons gezeigt werden (Anhang H).

In diesem Abschnitt wurden jedoch Partikel untersucht, die auf der Oberfläche positive Ladungen tragen (Aminogruppen). Überraschenderweise adsorbierten diese Partikel auf einer reinen Goldoberfläche. Abbildung 9.4 zeigt einen SPR-Reflektivitätsscan in Wasser vor und direkt nach der Zugabe der Einzelpartikel. Die Verschiebung des Oberflächenplasmonenresonanzwinkels deutet auf eine Partikeladsorption hin. Dies lässt sich vielleicht durch eine leicht induzierte negative Ladung der Goldoberfläche erklären (Abschnitt 4.5.2)

Bei der REDLS-Technik muss eine Verschiebung des Resonanzwinkel im Laufe der Zeit ausgeschlossen werden, da sich (im verwendeten Versuchsaufbau)* der Winkel für die Oberflächenplasmonenanregung während der Lichtstremessungen nicht verändern darf. Zusätzlich führt eine Adsorption oder partieller Adsorption der Partikel zu einer Veränderung der Diffusion an der Grenzfläche. Aus diesem Grund wurde die Goldoberfläche - wie in der Literatur beschrieben^[148] - mit Cysteamin (Sigma) funktionalisiert. Durch die Aminogruppen an der Metalloberfläche (Inset in Abbildung 9.4) wurde die Adsorption der positiv geladenen Partikel verhindert. Bei Verwendung einer mit Cysteamin funktionalisierten Goldoberfläche erhielt man einen über mehrere Stunden stabilen Oberflächenplasmonenresonanzwinkel (Abbildung 9.4). Bei allen folgenden REDLS-Messungen wurden Cysteamin funktionalisierte Goldoberflächen verwendet. Eine Adsorption der Partikel konnte bei allen Messungen ausgeschlossen werden, da die SPR-Reflektivitätsscans vor und nach den Lichtstremessungen keine Verschiebung des Resonanzwinkels aufwiesen. Um die Diffusion der Einzelpartikel sowie die Diffusion und Rotation von Dubletten nahe einer Goldgrenzfläche zu messen, wurden polarisierte und depolarisierte REDLS-Messungen durchgeführt. Für die depolarisierten Messungen wurde aufgrund der niedrigen Streulichintensität die Laserintensität von 1mW auf 10mW erhöht. Wie schon in Abschnitt 7.2.3 gezeigt worden ist, hat eine Laserintensitätserhöhung in dieser Größenordnung keinen Einfluss auf die Form und die Zerfallsrate der Korrelationsfunktion. Abbildung 9.5 zeigt den Initial Slope von Feld-Autokorrelationsfunktionen für die Einzelpartikel und die Dubletten für den polarisierten und den depolarisierten Fall. Im

*Möchte man REDLS-Messungen trotz einer Verschiebung des Resonanzwinkels durchführen, kann man zum Beispiel das Oberflächenplasmon über ein breites Winkelspektrum anregen.^[147]

depolarisierten Fall ist - analog zur Messung in freier Lösung - nur bei den Dubletten ein zweiter, schneller Prozess zu erkennen. Daraus kann man schließen, dass dieser Prozess seinen Ursprung in der Rotation der Dubletten hat.

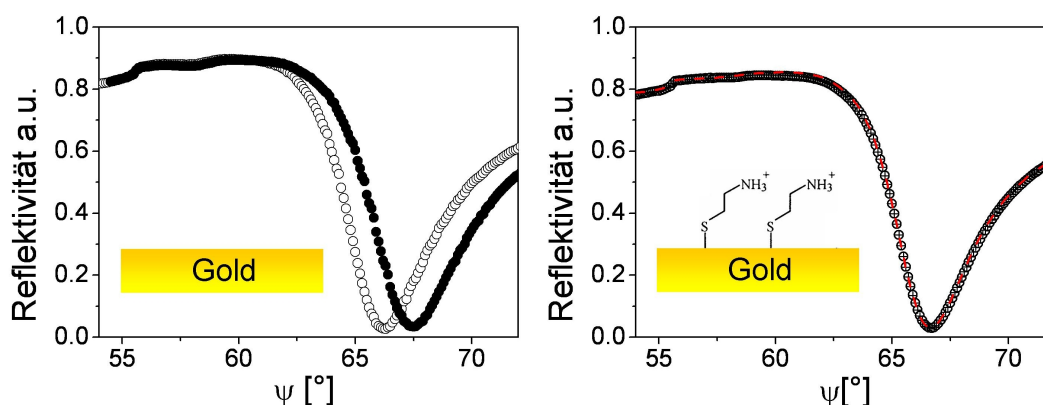


Abbildung 9.4 Überprüfung der Partikeladsorption an einer Goldoberfläche. **Links:** SPR-Reflektivitätsscans einer (unfunktionalisierten) Goldoberfläche vor (○) und direkt nach (●) der Zugabe der Einzelpartikel. **Rechts:** SPR-Reflektivitätsscans einer mit Cysteamin funktionalisierten Goldoberfläche vor (○) und direkt nach (+) der Zugabe der Einzelpartikel. Auch nach 5h (gestrichelte Linie) ist keine Verschiebung des Oberflächenplasmonenresonanzwinkels zu erkennen.

Die Zerfallsraten Γ_{HH} und Γ_{HV} wurden mit der Initial Slope-Analyse* bestimmt (Abschnitt 3.5.2). Abbildung 9.6 zeigt die mit der Initial Slope-Analyse ermittelten Zerfallsraten Γ_{HH} und Γ_{HV} der Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektors. Die REDLS-Messungen mit den Einzelpartikeln liefern die bereits aus Abschnitt 8.3 bekannte q^2 -Abhängigkeit. Dies war zu erwarten, da in diesem Versuch lediglich die Partikel- und Oberflächenladungen geändert wurden.

Im Fall der Dubletten erhielt man jedoch ein überraschendes Ergebnis: Eine drastische Verlangsamung der Diffusion und der Rotation nahe der Grenzfläche im Vergleich zu den Messungen in freier Lösung. Die Form der Partikel muss also einen großen Einfluss auf die hydrodynamischen Wechselwirkungen haben. Simulationsrechnungen sind derzeit in Arbeit, um diesen Effekt zu verstehen.^[146]

*Aufgrund der Größe der Dubletten war es nicht möglich die Korrelationsfunktionen mit einer oder zwei (im Fall der Rotation) gestreckten Exponentialfunktionen zu fitten. Bereits in vorherigen Experimenten wurde festgestellt, dass sich Korrelationsfunktionen von sphärischen Partikeln, gemessen mit der REDLS-Technik, ab einer Partikelgröße von $R_h > 40\text{nm}$ nicht mehr durch eine gestreckte Exponentialfunktion beschreiben lassen (Abschnitt 8.1).

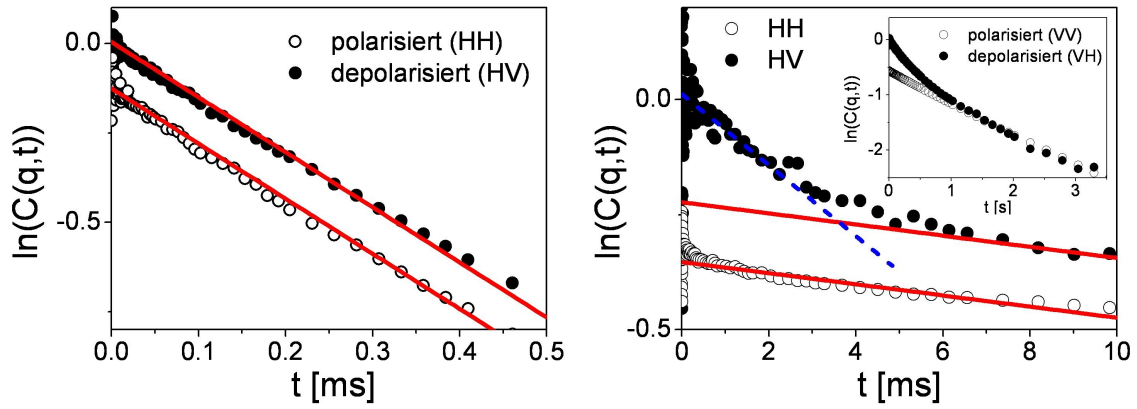


Abbildung 9.5 Polarisierte (HH) und depolarisierte (HV) Feld-Autokorrelationsfunktionen bei $q = 0.019 \text{ nm}^{-1}$ nahe einer Cysteamin funktionalisierten Goldgrenzfläche mit entsprechenden Fits aus der Initial Slope-Analyse (Einzelpartikel: links, Dubletten: rechts). Das Inset zeigt den Initial Slope der Dubletten für den polarisierten und depolarisierten Fall in freier Lösung bei $q = 0.016 \text{ nm}^{-1}$ (Abbildung 9.2). Zur besseren Darstellung wurde die Basislinie der polarisierten Feld-Autokorrelationsfunktionen verschoben.

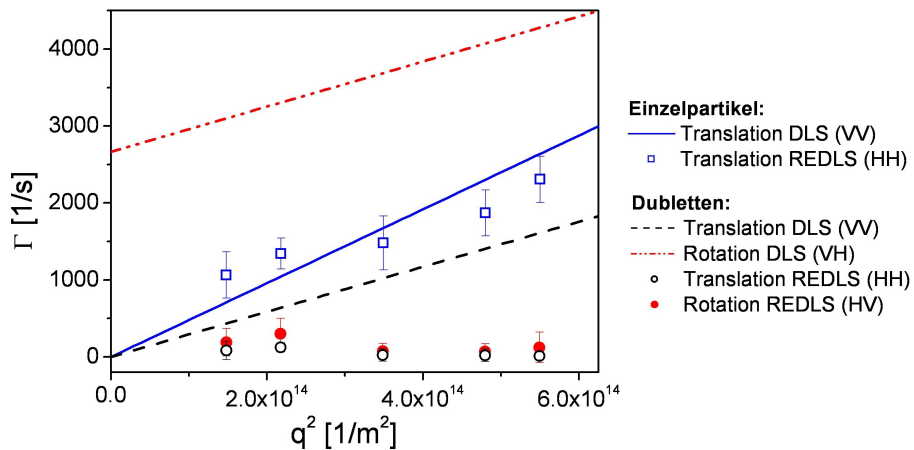


Abbildung 9.6 Zerfallsraten Γ_{HH} der Korrelationsfunktionen, gemessen an einer Grenzfläche mit der REDLS-Technik (polarisiert: HH). Bei den Dubletten sind zusätzlich die Zerfallsraten Γ_{HV} der Korrelationsfunktionen für den depolarisierten Fall (depolarisiert: HV) gezeigt. Die Messungen in freier Lösung sind dargestellt durch die linearen Fits aus Abbildung 9.3 (polarisiert: VV und depolarisiert: VH).

10 WEDLS: Waveguide enhanced dynamic light scattering

Die Waveguide enhanced dynamic light scattering (WEDLS) Technik wurde entwickelt um die Dynamik an Grenzflächen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe mit hoher Auflösung zu untersuchen. Durch den Einsatz von verschiedenen Eindringtiefen des evaneszenten Feldes ist eine genauere Charakterisierung der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Probe und Grenzfläche möglich.

Bei der WEDLS-Technik wird der evaneszente Anteil eines Metallfilm verstärkten Leckwellenleiters als "Lichtquelle" für die dynamische Lichtstreuung verwendet. Analog zur REDLS-Technik wird im heterodynen Detektionsmodus gemessen. Statt der Oberflächenplasmonenstrahlung handelt es sich bei der elastischen Streulichtkomponente jedoch um Strahlungsverluste des Wellenleiterfilms (Abschnitt 2.3.3), die - wie bei der REDLS-Technik - die Justage vereinfachen und zu einem heterodynen Effekt in der dynamischen Lichtstreuung führen. Der Kontrast der Korrelationsfunktionen lag im vorliegenden Fall bei $g_1(q, 0) \approx 10^{-3}$. Des Weiteren hat man bei dieser Methode die Möglichkeit, Modifikationen des Wellenleiters und nahe seiner Grenzfläche mit Hilfe der Metallfilm verstärkten Leckwellenleitermoden-Spektroskopie zu detektieren. Der Vorteil einer sehr starken Erhöhung der Intensität des elektromagnetischen Feldes an der Grenzfläche führt in Kombination mit dem heterodynen Effekt zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Im Gegensatz zur REDLS-Technik ist die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes und damit das Streuvolumen (auch bei konstanter Wellenlänge) jedoch veränderbar: Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes hängt von der Mode ab, die zur Erzeugung des evaneszenten Feldes verwendet wird. Zusätzlich ist eine Anregung der Moden, sowohl mit der s- als auch mit der p-Polarisation möglich. Somit kombiniert die WEDLS-Technik die Vorteile der EWDLS- und der REDLS-Technik.

10.1 Charakterisierung des Metallfilm verstärkten Leckwellenleiters

Der in dieser Arbeit verwendete Wellenleiterfilm (vernetzter PMMA-Film) wurde zunächst durch eine Reflektivitätsmessung in Wasser charakterisiert. Abbildung 10.1 zeigt die reflektierte Intensität des Wellenleiterfilms in Abhängigkeit des Winkels Ψ für s- und p-Polarisation. Man erhält 4 Wellenleitermoden sowohl in der s-Polarisation (TE0- bis TE3-Mode) als auch in der p-Polarisation (TM1- bis TM4-Mode). Die TM0-Mode - das Oberflächenplasmon - befindet sich außerhalb des Messbereichs. Die Reflektivitätsscans wurden mit Hilfe der Software WINSPALL^[83] gefittet, um Informationen über den Brechungsindex n , den Adsorptionskoeffizienten κ und die Dicken des Schichtsystems zu erhalten.

Der vernetzte PMMA-Film hatte eine Dicke von $d \approx 2040\text{nm}$ und einen Brechungsindex von $n = 1.492$. Minimale Defekte innerhalb des Films führen zu einem Adsorptionskoeffizienten des vernetzten PMMA-Films von $\kappa = 4 \cdot 10^{-4}$ und erklären die Kopplungsverluste der Moden. Die Defekte führen aufgrund der Kopplungsverluste zu einer Reduktion der Feldverstärkung. Allerdings sind die Defekte bei der WEDLS-Technik auch vorteilhaft, um Strahlungsverluste zu erzeugen, die zu dem gewünschten heterodynen Effekt in der Lichtstreuung führen. Interessant ist die Tatsache, dass sich die Reflektivitätsscans so

wohl in s- als auch in p-Polarisation mit einer einzigen Wellenleiter-Schicht beschreiben lassen. Damit hat der präparierte Film - innerhalb des Messfehlers - kein Brechungsindexprofil und ist optisch isotrop.

Basierend auf den Schichtdicken und Dielektrizitätskonstanten, die aus dem Fit mit der Software WINSPALL^[83] extrahiert wurden, war es möglich die Eindringtiefen der evaneszenten Felder mit Hilfe der Software ATSOS^[80] zu simulieren. Die verwendete Wellenleiterkonfiguration wurde für die Einkopplung mit der p-Polarisation optimiert, weshalb von nun an nur die TM-Moden näher charakterisiert werden. Abbildung 10.1 zeigt eine Simulation der elektrischen Feldverteilung der TM1- und der TM4-Mode* mit den daraus resultierenden Eindringtiefen $\xi_{TM1} = 161\text{nm}$ und $\xi_{TM4} = 341\text{nm}$.

Für die verwendete Wellenleiterkonfiguration erhält man aus den Simulationsrechnungen Intensitätsverstärkungen von $F \approx 30$. Allerdings sind - abhängig von der Konfiguration und der Qualität der Filme - noch wesentlich höhere Verstärkungen möglich (Anhang J).

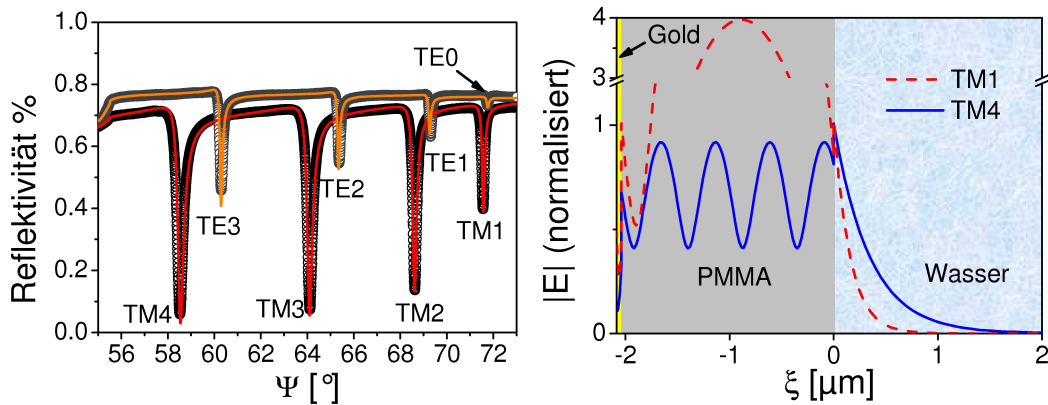


Abbildung 10.1 Links: Metallfilm verstärktes Leckwellenleitermodenspektrum für s- und p-Polarisation eines vernetzten PMMA-Films, verankert auf einem mit Gold bedampften N-LaK8 Objektträger. Die Linien zeigen Fits der Reflektivitätskurven. **Rechts:** Simulation der zugehörigen normierten elektrischen Feldkonfiguration der TM1- und der TM4-Mode.

10.2 Diffusion von sphärischen Partikeln nahe einer PMMA - Grenzfläche

Um die Eignung der WEDLS-Technik zu demonstrieren, wurde das Diffusionsverhalten von PS-Latex-Partikeln mit hydrodynamischen Radien von $R_h = 31\text{nm}$, $R_h = 97\text{nm}$ und $R_h = 204\text{nm}$ untersucht und mit den Messungen in freier Lösung verglichen. Zusätzlich wurde die Dynamik der Partikel in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der evaneszenten Welle studiert.

Messungen in Wasser (ohne PS-Latex-Partikel) zeigten keine messbaren Korrelationen. Damit kann der Beitrag von quasi-elastisch gestreutem Licht, das seinen Ursprung in

*Diese Moden weisen nach Gleichung 2.22 die maximale Differenz in der Eindringtiefe auf.

Fluktuationen innerhalb des PMMA-Films hat, ausgeschlossen werden.

Um das Diffusionsverhalten von PS-Latex-Partikeln in der Nähe einer PMMA-Grenzfläche mit dem in freier Lösung zu vergleichen, wurden Korrelationsfunktionen mit der dynamischen Lichtstreuung und mit der WEDLS-Technik unter Verwendung der TM4-Mode ($\xi = 342\text{nm}$) gemessen. Abbildung 8.1 zeigt den Vergleich der Feld-Autokorrelationsfunktionen von PS-Latex-Partikeln mit $R_h=31\text{nm}$ und $R_h=204\text{nm}$. Man erhält einen Unterschied zwischen den Messungen in freier Lösung und an der Grenzfläche. Dies ist sowohl in Übereinstimmung mit der hydrodynamischen Theorie als auch mit EWDLs-Messungen in der Literatur.^[15,16,33,89]

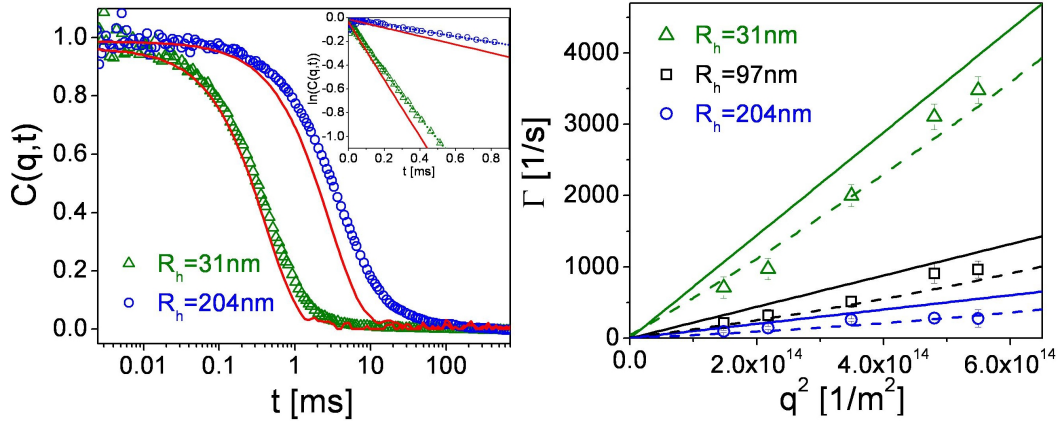


Abbildung 10.2 Links: Normierte Korrelationsfunktionen bei $q=0.019\text{nm}^{-1}$ und $\lambda = 632.8\text{nm}$, gemessen an einer PMMA-Grenzfläche mit der WEDLS-Technik (Symbole) und in freier Lösung (Linien). Das Inset zeigt den Initial Slope der Korrelationsfunktionen mit Fit (Punkte). **Rechts:** Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen gemessen mit der WEDLS-Technik (Symbole) und der dynamischen Lichtstreuung (Linien). Die gestrichelten Linien repräsentieren die hydrodynamische Theorie in der Nähe einer Grenzfläche.

Um detaillierte Informationen über die Bewegung der PS-Latex-Partikel ($R_h=31, 97$ und 204nm) zu erhalten wurden Korrelationsfunktionen bei verschiedenen Streuwinkeln mit der WEDLS-Technik gemessen und mit der Initial-Slope Analyse (Inset in Abbildung 10.2) ausgewertet. Wie schon durch die Messung bei $q = 0.019\text{nm}^{-1}$ zu vermuten war, weichen die Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen auch bei den anderen Streuvektoren von der freien Diffusion ($\Gamma = D_0 q^2$) ab. Berücksichtigt man hydrodynamische Effekte an der Grenzfläche und die evaneszente Beleuchtung, so kann die Bewegung der PS-Latex-Partikel nahe der PMMA-Grenzfläche durch Gleichung 4.10 beschrieben werden.* Die erhaltenen Datensätze stimmen bei allen Partikelgrößen - auch bei den $R_h = 31\text{nm}$ Partikeln - qualitativ mit den WEDLS-Messungen überein. Dies steht im Kontrast zu den

*Bei der Berechnung wurden folgende Parameter verwendet: $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.84D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.71D_0$ für die $R_h=31\text{nm}$ Partikel, $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.71D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.49D_0$ für die $R_h=97\text{nm}$ Partikel und $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.63D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.36D_0$ für die $R_h=204\text{nm}$ Partikel ($\xi \approx 342\text{nm}$, ermittelt aus Abbildung 4.4).

Ergebnissen bei der REDLS-Technik, bei denen die Theorie das Verhalten der kleinen $R_h = 31\text{nm}$ Partikel nicht qualitativ beschreiben konnte (Abschnitt 8.1). Allerdings gibt es auch Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der REDLS-Technik:

- Betrachtet man die Form der Korrelationsfunktionen, so ließen sich die Funktionen der kleinen $R_h = 31\text{nm}$ Partikel bei der REDLS-Technik mit einer gestreckten Exponentialfunktion beschreiben. Bei Streuwinkeln $\Theta \geq 90^\circ$ erhielt man β -Parameter zwischen 0.9 und 1, dagegen lagen bei Streuwinkeln $\Theta < 90^\circ$ die Werte bei $0.65 < \beta < 0.85$. Ein ganz ähnliches Ergebnis liefern die Messungen mit der WEDLS-Technik. Man erhält sowohl bei der TM1- als auch bei der TM4-Mode β -Parameter zwischen 0.85 und 1 bei Streuwinkeln $\Theta \geq 90^\circ$. Dagegen erhält man β -Parameter zwischen 0.7 und 0.85 bei $\Theta < 90^\circ$ (Abbildung 10.3). Somit nimmt analog zu den Messungen mit der REDLS-Technik der β -Parameter mit abnehmendem Streuwinkel (Streuvektor) ab. Mögliche Gründe für dieses Verhalten wurden in Abschnitt 8.3 beschrieben.
- Die Korrelationsfunktionen in Abbildung 10.3 zeigen eine Abweichung von einer gestreckten Exponentialfunktion bei langen Zerfallszeiten. Diese Abweichungen lassen sich möglicherweise durch eine Zusatzkorrelation, hervorgerufen durch die Strahlungsverluste des Wellenleiterfilms, erklären: Auch schon bei der REDLS-Technik konnte aufgrund der Oberflächenplasmonenstrahlung eine Verzerrung von $C(q,t)$ bei langen Zerfallszeiten auftreten (Abschnitt 7.2.4). Da das Signal der Strahlungsverluste des Wellenleiterfilms eine ähnliche Winkelabhängigkeit hat wie das Signal der Oberflächenplasmonenstrahlung (Anhang K), erhält man auch in Abbildung 10.3 eine Zusatzkorrelation. Diese zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie bei der REDLS-Technik. Die Stärke der Zusatzkorrelation kann zum Beispiel durch die Qualität des Films beeinflusst werden (Anhang K).

Ziel des WEDLS-Projektes war es, einen Unterschied in der Diffusion in Abhängigkeit von der Eindringtiefe festzustellen. Im Vergleich zwischen der TM1- und der TM4-Mode ($\xi_{TM1}=161\text{nm}$ und $\xi_{TM4}=342\text{nm}$) ergaben sich keine deutlichen Unterschiede bei den β -Parametern und den Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen. Dies sollte aber der Fall sein, da die Zerfallsrate von der Eindringtiefe der evaneszenten Welle abhängt:

$$\langle \Gamma_c(\xi) \rangle = q_{\parallel}^2 \langle D_{\parallel}(\xi) \rangle + (q_{\perp}^2 + \frac{1}{\xi^2}) \langle D_{\perp}(\xi) \rangle. \quad (4.10)$$

Allerdings liegt bei Verwendung von Gleichung 4.10 der Unterschied in der Zerfallsrate bei den $R_h=31\text{nm}$ -Partikeln bei ungefähr 7% und damit sehr nahe am Messfehler von näherungsweise 5%.*

*Für die Berechnung des Unterschieds in der Zerfallsrate wurden folgende Parameter verwendet: $q = 0.019\text{nm}^{-1}$, $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.76D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.58D_0$ für die TM1-Mode und $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.84D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.7D_0$ für die TM4-Mode (ermittelt aus Abbildung 4.4).

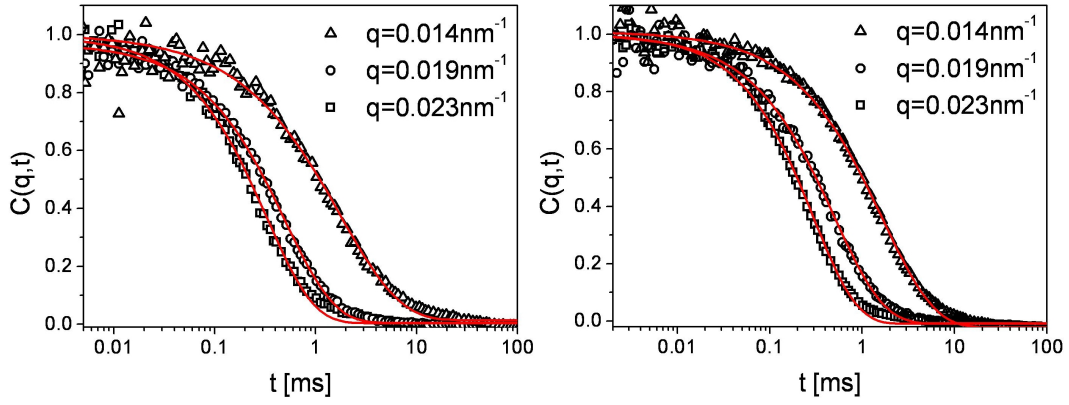


Abbildung 10.3 Normierte Korrelationsfunktionen von PS-Latex-Partikeln mit $R_h=31\text{nm}$, gemessen bei verschiedenen Streuvektoren mit Hilfe der TM1-Mode (links, $\xi = 161\text{nm}$) und der TM4-Mode (rechts, $\xi = 342\text{nm}$). Die Linien repräsentieren Fits einer gestreckten Exponentialfunktion.

Um Unterschiede bei den Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe messen zu können, müsste man die Differenz in der Eindringtiefe erhöhen. Stattdessen kann man aber auch größere Partikel, zum Beispiel $R_h=204\text{nm}$ Partikel verwenden. Bei dieser Partikelgröße erhält man nach Gleichung 4.10 Unterschiede in den Zerfallsraten von $\approx 17\%$.*

Abbildung 10.4 zeigt die Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen von $R_h=204\text{nm}$ PS-Latex-Partikeln, gemessen mit der WEDLS-Technik und der dynamischen Lichtstreuung. Im Fall der WEDLS-Technik wurden die Partikel mit dem evaneszenten Anteil der TM1- und der TM4-Mode beleuchtet ($\xi_{TM1}=161\text{nm}$ und $\xi_{TM4}=342\text{nm}$). Man kann einen deutlichen Unterschied der drei Messreihen erkennen. Wie erwartet, misst man nahe der Grenzfläche niedrigere Zerfallsraten, die sich durch eine verlangsamte Diffusion der Partikel erklären lassen. Zusätzlich erhält man niedrigere Zerfallsraten bei Verwendung der Mode mit der kleineren Eindringtiefe (TM1-Mode). Die theoretische Vorhersage beschreibt qualitativ die Abweichung der Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen, die man mit der evaneszenten Beleuchtung erhält. Die durch die Oberfläche beeinflusste Diffusion der Partikel wurde mit Gleichung 4.10 ermittelt.† Die Ursache für die Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie wurde noch nicht ermittelt. Gründe hierfür liegen vielleicht darin, dass in der Theorie nicht-hydrodynamische Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden (Abschnitt 4.5.2).

*Für die Berechnung des Unterschieds in der Zerfallsrate wurden folgende Parameter verwendet: $q = 0,019\text{nm}^{-1}$, $\langle D_{\parallel} \rangle = 0,55D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0,23D_0$ für die TM1-Mode und $\langle D_{\parallel} \rangle = 0,63D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0,36D_0$ für die TM4-Mode (bestimmt aus Abbildung 4.4).

†Für die Berechnung der Zerfallsraten wurden folgende Parameter verwendet: $\langle D_{\parallel} \rangle = 0,55D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0,23D_0$ für die TM1-Mode und $\langle D_{\parallel} \rangle = 0,63D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0,36D_0$ für die TM4-Mode (ermittelt aus Abbildung 4.4).

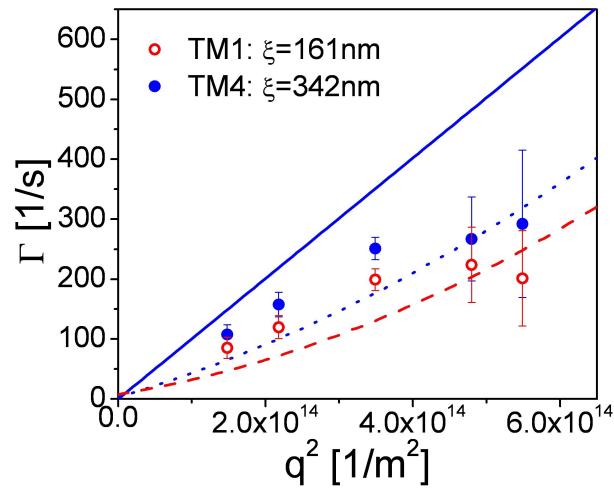


Abbildung 10.4 Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen von $R_h=204$ nm PS-Latex Partikeln in Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektors gemessen in freier Lösung (Linie) und an der Grenzfläche mit Hilfe der TM1- und der TM4-Mode. Die hydrodynamische Theorie unter Berücksichtigung evaneszenter Beleuchtung ist repräsentiert durch die gestrichelte ($\xi = 161$ nm) und die gepunktete ($\xi = 342$ nm) Linie.

V Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung und Erprobung zweier neuer dynamischer Lichtstremethoden: Die Resonanz verstärkte Lichtstreuung (REDLS: Resonance Enhanced Dynamic Light Scattering) und die Wellenleiter verstärkte Lichtstreuung (WEDLS: Waveguide Enhanced Dynamic Light Scattering). Beide Methoden verwenden eine Kombination aus evaneszenten Wellen und dynamischer Lichtstreuung. Sie liefern Informationen über die Dynamik an Grenzflächen über ein breites Zeitfenster (einige Nanosekunden bis hin zu mehreren Sekunden) mit einer räumlichen Auflösung im sub-Mikrometerbereich. Sie erweitern somit das Gebiet der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie, bei dem bislang die evanescent wave dynamic light scattering (EWDLS) - Technik zur Verfügung stand. Bei der EWDLS-Technik wird das evaneszente Feld der Totalreflexion als kohärenter "Lichtstrahl" für die dynamische Lichtstreuung verwendet. Diese Technik beschränkt sich jedoch auf transparente Grenzflächen (z.B. Glas) und man erhält keine Informationen über Modifikationen an der Grenzfläche, z.B. durch Adsorptionsprozesse. Bei der dynamischen Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie wird die hohe räumliche Auflösung zu Lasten eines kleinen Streuvolumen erzeugt, weshalb die EWDLS-Technik auf die Messung von größeren Partikeln ($R_h > 30\text{nm}$) limitiert ist.

Um diesen Nachteilen zu entgehen wurde die REDLS-Technik entwickelt. Bei dieser Technik wird das evaneszente Feld eines Oberflächenplasmons als "Lichtstrahl" für die dynamische Lichtstreuung verwendet. Die dadurch resultierende Kombination von Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie und dynamischer Lichtstreuung ermöglicht die Messung der Dynamik in der Nähe einer Metallgrenzfläche mit hoher Auflösung. Zusätzlich ist es möglich selbst kleinste Veränderungen des Brechungsindex in der Nähe der Metallgrenzfläche festzustellen ($\Delta n_{eff} = 10^{-7}$). So können Partikeladsorption, Veränderungen in der Partikelkonzentration oder Fluktuationen in der Temperatur sensitiv detektiert werden. Des Weiteren ist es möglich Veränderungen des Metallfilms, sowie an der Metalloberfläche auch während der Messung der Korrelationsfunktionen durch eine Messung der Reflektivität im Resonanzwinkel zu beobachten. Durch die Abwesenheit einer Verschiebung des Oberflächenplasmonenresonanzwinkels bei den Reflektivitätsmessungen vor und nach den DLS-Messungen konnte eine Modifikation der Oberfläche während der Messzeit bei unseren Experimenten ausgeschlossen beziehungsweise verhindert werden.

Ein direkter Vergleich mit der EWDLS-Technik zeigte ein stark erhöhtes Signal/Rausch-Verhältnis bei der REDLS-Technik. Damit war es möglich Korrelationsfunktionen von kleinen PS-Latex-Partikeln ($R_h = 11\text{nm}$) mit hoher Qualität zu messen und Partikelgrößen zu untersuchen, die mit der EWDLS-Technik (bisher) nicht zu detektieren sind. Gründe hierfür sind die Verstärkung der Intensität der evaneszenten Welle des Oberflächenplasmons und die Oberflächenplasmonenstrahlung. Letztere führt zu einer ver-

einfachten Justage und zum heterodynem Detektionsmodus, mit dem man direkten Zugang zur benötigten Feld-Autokorrelationsfunktion erhält. Minimale Laserintensitäten ($<1\text{mW}$) werden benötigt um die Korrelationsfunktionen zu messen. Es wurde gezeigt, dass eine Erhöhung der Laserintensität auf 10mW keinen Einfluss auf die Form der Korrelationsfunktion hat. Effekte durch Wärmebildung, zum Beispiel durch die Adsorption, können deshalb bei diesen Laserintensitäten vernachlässigt werden.

Die Funktionsweise und die Gültigkeit der REDLS-Technik wurde mit Hilfe von PS-Latex-Partikeln mit hydrodynamischen Radien von $R_h = 11\text{nm}$ bis hin zu $R_h = 204\text{nm}$ bei einer Eindringtiefe der evaneszenten Welle von $\xi \approx 200\text{nm}$ bestätigt. Ein Vergleich mit der Dynamik der Partikel in freier Lösung - gemessen mit der konventionellen dynamischen Lichtstreuung - zeigte bei kleinen Partikel (z.B. $R_h = 31\text{nm}$) eine Besonderheit auf. So ist die Form und die Zerfallsrate der Korrelation gemessen an der Grenzfläche der in freier Lösung bei einem Streuwinkel von 90° ähnlich. Dies war unerwartet, da die hydrodynamische Theorie eine verlangsamte und anisotrope Bewegung der Teilchen vorhersagt. Für Partikel mit einem hydrodynamischen Radius größer als 40nm ändert sich die Form der Korrelationsfunktion und es tritt zusätzlich eine Erniedrigung der Zerfallsrate ein. Dies ist in Übereinstimmung mit der hydrodynamischen Theorie. Eine durch die Oberfläche induzierte anisotrope Diffusion konnte, sowohl für kleine als auch für große Partikel durch eine Messung bei verschiedenen Streuwinkeln nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit der hydrodynamischen Theorie, die Effekte aus der evaneszenten Beleuchtung beinhaltet, zeigte Übereinstimmungen bei großen Partikeln ($R_h = 204\text{nm}$), jedoch Abweichungen bei kleinen Partikeln ($R_h = 31\text{nm}$), vor allem bei kleinen Streuwinkeln. Durch das gute Signal/Rausch-Verhältnis bei der REDLS-Technik, konnte im Rahmen der Dissertation zum ersten Mal der Einfluss einer Grenzfläche auf die Rotation und die Translation von nicht-sphärischen Teilchen mit Hilfe von depolarisierten Messungen untersucht werden. REDLS-Messungen mit Dubletten (zwei miteinander verschmolzene PS-Sphären mit $R_H = 44\text{nm}$) zeigten eine dramatische Verlangsamung sowohl der Rotation als auch der Translation verglichen mit den Messungen in freier Lösung. Demnach spielt die Form der Teilchen eine entscheidende Rolle bei der Rotation und der Diffusion in der Nähe der Grenzfläche.

Ein Nachteil der REDLS-Technik ist die fest vorgegebene Eindringtiefe der evaneszenten Welle* und die Vorgabe der Anregung des Oberflächenplasmons durch p-polarisiertes Licht.

Die Waveguide enhanced dynamic light scattering (WEDLS) Technik wurde entwickelt, um die Dynamik an Grenzflächen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe mit hoher Auflösung zu untersuchen. Bei dieser Technik werden die Vorteile der EWDLS- und der REDLS-Technik kombiniert: Der evaneszente Anteil eines Metallfilm verstärkten Leckwellenleiters wird als "Lichtquelle" für die dynamische Lichtstreuung verwendet. Analog zur REDLS-Technik wird im heterodynem Detektionsmodus gemessen. Statt der Ober-

*Möglichkeiten, wie man dennoch die Eindringtiefe des Oberflächenplasmons ändern und damit Dynamik an Metallgrenzflächen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe untersuchen kann, werden im Ausblick beschrieben.

flächenplasmonenstrahlung handelt es sich bei der elastischen Streulichtkomponente jedoch um Strahlungsverluste des Wellenleiterfilms (Abschnitt 2.3.3), die auch in diesem Fall die Justage vereinfachen und das Signal/Rausch-Verhältnis durch den heterodynen Detektionsmodus verbessern. Analog zur REDLS-Technik hat man bei dieser Methode die Möglichkeit der Oberflächenüberwachung durch die Metallfilm verstärkte Leckwellenleitermoden-Spektroskopie und den Vorteil einer starken Intensitätsüberhöhung des elektromagnetischen Feldes an der Grenzfläche. Diese Intensitätsüberhöhung ist nicht wie bei der EWDLS-Technik auf einen Faktor von 4 limitiert. Für die verwendete Wellenleiterkonfiguration erhielt man aus den Simulationsrechnungen Intensitätsverstärkungen bis zu 30. Allerdings sind - abhängig von der Konfiguration und der Qualität der Filme - noch wesentlich höhere Verstärkungen möglich (Anhang J). Bei der WEDLS-Technik ist die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes und damit das Streuvolumen - wie bei der EWDLS-Technik - variabel, da die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes von der Mode abhängt, die zur Erzeugung des evaneszenten Feldes verwendet wird.

Nicht zuletzt ist ein Nachteil der EWDLS-Technik die Verwendung der Totalreflexion. Das total reflektierte Licht kann, wegen der Reflexionen am Prisma, ein Hindernis durch mögliche Rückreflexion ins Probenvolumen sein. Die neu entwickelten dynamischen Lichtstremethoden leiden nicht unter diesem Effekt aufgrund der resonanten Anregung. Das Licht wird nicht beziehungsweise kaum reflektiert. Stattdessen wird die Energie für die Erzeugung einer evaneszenten Welle verwendet.

Tabelle 10.1 Vergleich zwischen EWDLS, REDLS und WEDLS-Technik

	EWDLS	REDLS	WEDLS
Grenzfläche	Glas	Metall	Wellenleiter
Polarisation	s/p	p	s/p
Eindringtiefe	variabel	fest	variabel
Intensitätsverstärkung	$F = 4$	$16 < F < 80$	$F \gg 80$ möglich
Hohe Auflösung	nein	ja	ja
Oberflächenüberwachung	nein	ja	ja
Rückreflexion	stark	keine	gering

Um mit den in dieser Arbeit neu entwickelten Techniken Korrelationsfunktionen hoher Qualität aufzunehmen und die Daten korrekt auszuwerten, mussten wichtige Grundbausteine gelegt werden:

- In der Literatur werden zwei verschiedene Ausdrücke für den Streuvektor in evaneszenter Geometrie verwendet. Abhängig vom verwendeten Material erhält man eine Abweichung zwischen den beiden Ausdrücken von über 30%. Im Rahmen dieser Dissertation wurde zum ersten Mal der Streuvektor in evaneszenter Geometrie hergeleitet. Dabei stellte sich einer der in der Literatur verwendeten Ausdrücke für den Streuvektor als korrekt da.
- Bei der Single-Mode Faserdetektion wurde ein zusätzliches Korrelationssignal entdeckt, das besonders im heterodynen Detektionsmodus und dementsprechend bei der REDLS- und WEDLS-Technik stört. Dieses Signal hat seinen Ursprung in Temperaturfluktuationen und kann mit Hilfe des "Static and Dynamic Enhancer" auf das Niveau des Untergrundrauschens reduziert werden. Dies ist von großer Bedeutung für alle dynamischen Lichtstreutechniken, die die Single-Mode Faserdetektion und den heterodynen Detektionsmodus verwenden.
- Wird der heterodyne Detektionsmodus durch eine Lichtquelle (z.B. Oberflächenplasmonenstrahlung) erzeugt, die mit der zu untersuchenden Probe in Wechselwirkung treten kann, so entstehen zusätzliche Korrelationssignale. Dies ist nicht nur bei der REDLS- und WEDLS-Technik von Bedeutung, sondern spielt auch bei vielen Messungen der konventionellen dynamischen Lichtstreuung eine wichtige Rolle; zum Beispiel, wenn der heterodyne Detektionsmodus zum Beispiel durch eine Metallnadel im Streuvolumen erzeugt wird. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Effekte demonstriert und mögliche Wege aufgezeigt, um die entsprechenden Auswirkungen zu minimieren.

Die REDLS- und WEDLS-Techniken haben starken interdisziplinären Charakter, da sie zwei experimentelle Methoden kombinieren (Kombination der dynamische Lichtstreuung mit der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie bzw. mit der Wellenleitermodenspektroskopie), die in unterschiedlichen Feldern der Physik und Biologie etabliert sind. Die neu entwickelten Techniken stellen damit die Basis für weitere Arbeiten im Bereich der Oberflächen- und Grenzflächentechnologie, der Kolloid- und Polymerwissenschaften sowie der Biosensorik dar.

Durch die Oberflächensensitivität und die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses sollte es in Zukunft möglich sein, eine bislang unzureichend geklärte Frage zu beantworten: Wie groß ist der Einfluss einer Oberfläche auf die Bewegung von Materie? Die Beantwortung dieser Frage gehörte im Jahr 2007 laut der National Science Foundation zu den neuen großen Herausforderungen der Zukunft.^[149]

VI Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten der beiden neu entwickelten Lichtstretetechniken mit Hilfe von PS-Latex-Partikel demonstriert. Um in Zukunft das Diffusionsverhalten in der Nähe einer Grenzfläche interessanter Systeme, wie zum Beispiel kleiner Proteine (z.B. Bovine Serum Albumin $R_h \approx 3nm$) zu untersuchen, wird es nötig sein das Auflösungsvermögen weiter zu verbessern. Besonders bei der WEDLS-Technik sind noch viele Optimierungen möglich. So kann durch die Wahl der Konfiguration sowohl die Feldverstärkung als auch die Eindringtiefe der Felder beeinflusst werden. Man erhält theoretisch Intensitätsverstärkungen von 2100 (Anhang J) und Eindringtiefen des evaneszenten Feldes von wenigen Nanometern bis hin in den Mikrometerbereich.^[84,85]

Gibt es ein Konzentrationsprofil oberhalb einer Grenzfläche so kann man dieses mit Hilfe der WEDLS-Technik bestimmen, da die Moden des Wellenleiters sensitiv gegenüber kleinen Veränderungen im Brechungsindex sind und unterschiedliche Eindringtiefen haben.

Bisher wurde nur erwähnt, dass es bei der EWDLS- und WEDLS-Technik möglich ist, die Eindringtiefe der evaneszenten Welle zu verändern. Möchte man jedoch die Bewegung von Teilchen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der evaneszenten Welle in der Nähe einer Metalloberfläche untersuchen, ist man an die REDLS-Technik gebunden. Auch bei der REDLS-Technik ist es möglich, die Eindringtiefe der evaneszenten Welle (des Oberflächenplasmons) zu verändern. Im Folgenden werden hierzu drei Beispiele gegeben:

1. Indem man unterschiedliche Laserwellenlängen zur Anregung des Oberflächenplasmons ($560nm < \lambda < 1000nm$) verwendet, kann man in-situ die Eindringtiefe zwischen 100nm und 600nm variieren.^[21] Allerdings hängt die Quantenausbeute der Avalanche Photodioden ebenfalls von der Wellenlänge ab. So haben die in dieser Arbeit verwendeten Avalanche Photodioden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1000nm$ nur noch eine Quantenausbeute von $Q \approx 15\%$ verglichen mit der Quantenausbeute von $Q \approx 70\%$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8nm$.^[134]
2. Man kann die Eindringtiefe der evaneszenten Welle des Oberflächenplasmons bei konstanter Wellenlänge verändern, indem man eine andere Konfiguration zur Oberflächenplasmonenanregung verwendet. Es ist möglich so genannte langreichweitige oder kurzreichweitige Oberflächenplasmonen (LR-SP: long range surface plasmon resonance oder SR-SP: short range surface plasmon resonance) anzuregen:^[21,150,151] SR-SP können verwendet werden, um die Eindringtiefe der evaneszenten Welle bis herab auf 10nm zu reduzieren.^[110,152] Allerdings sollte der Anteil des gestreuten Lichts bei derartig kleinen Eindringtiefen aufgrund des winzigen Streuvolumens gering sein. LR-SP können dagegen benutzt werden, um die Eindringtiefe der evaneszenten Welle auf einige hundert Nanometer bis hin in den Mikrometerbereich zu

erweitern.^[110,152] Abbildung 10.5 zeigt die ersten REDLS-Messungen unter Verwendung eines LR-SP.* Die Initial-Slope Analyse zeigt einen deutlichen Unterschied der beiden Korrelationsfunktionen. Während bei Verwendung des Oberflächenplasmons die Zerfallsrate $\Gamma = 1571/s$ beträgt, erhält man bei Beleuchtung der Partikel mit einem LR-SP eine höhere Zerfallsrate von $\Gamma = 1851/s$. Dies war zu erwarten, da das LR-SP mit $\xi \approx 600nm$ eine 3-fach höhere Eindringtiefe hat im Vergleich zum Oberflächenplasmon und man somit auch die Diffusion von Teilchen, die etwas weiter entfernt sind von der Grenzfläche misst. Da sich diese Teilchen laut der hydrodynamischen Theorie schneller bewegen erhält man bei Verwendung des LR-SP eine höhere Zerfallsrate. Weitere - vor allem winkelabhängige Messungen - sind in Arbeit. Ein Vorteil des LR-SP ist die hohe Intensitätsverstärkung des evaneszenten Feldes von $F \approx 100$, die aus dem Quadrat des elektrischen Feldes direkt an der Grenzfläche ermittelt wird (Inset in Abbildung 10.5).

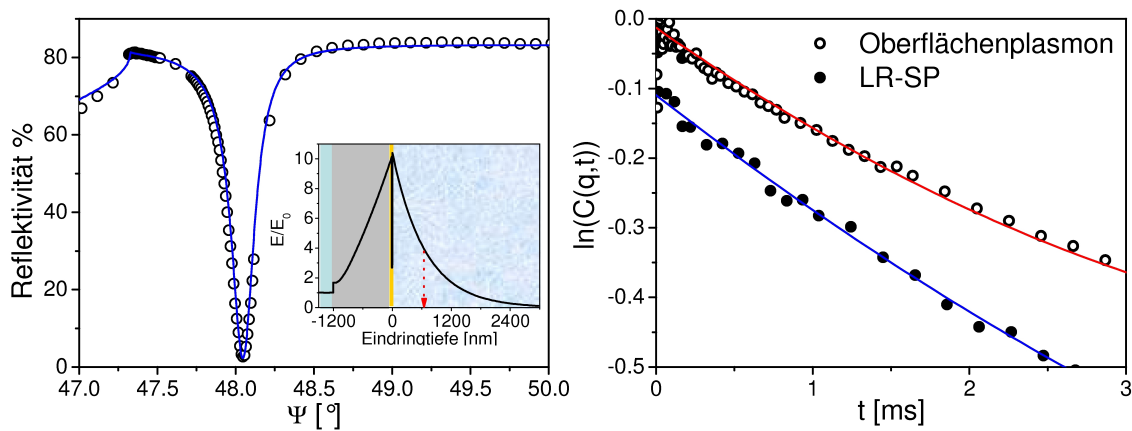


Abbildung 10.5 Links: Reflektivitätsscan eines N-LaSF9/Cytop/Gold/Wasserschichtsystems. Das Inset zeigt die elektrische Feldverteilung, die mit Hilfe eines Fits (Linie) aus dem Reflektivitätsscan ermittelt wurde. Die gestrichelte vertikale Linie zeigt die Eindringtiefe ξ . **Rechts:** Initial Slope zweier Korrelationsfunktionen mit $R_h = 204nm$ PS-Latex-Partikeln, die mit der REDLS-Technik gemessen wurden unter Verwendung eines LR-SP ($\xi \approx 600nm$) und eines Oberflächenplasmons ($\xi \approx 200nm$). Zur besseren Darstellung wurden die Basislinien verschoben.

*Um das LR-SP anzuregen, wurde ein ca. 1190nm Cytop-Film auf einen N-LaSF9 Objektträger durch Spin-Coating aufgebracht und anschließend mit einer 11.4nm dicken Goldschicht bedampft (Die Werte wurden dem WINSPELL^[83]-Fit entnommen). Anschließend wurde der Objektträger an ein N-LaSF9 Prisma mit Immersionsöl optisch gekoppelt. Das Schichtsystem wurde von Jakub Dostálek (Austrian Institute of Technology) bereitgestellt.

3. Möchte man die Eindringtiefe der evaneszenten Welle in-situ variieren und die Messung bei ein und derselben Wellenlänge durchführen, kann man so genannte "coupled long range surface plasmons" verwenden. Diese ermöglichen zum Beispiel die Anregung evaneszenter Felder mit $\xi_1=360\text{nm}$ und $\xi_2=950\text{nm}$ bei einer Wellenlänge von $\lambda=632.8\text{nm}$.^[143]

In dieser Arbeit wurden nur hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen Partikel und Grenzfläche berücksichtigt, um das Diffusionsverhalten der Partikel zu beschreiben. Der Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Partikel und Grenzfläche auf die Diffusion nahe der Grenzfläche wurde in dieser Arbeit vernachlässigt, da Messungen mit einer Salzkonzentration von $c_{\text{NaCl}}=1\text{mM}$ NaCl innerhalb des Fehlerbereichs identisch waren.* Dieses Ergebnis erhielt man bei den WEDLS-Messungen, bei Verwendung der positiv geladenen Partikel und der mit Cysteamin funktionalisierten Goldgrenzfläche, bei den negativ geladenen Partikeln und einer unfunktionalisierten Goldgrenzfläche, sowie für negativ geladene Partikel und einer negativ geladenen[†] Goldgrenzfläche. Messungen mit höheren Salzkonzentrationen (70-100 mMol NaCl) führten zu einer Agglomeration der Partikel im Laufe der Zeit. Eine genauere Untersuchung des Einflusses elektrostatischer Wechselwirkungen ist in Arbeit. Hierfür sind Messungen mit verschiedenen Salzkonzentrationen (z.B. 0.1mMol, 5mMol, 30mMol) in Planung.

Auch der Einsatz der Elektrochemie bei der REDLS-Technik liefert eine Reihe neuer interessanter Möglichkeiten im Gebiet der Lichtstreuung in evaneszenter Geometrie. So kann zum Beispiel der Einfluss elektrischer Felder auf die Diffusion von magnetischen Partikeln in der Nähe einer Grenzfläche untersucht werden. Aber auch der Einsatz von elektrochemischen Messtechniken, wie zum Beispiel der Cyclovoltametrie oder der Impedanzspektroskopie wird aufgrund der Goldschicht, die als Arbeitselektrode verwendet werden kann, ermöglicht.^[22] Allerdings ist der Einsatz der Elektrochemie nicht auf die REDLS-Technik beschränkt. So kann die WEDLS-Technik (oder EWDLS-Technik) auf elektrochemische Anwendungen durch die Verwendung von transparenten leitenden Filmen^[153] erweitert werden.

Mit der REDLS- und WEDLS-Technik ist man nicht auf die Messung der Diffusion oder Rotation von Partikeln in der Nähe einer Grenzfläche beschränkt. Mit der dynamischen Lichtstreuung - und damit auch mit den in dieser Arbeit neu entwickelten Lichtstreutechniken - ist es möglich die Dynamik von Polymeren zu messen. So wird derzeit am Institut im Rahmen eines Schwerpunktprogramms der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG

*Dies entspricht einer Debye-Länge^[25] von:

$$\lambda_D = \frac{3.04\text{\AA}}{\sqrt{c_{\text{NaCl}}\text{M}^{-1}}} \approx 9.7\text{nm}.$$

[†]Die negativ geladenen Goldgrenzfläche wurde mit Hilfe eines Carboxyl-Monolayers erzeugt. Hierzu wurden die mit Cr-Au bedampften Substrate für 12h in einer 1mg/ml 11 Mercaptoundecanoic acid (Sigma) Ethanollösung gelagert.

SPP1369 Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases) der Einfluss einer Goldoberfläche auf das Relaxationsverhalten eines Polymers mit Hilfe der REDLS-Technik untersucht.^[154]

Der klassische Gebrauch der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie und der Metallfilm verstärkte Leckwellenleitermoden-Spektroskopie als Biosensor^[155] kann von nun an durch die im Rahmen der Dissertation entwickelten Techniken ergänzt werden, um nun auch die Dynamik von Prozessen an der Oberfläche zu messen.

Die Möglichkeit der Detektion von Modifikationen an der Grenzfläche, sowie die hohe zeitliche und räumliche Auflösung der REDLS- und WEDLS-Technik erlauben es vielleicht in Zukunft auch nähere Informationen über die Eigenbewegung von oberflächengebundenen Lipiddoppelschichtmembranen^[156], Proteinen oder Zellen, sowie Transportphänomenen jeglicher Art zu und weg von einer Grenzfläche zu erhalten.

Anhang

A Herleitung der orts- und zeitabhängigen Feldverteilung der Oberflächenplasmonenwellen

Zur Herleitung der orts- und zeitabhängigen Feldverteilung der Oberflächenplasmonen benötigt man die makroskopischen Maxwellgleichungen in Materie (MKSA-System)^[32]:

$$\operatorname{div} \vec{D} = \varrho \quad (\text{A.1})$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{j} \quad (\text{A.4})$$

mit der elektrischen Flussdichte \vec{D} , der elektrischen Feldstärke \vec{E} , der magnetischen Flussdichte \vec{B} und der magnetischen Feldstärke \vec{H} . ϱ und \vec{j} repräsentieren die Ladungs- und Stromdichte. Betrachtet man nun ein homogenes isotropes Medium, bei dem sowohl die Ladungs- als auch die Stromdichte Null sind, so vereinfachen sich die Maxwellgleichungen mit Hilfe von:

$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu \mu_0} \quad \vec{j}_{\text{ext}} = 0 \quad \varrho_{\text{ext}} = 0,$$

zu:

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} + \mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} - \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Hierbei sind $\epsilon = \epsilon(\omega)$ und $\mu = \mu(\omega)$ die makroskopischen Responsefunktionen. In den Gleichungen A.5-A.8 wurde vorausgesetzt, dass Silber, Cr und Gold^[157] genauso wie ein Dielektrikum^[158] eine Permeabilität von $\mu \approx 1$ besitzen. Unter Annahme von Laserlicht, welches in guter Näherung monochromatisch ist, wird hier dispersionsfrei gerechnet. Des Weiteren wird ohne Absorption gerechnet. Der Extinktionskoeffizient beziehungsweise der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten wird deshalb vernachlässigt. Im Folgenden wird das magnetische Feld betrachtet. Berechnungen für das elektrische Feld ergeben sich

analog. Mit Hilfe von

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{H} = -\Delta \vec{H}, \quad c = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}}$$

und Gleichung (A.6) lässt sich Gleichung (A.8) umformen zu:

$$\Delta \vec{H} = \epsilon \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (\text{A.9})$$

Gesucht wird eine Lösung der Wellengleichung für den monochromatischen Fall. Für die Lösung dieses Problems wählt man den folgenden Ansatz:^[32]

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) \cdot e^{(-i\omega t)} \quad (\text{A.10})$$

Setzt man Gleichung (A.10) in Gleichung (A.9) ein, so erhält man die zeitunabhängige Helmholtzgleichung:

$$\left(\Delta + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon\right) \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.11})$$

Diese wird durch den Ansatz

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_0 \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.12})$$

mit beliebiger Amplitude \vec{H}_0 gelöst.^[32]

Damit erhält man:

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{A.13})$$

Durch Einsetzen von Gleichung A.13 in Gleichung (A.9) bekommt man die folgende Bedingung:

$$\begin{aligned} -\vec{k}^2 + \frac{\omega^2 \epsilon}{c^2} &= 0 \\ \Rightarrow \omega^2 &= \frac{c^2 \vec{k}^2}{\epsilon} = \frac{c^2 \vec{k}^2}{n^2} \end{aligned}$$

Die Lösung von Gleichung (A.11) stellt eine ebene Welle dar.^[32] Wählt man einen festen Wellenvektor \vec{k}_0 (reell, beliebige feste Richtung) und eine reelle Amplitude \vec{H}_0 (beliebig, aber fest), erhält man den Spezialfall einer linear polarisierten Welle.

Im Folgenden soll nun der Fall einer linear polarisierten Welle, die auf eine Grenzfläche trifft, untersucht werden. Es wird eine Grenzfläche zwischen einem Metall (1) und einem Dielektrikum (2) mit den dazugehörigen Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 betrachtet. Die Grenzfläche soll - wie in Abbildung (2.3) zu sehen - in der x-y-Ebene lokalisiert sein und durch die Stelle $z = 0$ gehen.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit $k_{y1} = k_{y2} = k_y = 0$ und $k_{x1} = k_{x2} = k_x$ schreiben.

Unser Ansatz (A.12) vereinfacht sich dann zu:

$$\vec{H}_1(\vec{r}, t) = \vec{H}_{01} \cdot e^{ik_x \cdot x - ik_{z1} \cdot z - i\omega \cdot t}, \quad z < 0 \quad (\text{A.14})$$

$$\vec{H}_2(\vec{r}, t) = \vec{H}_{02} \cdot e^{ik_x \cdot x + ik_{z_2} \cdot z - i\omega \cdot t} \quad , z > 0 \quad (\text{A.15})$$

Nichtstrahlende Oberflächenplasmonen sind Lösungen der Maxwellgleichungen, bei denen das elektromagnetische Feld an der Grenzfläche gebunden ist und an ihr entlang propagiert*. Diese Tatsache fordert:^[31]

$$Re\{k_{z_1}\} = 0 \quad \text{und} \quad Re\{k_{z_2}\} = 0 \quad \text{bzw.} \quad Re\{k_x\} > 0. \quad (\text{A.16})$$

Da das elektromagnetische Feld für $|z| \rightarrow \infty$ nicht unendlich groß werden darf, muss zudem

$$Im\{k_{z_1}\} > 0 \quad \text{und} \quad Im\{k_{z_2}\} > 0 \quad (\text{A.17})$$

gelten. Da Absorptionsverluste vernachlässigt werden, gilt außerdem:[†]

$$Im\{k_x\} = 0. \quad (\text{A.18})$$

Einsetzen von Gleichung (A.14) in Gleichung (A.11) und Ausführen des Laplace-Operators liefert in beiden Fällen:

$$k_{z_{1/2}}^2 + k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{1/2},$$

und man erhält:

$$k_{z_{1/2}} = \pm \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{1/2} - k_x^2}. \quad (\text{A.19})$$

Aufgrund der obigen Annahmen ist die Wurzel rein imaginär. Das (-)-Vorzeichen führt wegen der Bedingung (A.17) zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Somit erhält man die folgende Feldverteilung:

$$\vec{H}_1(\vec{r}, t) = \vec{H}_{01} \cdot e^{ik_x \cdot x - ik_{z_1} \cdot z - i\omega \cdot t} \quad \text{mit} \quad k_{z_1} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_x^2} \quad , z < 0 \quad (\text{A.20})$$

$$\vec{H}_2(\vec{r}, t) = \vec{H}_{02} \cdot e^{ik_x \cdot x + ik_{z_2} \cdot z - i\omega \cdot t} \quad \text{mit} \quad k_{z_2} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_2 - k_x^2} \quad , z > 0 \quad (\text{A.21})$$

Die Symmetrie ermöglicht die Separation der elektromagnetischen Felder in p- und s-Polarisation. Die linear polarisierte Welle kann in eine transversal magnetische (p-polarisierte, TM-polarisierte) und in eine transversal elektrische polarisierte (s-polarisierte, TE-polarisierte) Welle aufgeteilt werden.^[29] Das Problem kann somit für s- und p-Polarisation getrennt betrachtet werden. Jede andere Polarisation ergibt sich als lineare Superposition.

*Für $Re\{k_{z_2}\} \neq 0$ zeigt die Lösung einen oszillierenden Charakter. In diesem Fall erhält man die strahlenden Oberflächenplasmonenmoden, die ihre elektromagnetische Energie an die Umgebung abgeben und daher instabil sind. Sie werden auch als virtuell bezeichnet.^[36,159]

[†]Da Absorptionsverluste und damit die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen ϵ_1 und ϵ_2 vernachlässigt werden, propagiert die Welle unendlich lange an der Oberfläche.

Für die p -Polarisation gilt:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = (E_x, 0, E_z) \quad \text{und} \quad \vec{H}(\vec{r}, t) = (0, H_y, 0).$$

Verwendet man diese Voraussetzung in Gleichung (A.8) erhält man:

$$-\frac{\partial}{\partial z} H_y \cdot \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial x} H_y \cdot \vec{e}_z = \frac{1}{c} \epsilon \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (\text{A.22})$$

Nun wird die x -Komponente für beide Medien genauer betrachtet:

$$-\frac{\partial}{\partial z} H_y = \frac{1}{c} \epsilon \frac{\partial}{\partial t} E_x. \quad (\text{A.23})$$

Mit Hilfe von Gleichung (A.20) bzw. (A.21) kann man Gleichung (A.23) umformen zu:

$$E_x = -\frac{ic}{\omega \epsilon} \frac{\partial}{\partial z} H_y \quad (\text{A.24})$$

Nähert man sich der Stelle $z=0$ von der Seite des Metalls, so erhält man mit Gleichung (A.20):

$$E_{x_1} = \frac{ic}{\epsilon_1 \omega} (-ik_{z_1}) H_{y_1}$$

Analog erhält man mit Gleichung (A.21):

$$E_{x_2} = \frac{ic}{\epsilon_2 \omega} (ik_{z_2}) H_{y_2}$$

Durch die Kontinuitätsbedingungen* an der Stelle $z = 0$:

$$E_{x_1} = E_{x_2} \quad \text{und} \quad H_{y_1} = H_{y_2}$$

resultiert daraus die Existenzbedingung für Oberflächenplasmonen:

$$\frac{k_{z_1}}{k_{z_2}} = -\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (\text{A.25})$$

Diese Gleichung kann unter Berücksichtigung von Gleichung (A.16) und (A.17) nur erfüllt werden, wenn die dielektrischen Konstanten ϵ_1 und ϵ_2 unterschiedliche Vorzeichen haben.^[160] Diese Bedingung ist an Grenzflächen zwischen einem Dielektrikum und einem Metall im optischen Frequenzbereich erfüllt.^[23]

Nun setzt man k_{z_1} und k_{z_2} aus den Gleichungen (A.20) und (A.21) ein und bekommt:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (\text{A.26})$$

*Aus den Maxwellgleichungen kann man die Stetigkeitsbedingungen für die Felder an der Grenzfläche unseres Problems bestimmen. Die Vektorkomponenten von \vec{E} und \vec{H} parallel zur Grenzfläche müssen kontinuierlich von einem ins andere Medium gehen.^[32]

Damit erhält man die gesamte orts- und zeitabhängige Feldverteilung des magnetischen Feldes* in den beiden Medien:

$$\vec{H}_1(x, z, t) = \vec{H}_{01} \cdot e^{-ik_{z1} \cdot z + ik_x \cdot x - i\omega t} \quad , z < 0 \quad (\text{A.27})$$

$$\vec{H}_2(x, z, t) = \vec{H}_{02} \cdot e^{ik_{z2} \cdot z + ik_x \cdot x - i\omega t} \quad , z > 0$$

mit:

$$k_{z1} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad k_{z2} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad k_x = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$$

Die Eindringtiefen senkrecht zur Grenzfläche, nach denen das Feld in den beiden Medien auf $1/e$ abgefallen ist, berechnen sich als Kehrwert des jeweiligen $|k_z|$.^[31]

Für die *s*-Polarisation gilt:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = (0, E_y, 0) \quad \text{und} \quad \vec{H}(\vec{r}, t) = (H_x, 0, H_z).$$

Oberflächenplasmonen können mit s-polarisiertem Licht nicht angeregt werden.^[23] Dieser Sachverhalt wird im Folgenden bewiesen. Hierzu wird die Komponente H_z für beide Medien mit Hilfe der Gleichungen (A.6) und (A.13) und Berücksichtigung von s-Polarisation berechnet:

$$-\frac{\partial}{\partial z} E_y \cdot \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial x} E_y \cdot \vec{e}_z = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{H}(\vec{r}, t). \quad (\text{A.28})$$

Nun wird die x-Komponente für beide Medien genauer betrachtet:

$$\frac{\partial}{\partial z} E_y = \frac{\partial}{\partial t} H_x. \quad (\text{A.29})$$

Nähert man sich der Stelle $z=0$ von der Seite des Metalls, so bekommt man:

$$ik_{z1} E_{y1} = i\omega H_{x1}. \quad (\text{A.30})$$

Nähert man sich der Stelle $z=0$ von der Seite des Dielektrikums erhält man:

$$ik_{z2} E_{y2} = -i\omega H_{x2}. \quad (\text{A.31})$$

Durch die Kontinuitätsbedingungen an der Stelle $z = 0$

$$E_{y1} = E_{y2} \quad H_{x1} = H_{x2}$$

resultiert die Relation:

$$k_{z1} + k_{z2} = 0. \quad (\text{A.32})$$

*Die gesamte orts- und zeitabhängige Feldverteilung des elektrischen Feldes ergibt sich analog.

Auf Grund der Gleichungen (A.16) und (A.17) kann Gleichung (A.32) nie erfüllt werden. Eine Anregung von Oberflächenplasmonen-Wellen ist mit s-polarisiertem Licht daher nicht möglich. Für eine weitere Vertiefung der Theorie über Oberflächenplasmonen wird auf die Literatur verwiesen.^[161]

B Brechungsindex von Polymethylmethacrylat und Polystyrol bei $\lambda=632.8\text{nm}$

Mit Hilfe von Abbildung B.1 erhält man die in dieser Arbeit für die Simulationen verwendeten Brechungsindizes von $n=1.490$ ($\epsilon_1 = 2.220$) für PMMA und $n=1.587$ ($\epsilon_1 = 2.519$) für PS. Eine Veränderung der Brechungsindizes nahe einer Oberfläche wird bei den Simulationen vernachlässigt.

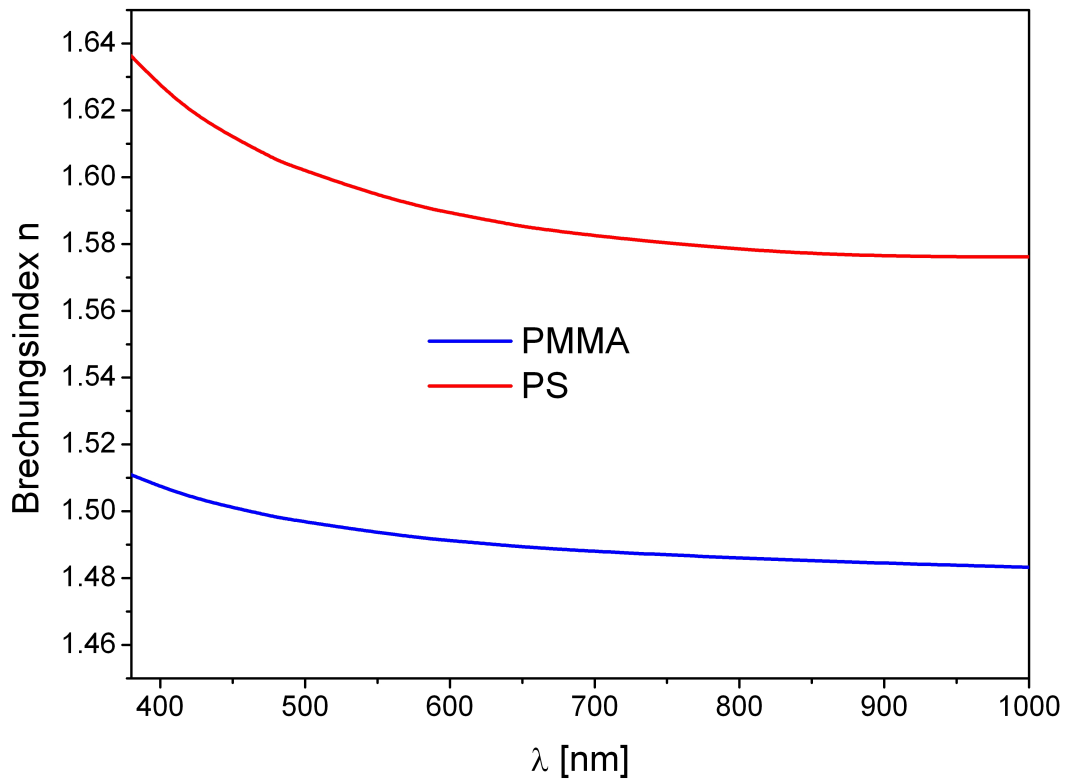


Abbildung B.1 Brechungsindex von Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS) für verschiedene Wellenlängen.^[49]

C Bilder des Messaufbaus

Abbildung C.1 zeigt Skizzen und Fotos des Messaufbaus für die Kombination von evaneszenten Wellen mit dynamischer Lichtstreuung in den zwei Konfigurationen: Reflektivitätsmessung und Streulichtmessung. Mit Hilfe eines Klappspiegels (6) lassen sich die Photodiode für die Reflektivitätsmessung (4) und das DLS-Detektor-System (5) selektiv auswählen.

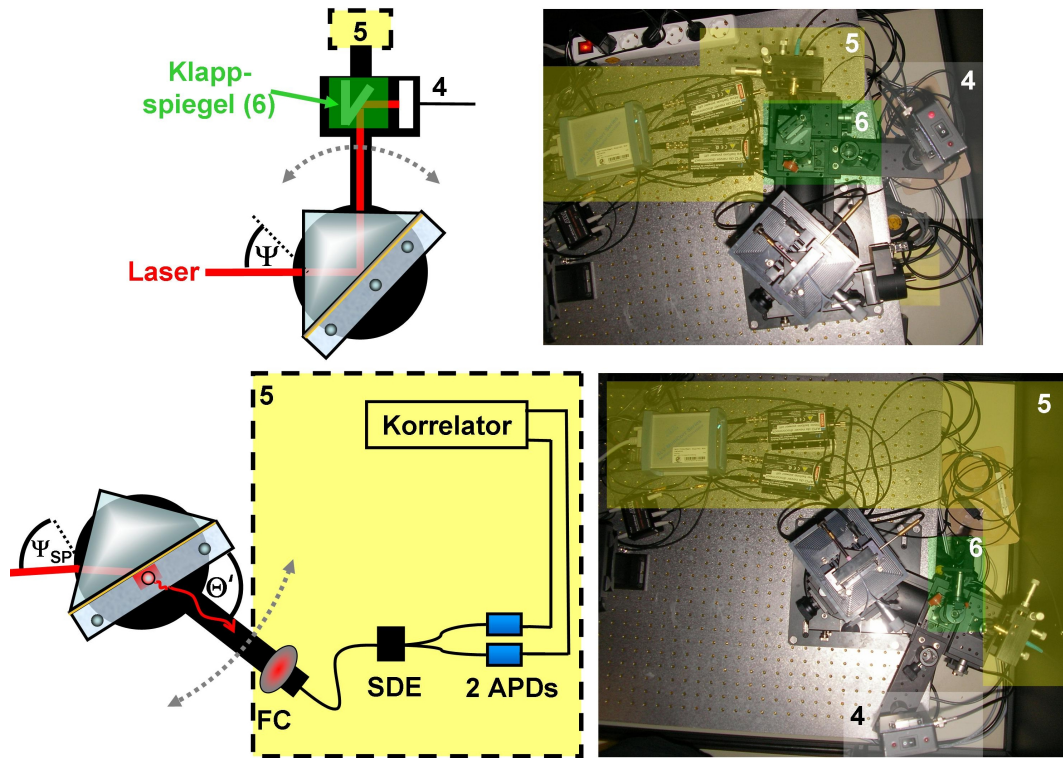


Abbildung C.1 Skizzen und Fotos des Messaufbaus für die Kombination von evaneszenten Wellen mit dynamischer Lichtstreuung. **Oben:** Reflektivitätsmessung. **Unten:** Streulichtmessung. Im unteren Bild sind Klappspiegel und Photodiode aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

D Einfluss des Indexmatches auf das SPR-Spektrum

Verwendet man in der SPR-Spektroskopie für die optische Kopplung zwischen Objektträger und Prisma Indexmatch, das nicht den passenden Brechungsindex hat, so können Interferenzeffekte auftreten.^[55] Dies ist in Abbildung D.1 am Beispiel von N-LaSF9 ($n = 1.845$) und einem Immersionsöl mit $n = 1.693$ gezeigt. Ab einem Winkel $\Psi > 65^\circ$ tritt ein zusätzliches Signal auf. Die Winkelabhängigkeit dieses Signals ist in guter Übereinstimmung mit der Winkelabhängigkeit der Reflektivität an einer $n = 1.845/n = 1.693$ -Grenzfläche. Das zusätzliche Signal hat seinen Ursprung in der Interferenz des reflektierten Strahls an der $n = 1.845/n = 1.693$ -Grenzfläche mit dem reflektierten Strahl an der Grenzfläche N-LaSF9-Objektträger/Luft.^[55] Den endgültigen Beweis, dass es sich bei diesem Signal um das Immersionsöl handelt, liefert die Reflektivitätsmessung eines direkt aufgedampften Prismas. Bei dieser Messung treten die Interferenzeffekte nicht auf (Abbildung D.1).

Im Laufe der Dissertation wurden die optischen Materialien auf N-LaK8-Prisma, N-LaK8-Objektträger ($n = 1.710$) und Immersionsöl mit Brechungsindex $n = 1.709$ umgestellt, um die Interferenzeffekte zu minimieren (Abbildung D.1).

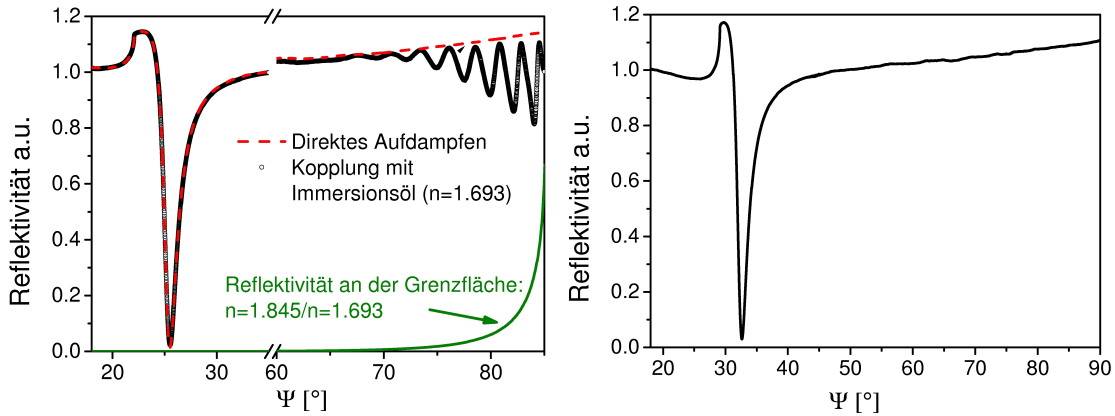


Abbildung D.1 Links: Vergleich der SPR-Spektren von einem direkt aufgedampften N-LaSF9 Prisma ($n = 1.845$) und einem aufgedampften N-LaSF9 Objektträger, der mit nicht passendem Indexmatch ($n = 1.693$) optisch an ein N-LaSF9 Prisma gekoppelt wurde. Außerdem ist eine Simulation der winkelabhängigen Reflektivität an einer Grenzfläche $n = 1.845/n = 1.693$ gezeigt. **Rechts:** SPR-Spektrum eines aufgedampften N-LaK8 Objektträgers ($n = 1.710$), der mit (fast) ideal passendem Immersionsöl ($n = 1.709$) optisch an ein N-LaK8 Prisma gekoppelt wurde.

E Fabry-Perot Effekt bei der Single-Mode Faser und der "Static and Dynamic Enhancer"

Abbildung E.1 zeigt Korrelationsfunktionen $g_1(q, t)$, die gemessen wurden indem der Laserstrahl direkt auf das DLS-Detektor-System justiert wurde. Bei Verwendung einer gewöhnlichen Single-Mode Faser ist deutlich eine zusätzliche Korrelation zu erkennen. Nach dem Einbau des Static and Dynamic Enhancer wird dieser Beitrag entfernt, so dass nur noch eine Basislinie detektiert wird.*

Eine detaillierte Beschreibung dieses Phänomens ist in der Literatur zu finden.^[27] Als Ursprung dieser störenden Korrelationen wurden Mehrfachreflexionen an den Faserenden identifiziert. Die Single-Mode Faser stellt mit ihren reflektierenden Faserenden einen Fabry-Perot Resonator da. Veränderungen der optischen Weglänge der Faser können dann zu einem zusätzlichen Korrelationssignal führen. Fluktuationen der optischen Weglänge

$$\Omega = \int_0^L ds \cdot n \quad (\text{E.1})$$

in einer Single-Mode Faser der Länge L können durch mechanische und thermische Fluktuationen hervorgerufen werden. Diese haben Einfluss auf den Brechungsindex n der Faser. Vernachlässigt man die mechanischen Effekte[†] und konzentriert sich auf die thermischen Effekten, so stellt man fest, dass Temperaturfluktuationen die optische Weglänge auf zwei Wegen beeinflussen: Sowohl die Länge L der Faser als auch der Brechungsindex n der Faser hängen von der Temperatur ab. Temperaturfluktuationen von 0.01K reichen bei einer Faserlänge von 2m aus, um Signalfuktuationen zu erzeugen, die zu der in Abbildung E.1 gezeigten Korrelation führen.^[27]

Um die Signalfuktuationen zu minimieren wurde in dieser Arbeit versucht die Menge des reflektierten Lichts an den Enden der Faser zu verringern. Allerdings führte die Verwendung von Single-Mode Fasern mit Endflächen, die winklig zur Faserachse standen (8°) nicht zu einer Kontrastreduktion der störenden Korrelation.

Der "Static and Dynamic Enhancer" verringert dagegen den Kontrast der Korrelation um mehrere Größenordnungen. Der "Static and Dynamic Enhancer" besteht aus einem Single-Mode Strahlteiler an dessen Enden jeweils eine Multi-Mode Faser optisch gekoppelt wird. Die Multi-Mode Fasern sind mit den Avalanche Photodioden verbunden (Abbildung E.1).

Die Multi-Mode Faser scambelt (verwüfelt) die Moden des gestreuten Lichts und das durch Mehrfachreflexion an den Faserenden generierten Lichts. Dadurch wird der Fabry-Perot Effekt minimiert.

*Der "Static and Dynamic Enhancer" ist seit den frühen 90ern Standard-Technologie bei der ALV-GmbH (Langen, Deutschland) und wird dort hauptsächlich bei der statischen Lichtstreuung verwendet. Bei der statischen Lichtstreuung ist eine Messung ohne den "Static and Dynamic Enhancer" kaum besser als mit $\pm 2\%$ Intensitätsstabilität entlang der q-Achse möglich.^[129]

[†]Mechanischen Stress, wie zum Beispiel Biegung oder Vibrationen der Faser können Veränderungen im Brechungsindex n hervorrufen.

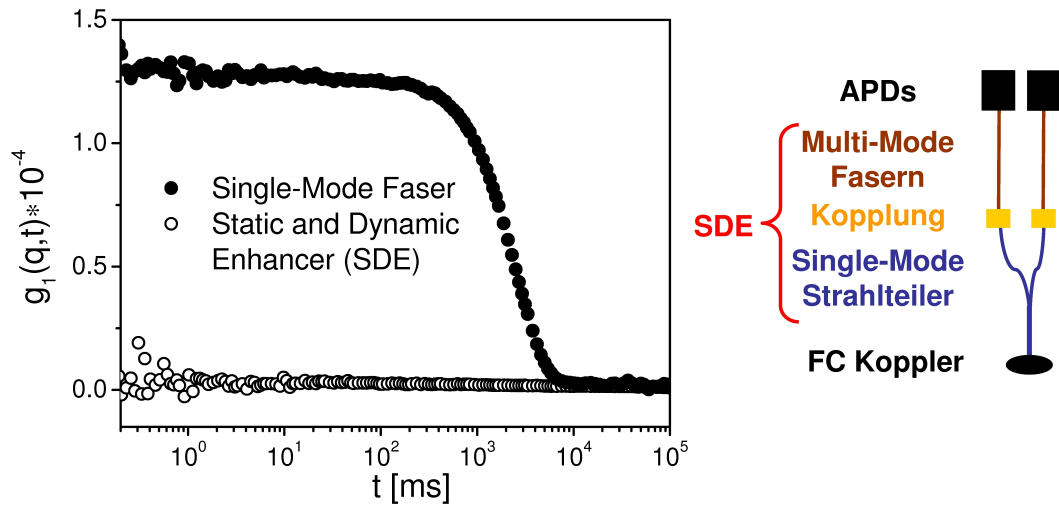


Abbildung E.1 Korrelationsfunktionen $g_1(q,t)$, die gemessen wurden, indem der Laserstrahl direkt auf das DLS-Detektor-System - mit und ohne "Static and Dynamic Enhancer" (SDE) - justiert wurde. Die Skizze zeigt den Aufbau des SDE. Zusätzlich sind der Faser-Koppler (FC: fibre coupler) und die zwei Avalanche Photodioden (APD) dargestellt.

F Pseudo-cross-Korrelation

Abbildung F.1 zeigt Korrelationsfunktionen $g_1(q, t)$, die gemessen wurden, indem der Laserstrahl direkt auf das DLS-Detektor-System justiert wurde. Verwendet man lediglich einen Detektor, so entsteht ein zusätzliches Korrelationssignal im sub- μs -Bereich. Durch die Pseudo-cross-Korrelation wird dieser Beitrag entfernt und man erhält eine Nulllinie.

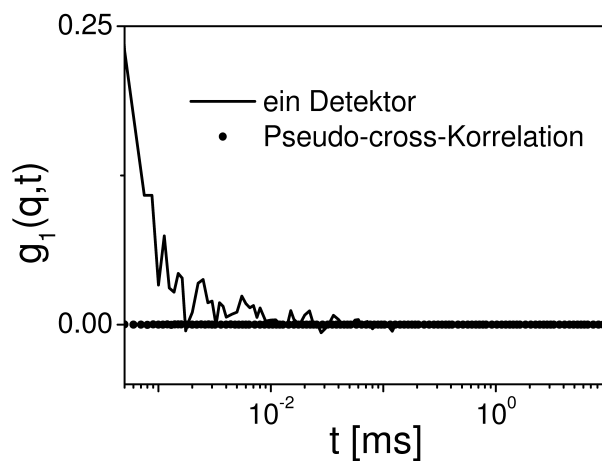


Abbildung F.1 Korrelationsfunktionen $g_1(q, t)$, die gemessen wurden, indem der Laserstrahl direkt auf das DLS-Detektor-System justiert wurde (mit und ohne Pseudo-cross-Korrelation).

G Oberflächenplasmonenstrahlung

Abbildung G.1 zeigt einen Reflektivitätsscan. Die Reflektivität ist auf die einfallende Intensität I_0 normiert. Ab einem Winkel $\Psi > \Psi_c$ wird das Licht total reflektiert. Die Tatsache, dass die Reflektivität nach der Totalreflexion unter 80% fällt erklärt sich durch Reflexionsverluste: So wird das Licht zum Beispiel an der Grenzfläche Luft/Prisma reflektiert, trifft nicht die Photodiode und führt damit zu einer verminderten Reflektivität. Dieser reflektierte Strahl mit der Intensität I_B kann bei der Kretschmann-Raether-Konfiguration zur Justage der SPR-Messung verwendet werden.^[55] Im Resonanzwinkel wird fast das komplette Licht in ein Oberflächenplasmon umgewandelt. Die Intensität des reflektierten Strahls I_R geht fast auf Null zurück.

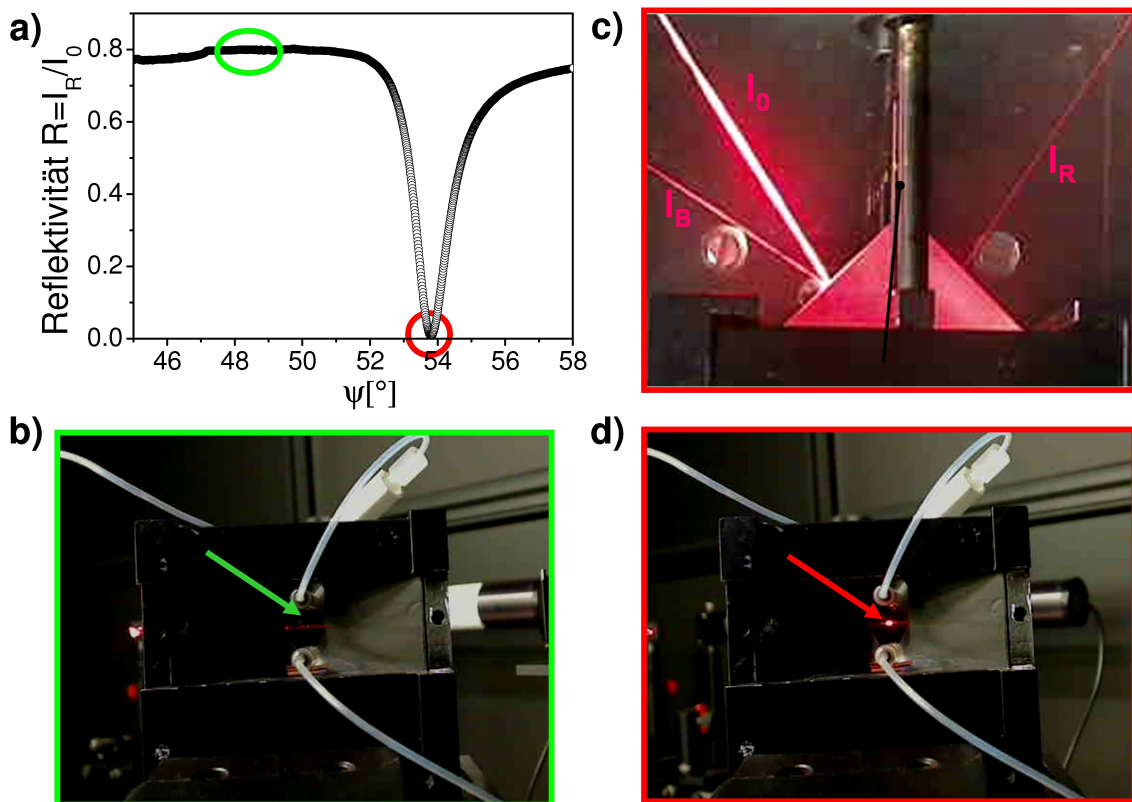


Abbildung G.1 Oben: a) Reflektivitätsscan einer N-LaSF9/Ag Grenzfläche. b) Bild der Messzelle von oben, während der Anregung eines Oberflächenplasmons. Die Intensität des reflektierten Strahls I_R ist kaum zu erkennen. Unten: Bilder aus der Sicht des DLS-Detektor-Systems während der Anregung einer evaneszenten Welle der Totalreflexion (c) und der Anregung eines Oberflächenplasmons (d).

Die Bilder aus der Sicht des DLS-Detektor-Systems während der Totalreflexion und während der Anregung eines Oberflächenplasmons zeigen deutlich den zusätzlichen Lichtbeitrag der Oberflächenplasmonenstrahlung, der bei der Totalreflexion fehlt (Abbildung G.1). Die Oberflächenplasmonenstrahlung vereinfacht die Justage bei der DLS-Messung, da die Apparatur lediglich auf den roten Punkt ausgerichtet werden muss . Zur Demonstration wurde hier ein reiner Silberfilm gewählt, da in diesem Fall die Oberflächenplasmonenstrahlung sehr hoch und damit gut sichtbar ist.

H REDLS und WEDLS: Stabilität der Moden

Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsysteme waren über mehrere Tage stabil und konnten damit für die Experimente verwendet werden (Abbildung H.1):

SPR-Reflektivitätsscans einer Ag/Au-Schicht in Wasser vor und nach (nicht gezeigt) den DLS-Messungen zeigten keine Verschiebung des Resonanzwinkels. Sogar noch nach mehr als 3 Tagen war keine Verschiebung des Resonanzwinkels zu erkennen. Gleiches galt für die Cr/Au- und die mit Cysteamin funktionalisierte Cr/Au-Schicht.

Ein ähnliches Ergebnis erhielt man für die Metallfilm verstärkten Leckwellenleitermoden: Das Wellenleitermodenspektrum in Wasser vor und nach (nicht gezeigt) den DLS-Messungen war identisch. Auch nach mehr als 3 Tagen war keine Verschiebung der Moden zu erkennen.

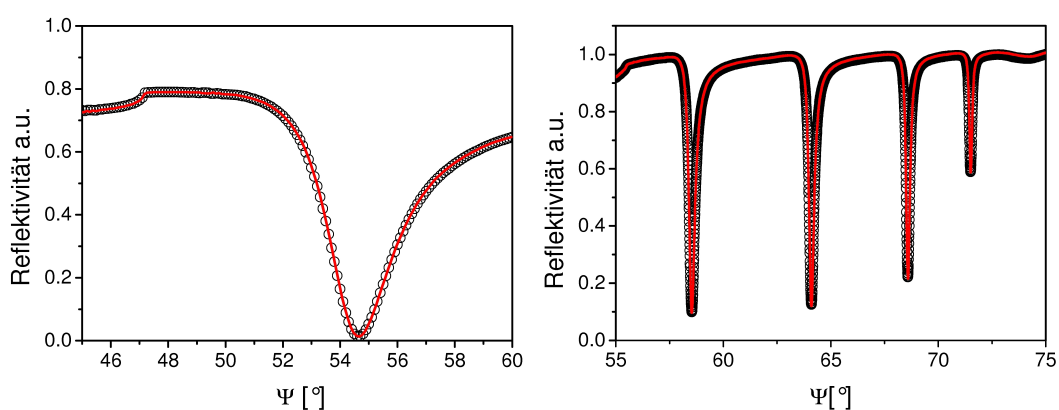


Abbildung H.1 SPR-Reflektivitätsscan einer Ag/Au-Schicht (links) und ein Wellenleitermodenspektrum einer vernetzten, an einer Goldschicht verankerten PMMA-Schicht (rechts) in Wasser vor den DLS-Messungen (\circ). Auch nach mehr als 3 Tagen ist keine Verschiebung des Resonanzwinkels bzw. der Wellenleitermoden zu erkennen (Linie).

I REDLS: Einfluss einer Metalloberfläche auf die Diffusion von $R_h=20\text{nm}$ PS-Latex-Partikeln

Abbildung I.1 zeigt Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen von $R_h=20\text{nm}$ PS-Latex-Partikeln, gemessen mit der dynamischen Lichtstreuung (Linie) und der REDLS-Technik (Symbole). In freier Lösung erhält man mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zerfallsrate und dem Quadrat des Streuvektors ($\Gamma = D_0 q^2$). In diesem Fall ist die Diffusion isotrop. Der Trend der Zerfallsrate bei den Korrelationsfunktionen, die mit REDLS gemessen wurde weicht von dieser linearen q^2 -Abhängigkeit ab. Berücksichtigt man hydrodynamische Effekte und die evaneszente Beleuchtung, so kann die Bewegung von Teilchen nahe einer Grenzfläche durch Gleichung (4.10) beschrieben werden (gestrichelte Linie in Abbildung I.1). Für die Berechnung wurde $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.80D_0$ und $\langle D_{\perp} \rangle = 0.70D_0$ verwendet (ermittelt aus Abbildung 4.4). Die Abweichungen der Messungen von der Theorie sind ähnlich wie bei den $R_h=31\text{nm}$ PS-Latex-Partikeln (Abbildung 8.3).

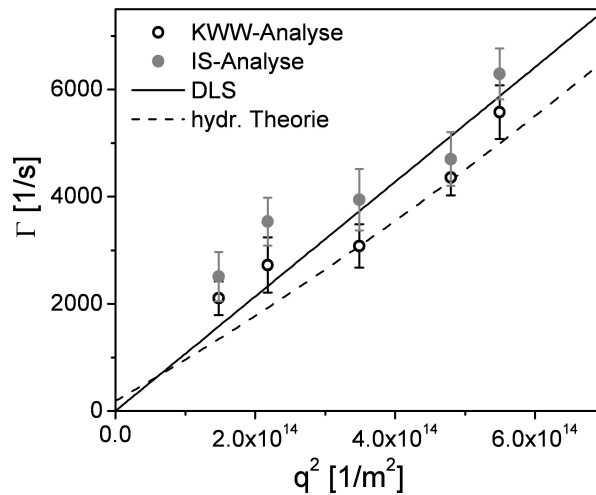


Abbildung I.1 Zerfallsraten der Korrelationsfunktionen von $R_h=20\text{nm}$ PS-Latex-Partikeln, gemessen mit der dynamischen Lichtstreuung (Linie) und der REDLS-Technik (Symbole). Die gestrichelte Linie repräsentiert die hydrodynamische Theorie mit evaneszenter Beleuchtung.

J WEDLS: Beispiel einer Konfiguration mit hoher Feldverstärkung

Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8\text{nm}$ können bei der WEDLS-Technik abhängig von der Konfiguration Intensitätsverstärkungen von mehreren 1000 erreicht werden. Eine realisierbare Wellenleiterkonfiguration wäre zum Beispiel ein $3.5\mu\text{m}$ dicker Cytop Film mit einem Brechungsindex von $n \approx 1.34$ auf einer 38nm dicken Goldschicht. Für diesen Fall liefert die Simulation mit der Software ATSOS^[80] eine Intensitätsverstärkung von $F \approx 2100$ im evaneszenten Anteil der TE₀-Wellenleitermode an einer Gold-Wasser-Grenzfläche (Abbildung J.1).^[84]

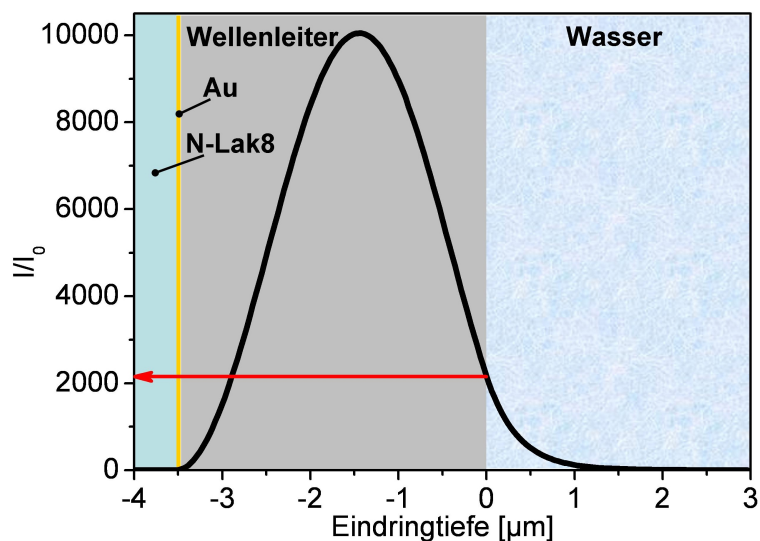


Abbildung J.1 Simulation einer TE₀-Mode eines Metallfilm verstärkten Leckwellenleiters. Gezeigt ist die Intensität des elektrischen Feldes.

K WEDLS: Einfluss der Strahlungsverluste auf die Korrelationsfunktionen

Defekte innerhalb des Wellenleiterfilms führen zu Strahlungsverlusten. Analog zur Oberflächenplasmonenstrahlung bei der REDLS-Technik, können die Strahlungsverluste zu einer Zusatzkorrelation führen.* Das Signal der Strahlungsverluste hat eine ähnliche Winkelabhängigkeit wie das der Oberflächenplasmonenstrahlung (Abbildung K.1). Die Stärke des Signals hängt - wie auch schon bei der REDLS-Technik - von der Qualität der Filme ab. Dies ist in Abbildung K.1 demonstriert. Dort werden Korrelationsfunktionen von zwei Wellenleitern mit unterschiedlich starken Strahlungsverlusten verglichen. Die Korrelationsfunktion, gemessen mit dem Wellenleiter, der geringere Strahlungsverluste aufweist lässt sich durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit einem β -Parameter von 0.95 anfitten. Bei höheren Strahlungsverlusten (mehr als Faktor 10) tritt eine Zusatzkorrelation auf, die ein ähnliches Verhalten, wie das der Simulation in Abschnitt 7.2.4 zeigt.

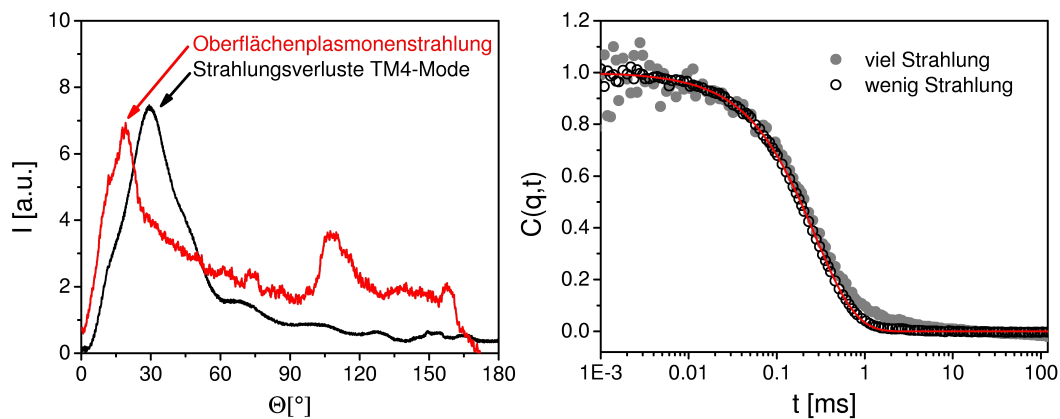


Abbildung K.1 Links: Vergleich der winkelabhängigen Strahlungsverluste des Wellenleiterfilms und der Oberflächenplasmonenstrahlung aus Abbildung 7.4 (geglättet). **Rechts:** Normalisierte Korrelationsfunktionen von PS-Latex Partikeln suspensiert in Wasser ($q=0.023\text{nm}^{-1}$, $R_h=31\text{nm}$, $c=0.6\text{g/l}$) gemessen mit der WEDLS-Technik. Die Eindringtiefen der evaneszenten Wellen waren mit $\xi=280\text{nm}$ (\circ) und $\xi=340\text{nm}$ (\bullet) näherungsweise in derselben Größenordnung.

*Um die Winkelabhängigkeit der Strahlungsverluste des Wellenleiterfilms zu messen, wurde die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit vom Winkel Θ mit Hilfe der Photodiode und des Lock-in-Verstärkers an Luft gemessen.

Literatur

- [1] NA Campell. *Biologie*. Spektrum Akademischer Verlag, 1998.
- [2] JM Berg, JL Tymoczko, and L Stryer. *Biochemistry (Fifth Edition)*. Freeman, WH and Company, 2002.
- [3] H-J Butt, K Graf, and M Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH Verlag, 2003.
- [4] S Granick, SK Kumar, EJ Amis, M Antonietti, AC Balazs, AK Chakraborty, GS Grest, C Hawker, P Janmey, EJ Kramer, R Nuzzo, TP Russell, and CR Safinya. Macromolecules at surfaces: Research challenges and opportunities from tribology to biology. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 41(22):2755–2793, 2003.
- [5] SC Bae and S Granick. Molecular motion at soft and hard interfaces: From phospholipid bilayers to polymers and lubricants. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):353–374, May 2007.
- [6] H Matsuoka, H Morikawa, S Tanimoto, A Kubota, Y Naito, and H Yamaoka. Evaluation of the dynamic properties of polymer latex particles interacting with quartz interface by evanescent wave dynamic light scattering. *Colloid & Polymer Science*, 276(4):349–355, 1998.
- [7] H Matsuoka. Evanescent wave light scattering: A fusion of the evanescent wave and light scattering techniques to the study of colloids and polymers near the interface. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(2):51–67, 2001.
- [8] RC Bell, H Wang, MJ Iedema, and JP Cowin. Nanometer-resolved interfacial fluidity. *Journal of the American Chemical Society*, 125(17):5176–5185, April 2003.
- [9] S Granick. Motions and relaxations of confined liquids. *Science*, 253(5026):1374–1379, September 1991.
- [10] SA Sukhishvili, Y Chen, JD Muller, E Gratton, KS Schweizer, and S Granick. Diffusion of a polymer /‘pancake/’. *Nature*, 406(6792):146, July 2000.
- [11] KD Kihm, A Banerjee, CK Choi, and T Takagi. Near-wall hindered brownian diffusion of nanoparticles examined by three-dimensional ratiometric total internal reflection fluorescence microscopy (3-d r-tirfm). *Experiments in Fluids*, 37(6):811–824, December 2004.
- [12] J Borejdo, N Calander, Z Gryczynski, and I Gryczynski. Fluorescence correlation spectroscopy in surface plasmon coupled emission microscope. *Opt. Express*, 14(17):7878–7888, August 2006.
- [13] C Genet and TW Ebbesen. Light in tiny holes. *Nature*, 445(7123):39–46, January 2007.

- [14] N Calander, P Muthu, Z Gryczynski, I Gryczynski, and J Borejdo. Fluorescence correlation spectroscopy in a reverse kretschmann surface plasmon assisted microscope. *Opt. Express*, 16(17):13381–13390, August 2008.
- [15] KH Lan, N Ostrowsky, and D Sornette. Brownian dynamics close to a wall studied by photon correlation spectroscopy from an evanescent wave. *Physical Review Letters*, 57:17–20, 1986.
- [16] G Fytas, SH Anastasiadis, R Seghrouchni, D Vlassopoulos, J Li, BJ Factor, W Theobald, and C Toprakcioglu. Probing collective motions of terminally anchored polymers. *Science*, 274:2041–2044, 1996.
- [17] P Holmqvist, JKG Dhont, and PR Lang. Colloidal dynamics near a wall studied by evanescent wave light scattering: Experimental and theoretical improvements and methodological limitations. *The Journal of Chemical Physics*, 126:044707, 2007.
- [18] E Abbe. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Archiv für Mikroskopische Anatomie*, 9(1):413–418, 1873.
- [19] R Alvarez-Puebla, LM Liz-Marzan, and FJ Garcia de Abajo. Light concentration at the nanometer scale. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(16):2428–2434, August 2010.
- [20] BJ Berne and R Pecora. *Dynamic Light Scattering: With Applications in Chemistry, Biology and Physics*. Dover, 2000.
- [21] J Homola. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer, 2006.
- [22] AJ Bard and LR Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, 2001.
- [23] W Knoll. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves. *Annual Review of Physical Chemistry*, 49:569–638, 1998.
- [24] J Happel and H Brenner. *Low Reynolds Number Hydrodynamics (Kapitel 7)*. Kluwer (Dordrecht), 1983.
- [25] H-J Butt and M Kappl. *Surface and Interfacial Forces*. Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [26] AJ Goldman, RG Cox, and H Brenner. Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall—i motion through a quiescent fluid. *Chemical Engineering Science*, 22:637–651, 1967.
- [27] MA Plum, J Ricka, J-H Butt, and W Steffen. Anisotropic hindered motion close to an interface studied by resonance enhanced dynamic light scattering. *New Journal of Physics*, *accepted*, 12:103022, 2010.
- [28] ME O’Neill. A slow motion of viscous liquid caused by a slowly moving solit sphere. *Mathematika*, 11:67–74, 1964.

- [29] C Gerthsen. *Gerthsen Physik*. Springer, 2006.
- [30] W Karthe. *Integrierte Optik*. Akadem. Verlagsges. Geest & Portik, 1991.
- [31] H Raether. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. 1988.
- [32] T Fließbach. *Elektrodynamik (4. Auflage)*. Spektrum Akademischer Verlag, 2005.
- [33] M Hosoda, K Sakai, and K Takagi. Measurement of anisotropic brownian motion near an interface by evanescent light-scattering spectroscopy. *Physical Review E*, 58:6275–6280, 1998.
- [34] F de Fornel. *Evanescent Waves: From Newtonian Optics to Atomic Optics*. Springer, 2001.
- [35] M Specht, J Pedarnig, W Heckl, and T Hänsch. Das Plasmonenmikroskop. *Physik in unserer Zeit*, 24:176–179, 1993.
- [36] KL Kliewer and R Fuchs. Collective electronic motion in a metallic slab. *Physical Review*, 153:498–512, 1967.
- [37] RA Ferrell. Predicted radiation of plasma oscillations in metal films. *Physical Review*, 111:1214–1222, 1958.
- [38] W Steinmann. Experimental verification of radiation of plasma oscillations in thin silver films. *Physical Review Letters*, 5:470–472, 1960.
- [39] RW Brown, P Wessel, and EP Trounson. Plasmon reradiation from silver films. *Physical Review Letters*, 5:472–473, 1960.
- [40] CJ Powell and JB Swan. Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium. *Physical Review* ., 118:640–643, 1960.
- [41] AJ McAlister and EA Stern. Plasma resonance absorption in thin metal films. *Physical Review*, 132:1599–1602, 1963.
- [42] J Brambring and H Raether. Plasma radiation from thin silver foils excited by light. *Physical Review Letters*, 15:882–883, 1965.
- [43] J Brambring and H Raether. Plasmaresonanzstrahlung von silber. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 199:118–123, 1967.
- [44] RBM Schasfoort and AJ Tudos. *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. The Royal Society of Chemistry.
- [45] B Rothenhäusler, J Rabe, P Korpiun, and W Knoll. On the decay of plasmon surface polaritons at smooth and rough ag-air interfaces: A reflectance and photo-acoustic study. *Surface Science*, 137:373–383, 1984.

- [46] M Kreiter. *Oberflächenplasmonen-artige Resonanzen auf metallischen Gittern*. PhD thesis, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 2000 (Dissertation).
- [47] A Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 216:398–410, 1968.
- [48] MJ Clerk. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 155:459–512, 1865.
- [49] JD Lytle. *Handbook of Optics, Vol. 2: Devices, Measurements, and Properties, Second Edition (chapter 34, table 2)*. McGraw-Hill Professional, 2003.
- [50] T Turbadar. Complete absorption of light by thin metal films. *Proceedings of the Physical Society*, 73:40–44, 1959.
- [51] E Kretschmann and H Raether. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes). *Zeitschrift für Naturforschung*, 23A:2135–2136, 1968.
- [52] RW Wood. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*, 18:269–275, 1902.
- [53] U Fano. The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (sommerfeld’s waves). *Journal of the Optical Society of America*, 31:213–222, 1941.
- [54] T Turbadar. Complete absorption of plane polarized light by thin metallic films. *Journal of Modern Optics*, 11:207–210, 1964.
- [55] N Horn and M Kreiter. Plasmon spectroscopy: Methods, pitfalls and how to avoid them. *Plasmonics*, 5:331–345, 2010.
- [56] J Dorn. *Biomimetic Bilayer Membranes Made from Polymers and Lipids (Dissertation)*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 2010 (Dissertation).
- [57] W Nolting. *Grundkurs theoretische Physik: Elektrodynamik*. Springer, 2007.
- [58] J Chilwell and I Hodgkinson. Thin-films field-transfer matrix theory of planar multilayer waveguides and reflection from prism-loaded waveguides. *Journal of the Optical Society of America*, 1:742–753, 1984.
- [59] JF Tassin, RL Siemens, WT Tang, G Hadziioannou, JD Swalen, and BA Smith. Kinetics of adsorption of block copolymers revealed by surface plasmons. *J. Phys. Chem.*, 93:2106–2111, 1989.

- [60] JG Gordon II and JD Swalen. The effect of thin organic films on the surface plasma resonance on gold. *Optics Communications*, 22:374–376, 1977.
- [61] B Liedberg, C Nylander, and I Lunström. Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators*, 4:299–304, 1983.
- [62] PK Kik and ML Brongersma. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer, 2007.
- [63] BH Ong, X Yuan, YY Tan, R Irawan, X Fang, L Zhang, and SC Tjin. Two-layered metallic film-induced surface plasmon polariton for fluorescence emission enhancement in on-chip waveguide. *Lab on a Chip*, 7:506–512, 2007.
- [64] P Benjamin and C Weaver. The adhesion of evaporated metal films on glass. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pages 516–531, 1961.
- [65] BA Sexton, BN Feltis, and TJ Davis. Characterisation of gold surface plasmon resonance sensor substrates. *Sensors & Actuators: A. Physical*, 141:471–475, 2008.
- [66] TT Ehler and LJ Noe. Surface plasmon studies of thin silver/gold bimetallic films. *Langmuir*, 11:4177–4179, 1995.
- [67] J Dostálek and W Knoll. Biosensors based on surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy. *Biointerphases*, pages FD12–FD22, 2008.
- [68] N Horn. Max-Planck-Institut für Polymerforschung. *Private Kommunikation 2010*.
- [69] R Bruns and H Raether. Plasma resonance radiation from non radiative plasmons. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 237:98–106, 1970.
- [70] Y Naoi and M Fukui. Intensity of surface-plasmon polariton energy emitted into the air side in an air/ag-film/prism configuration. *Physical Review B*, 42:5009–5012, 1990.
- [71] H-J Butt, T Müller, and H Gross. Immobilizing biomolecules for scanning force microscopy by embedding in carbon. *Journal of Structural Biology*, 110:127–132, 1993.
- [72] M Hegner, P Wagner, and G Semenza. Ultralarge atomically flat template-stripped au surfaces for scanning probe microscopy. *Surface Science*, 291:39–46, 1993.
- [73] MA Plum, B Menges, G Fytas, H-J Butt, and W Steffen. Resonance enhanced dynamic light scattering. *Review of Scientific Instruments*, 82:015102, 2011.
- [74] T Liebermann and W Knoll. Surface-plasmon field-enhanced fluorescence spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 171:115–130, 2000.

- [75] P Dawson, F de Fornel, and J-P Goudonnet. Imaging of surface plasmon propagation and edge interaction using a photon scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 72:2927–2930, 1994.
- [76] K Holst and H Raether. The influence of thin surface films on the plasma resonance emission. *Optics Communications*, 2:312–316, 1970.
- [77] A Otto and W Sohler. Modification of the total reflection modes in a dielectric film by one metal boundary. *Optics Communications*, 3:254–258, 1971.
- [78] JD Swalen. Optical wave spectroscopy of molecules at surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 83:1438–1445, 1979.
- [79] M Osterfeld, H Franke, and C Feger. Optical gas detection using metal film enhanced leaky mode spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 62:2310–2312, 1993.
- [80] A Unger, U Trutschel, and U Langbein. Design software for stratified optical systems with planar and cylindrical symmetry. *DGaO-Proceedings 2007*
http://www.dgao-proceedings.de/download/108/108_p12.pdf
Die Grundlage von ATSOs bilden die Fresnellgleichungen und der Transfer-Matrix-Formalismus (vgl. Fußnote † auf Seite 17).
- [81] AH Harvey, JS Gallagher, and JMH Levelt Sengers. Revised formulation for the refractive index of water and steam as a function of wavelength, temperature, and density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27:761–774, 1998.
- [82] Datenblatt von Schott für N-Lak8 und N-LaSF9 aufgerufen am 31.03.2010.
http://www.schott.com/advanced_optics/english/abbe_datasheets/datasheet_n-lasf9.pdf
http://www.schott.com/advanced_optics/english/abbe_datasheets/datasheet_n-lak8.pdf
http://www.us.schott.com/advanced_optics/english/download/schott_tie-19_temperature_coefficient_of_refractive_index_v2d_july_2008_us.pdf.
- [83] WINSPALL berechnet die Reflektivität eines optischen Vielschichtsystems. Seine Grundlage bilden die Fresnellgleichungen und der Transfer-Matrix-Formalismus. *Siehe auch Fußnote † auf Seite 17.*
- [84] MA Plum, SDB Vianna, A Unger, RF Roskamp, H-J Butt, B Menges, and W Steffen. Probing dynamics near surfaces: Waveguide enhanced dynamic light scattering. *Soft Matter* (DOI: 10.1039/c0sm00871k), 2011.
- [85] A Unger. Max-Planck-Institut für Polymerforschung. *Private Kommunikation 2009.*
- [86] PK Tien. Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides. *Review of Modern Physics*, 49:361–, 1977.
- [87] RG Hunsperger. *Integrated optics: theory and technology*. Springer, 2009.

- [88] W Schärftl. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Springer, 2007.
- [89] VN Michailidou, G Petekidis, JW Swan, and Brady JF. Dynamics of concentrated hard-sphere colloids near a wall. *Physical Review Letters*, 102:068302, 2009.
- [90] FD Carlson. The application of intensity fluctuation spectroscopy to molecular biology. *Annual Review of Biophysics and Bioengineering*, 4:243–264, 1975.
- [91] RGW Brown. Dynamic light scattering using monomode optical fibers. *Applied Optics*, 26:4846–4851, 1987.
- [92] J Ricka. Dynamic light scattering with single-mode and multimode receivers. *Applied Optics*, 32:2860–2875, 1993.
- [93] E Jakeman. *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*. Plenum Press, New York, London, 1974.
- [94] GC Fletcher and JI Harnett. Photon correlation spectroscopy using optical heterodyne detection. *Australian Journal of Physics*, 34:575–584, 1981.
- [95] E Jakeman. The effect of heterodyne detection on the statistical accuracy of optical linewidth measurements. *Journal of Physics A: General Physics*, 5:L49–L52, 1972.
- [96] SC Glotzer and MJ Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nature Materials*, 6:557–562, 2007.
- [97] H Matsuoka, H Morikawa, and H Yamaoka. Rotational diffusion of ellipsoidal latex particles in dispersion as studied by depolarized dynamic light scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 109:137–145, 1996.
- [98] CS Wagner, Y Lu, and A Wittemann. Preparation of submicrometer-sized clusters from polymer spheres using ultrasonication. *Langmuir*, 24(21):12126–12128, 2008.
- [99] CS Wagner, B Fischer, M May, and A Wittemann. Templated assembly of polymer particles into mesoscopic clusters with well-defined configurations. *Colloid & Polymer Science*, 288(5):487–498, 2010.
- [100] M Hoffmann, CS Wagner, L Harnau, and A Wittemann. 3d brownian diffusion of submicron-sized particle clusters. *ACS nano*, 3(10):3326–3334, 2009.
- [101] SW Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, 27:213–227, 1982.
- [102] SW Provencher. Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications*, 27:229–242, 1982.

- [103] SW Provencher and P Stepanek. Global analysis of dynamic light scattering auto-correlation functions. *Particle & Particle Systems Characterization*, 13:291–294, 1996.
- [104] G Williams and DC Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society*, 66:80–85, 1970.
- [105] CP Lindsey and GD Patterson. Detailed comparison of the williams–watts and cole–davidson functions. *The Journal of Chemical Physics*, 73:3348–3357, 1980.
- [106] DE Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants. *The Journal of Chemical Physics*, 57:4814–4820, 1972.
- [107] BJ Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Applied Optics*, 40:4087–4091, 2001.
- [108] JC Selser, KJ Rothschild, JD Swalen, and F Rondelez. A photon correlation spectroscopy/integrated optics study of photoreceptor membrane. *Biophysical Journal*, 33:204a, T-PM-C4, 1981.
- [109] JC Selser, KJ Rothschild, JD Swalen, and F Rondelez. Study of multilamellar films of photoreceptor membrane by photon-correlation spectroscopy combined with integrated optics. *Physical Review Letters*, 48:1690–1693, 1982.
- [110] MA Plum, W Steffen, G Fytas, W Knoll, and B Menges. Probing dynamics at interfaces: resonance enhanced dynamic light scattering. *Optics Express*, 17:10364–10371, 2009.
- [111] E Filippidi, V Michailidou, B Loppinet, J R uhe, and G Fytas. Brownian diffusion close to a polymer brush. *Macromolecules*, 39:5139–5142, 2007.
- [112] B Rothenh usler and W Knoll. Plasmon surface polariton fields versus tir evanescent waves for scattering experiments at surfaces. *Optics Communications*, 63:301–304, 1987.
- [113] W Knoll. Austrian Institute of Technology. *Private Kommunikation 2008*.
- [114] B Lin, SA Rice, and DA Weitz. Static and dynamic evanescent wave light scattering studies of diblock copolymers adsorbed at the air/water interface. *The Journal of Chemical Physics*, 99:8308–8327, 1993.
- [115] P Holmqvist, JKG Dhont, and PR Lang. Anisotropy of brownian motion caused only by hydrodynamic interaction with a wall. *Physical Review E*, 74(2):21402, 2006.

- [116] B Cichocki, E Wajnryb, J Blawdziewicz, JKG Dhont, and PR Lang. The intensity correlation function in evanescent wave scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 132:074704, 2010.
- [117] N Garnier and N Ostrowsky. Brownian dynamics in a confined geometry. experiments and numerical simulations. *J. Phys. II France*, 1(10):1221–1232, October 1991.
- [118] A Stocco, K Tauer, S Pispas, and R Sigel. Dynamics at the air-water interface revealed by evanescent wave light scattering. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 29:95–105, 2009.
- [119] M Holmberg, A Kühle, J Garnæs, KA Morch, and A Boisen. Nanobubble Trouble on Gold Surfaces. *Langmuir*, 19(25):10510–10513, December 2003.
- [120] M Retsch. *Complex Materials via Colloidal Crystallization*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 2009 (Dissertation).
- [121] T Berger and W Steffen. Optical flow-through high pressure cell for light scattering investigations. *Review of Scientific Instruments*, 71:2467–2470, 2000.
- [122] Internetseite von Cargille Laboratories aufgerufen am 17.07.2010. <http://www.cargille.com/refractivestandards.shtml>.
- [123] RF Roskamp. *Functional Hydrogels*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 2009 (Dissertation).
- [124] I Anac, A Aulasevich, MJN Junk, P Jakubowicz, RF Roskamp, B Menges, U Jonas, and W Knoll. Optical characterization of co-nonsolvency effects in thin responsive pnipaaam-based gel layers exposed to ethanol/water mixtures. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211:1018–1025, 2010.
- [125] Amitava Gupta, Ranty Liang, Fun Dow Tsay, and Jovan Moacanin. Characterization of a dissociative excited state in the solid state: Photochemistry of poly(methyl methacrylate). photochemical processes in polymeric systems. 5. *Macromolecules*, 13(6):1696–1700, November 1980.
- [126] RL Clough and SW Shalaby. *Radiation effects on polymers (Kapitel 11)*. ACS Publications, 1991.
- [127] Y JianMing, T XiaoMing, T HwaYaw, and DM Suleyman. Modulation of refractive index and thickness of poly(methyl methacrylate) thin films with UV irradiation and heat treatment. *Applied Surface Science*, 252(5):1283–1292, December 2005.
- [128] I Zailer, JEF Frost, V Chabasseur-Molyneux, CJB Ford, and M Pepper. Crosslinked pmma as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures. *Semiconductor Science and Technology*, 11:1235–1238, 1996.

- [129] R Peters and Peters H. ALV-GmbH. *Private Kommunikation 2010*.
- [130] M Kaszuba. The measurement of nanoparticles using photon correlation spectroscopy and avalanche photo diodes. *Journal of Nanoparticle Research*, 1:405–409, 1999.
- [131] M Csele. *Fundamentals of Light Sources and Lasers*. Wiley-Interscience, 2004.
- [132] P Horowitz and W Hill. *The Art of Electronics*. Cambridge University Press, 1989.
- [133] A Scheller. Wasplas-software Max-Planck-Institut für Polymerforschung. 2003.
- [134] Datenblatt der Avalanche Photodiode SPCM-AQR, aufgerufen am 20.09.2010. http://www.gmp.ch/htmlarea/pdf/SPCM_data.pdf.
- [135] FT Arecchi, M Corti, V Degiorgio, and S Donati. Measurements of light intensity correlations in the subnanosecond region by photomultipliers. *Optics Communications*, 3:284–288, 1971.
- [136] SK Özdemir and G Turhan-Sayan. Temperature effects on surface plasmon resonance: design considerations for an optical temperature sensor. *Journal of Lightwave Technology*, 21:805–814, 2003.
- [137] MJ Jory, PS Cann, JR Sambles, and EA Perkins. Surface-plasmon-enhanced light scattering from microscopic spheres. *Applied Physics Letters*, 83:3006–3008, 2003.
- [138] BA Kerwin and RL Remmele. Protect from light: Photodegradation and protein biologics. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96:1468–1479, 2007.
- [139] RS Hall, YS Oh, and CS. Johnson. Photon correlation spectroscopy in strongly absorbing and concentrated samples with applications to unliganded hemoglobin. *The Journal of Physical Chemistry*, 84:756–767, 1980.
- [140] W Schaertl and Christopher Roos. Convection and thermodiffusion of colloidal gold tracers by laser light scattering. *Physical Review E*, 60:2020–2028, 1999.
- [141] R Pecora. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Kluwer Academic Publisher, 2003.
- [142] J Moreland, A Adams, and PK Hansma. Efficiency of light emission from surface plasmons. *Physical Review B*, 25:2297–2300, 1982.
- [143] J Dostálek, RF Roskamp, and W Knoll. Coupled long range surface plasmons for the investigation of thin films and interfaces. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139:9–12, 2009.
- [144] GG Nenninger, P Tobiska, J Homola, and SS Yee. Long-range surface plasmons for high-resolution surface plasmon resonance sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 74:145–151, 2001.

- [145] KH Lan, N Ostrowsky, and D Sornette. Evanescent wave photon correlation spectroscopy to study brownian diffusion close to a wall. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 73:185, 1987.
- [146] MA Plum, CS Wagner, A Wittemann, G Fytas, NN, H-J Butt, and W Steffen. Dramatic slowing down of rotational and translational diffusion close to a surface: Resonance enhanced depolarized dynamic light scattering. *in preparation*.
- [147] SD Mazumdar, M Hartmann, P Kämpfer, and M Keusgen. Rapid method for detection of salmonella in milk by surface plasmon resonance (spr). *Biosensors and Bioelectronics*, 22(9-10):2040–2046, April 2007.
- [148] R Kügler, J Schmitt, and W Knoll. The swelling behavior of polyelectrolyte multilayers in air of different relative humidity and in water. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(2):413–419, 2002.
- [149] NSF Polymer Workshop: Interdisciplinary, Globally-Leading Polymer Science and Engineering. http://www.nsf.gov/mps/dmr/NSF_Polymer_Workshop.pdf, 2007.
- [150] GI Stegeman, JJ Burke, and DG Hall. Surface-polaritonlike waves guided by thin, lossy metal films. *Optics Letters*, 8(7):383–385, July 1983.
- [151] P Berini. Long-range surface plasmon polaritons. *Adv. Opt. Photon.*, 1(3):484–588, November 2009.
- [152] J Dostalek. Austrian Institute of Technology. *Private Kommunikation 2009*.
- [153] K Takuya, M Hiroshi, and T Nobuo. New transparent conductive films: FTO coated ITO. *Thin Solid Films*, 445(2):241–244, December 2003.
- [154] SDB Vianna, MA Plum, W Steffen, H-J Butt, V Harmandaris, and H Duran. The impact of solid surfaces on the structure and dynamics of polymer melts (poster bei der 14th international conference on "polymeric materials"). paper in preparation. http://p2010.net/downloads/p2010_posterlist.pdf, aufgerufen am 23.09.2010.
- [155] R Förch, H Schönherr, and ATA Jenkins. *Surface design: applications in bioscience and nanotechnology*. Wiley, 2009.
- [156] SM Schiller, R Naumann, K Lovejoy, H Kunz, and W Knoll. Archaea-analoge thiolipide für gestützte lipiddoppelschichtmembranen auf ultraglaten goldoberflächen. *Angewandte Chemie*, 115(2):219–222, 2003.
- [157] RA Serway and JW Jewett. *Physics for Scientists and Engineers*. Brooks Cole, 2003.
- [158] W Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons*. Springer, 2006.

- [159] W Bente. *Plasmonen in einzelnen oxidgetragenen Edelmetallpartikeln*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2006 (Dissertation).
- [160] SM Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [161] JM Pitarke, VM Silkin, EV Chulkov, and PM Echenique. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics*, 70:1–88, 2007.