



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Photothermal studies of single molecules and gold nanoparticles : vapor nanobubbles and conjugated polymers

Hou, L.

Citation

Hou, L. (2016, June 14). *Photothermal studies of single molecules and gold nanoparticles : vapor nanobubbles and conjugated polymers*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/40283>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/40283>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/40283> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Hou, L.

Title: Photothermal studies of single molecules and gold nanoparticles : vapor nanobubbles and conjugated polymers

Issue Date: 2016-06-14

Samenvatting

Fotothermische microscopie is een zeer gevoelige techniek gebaseerd op de absorptie van een preparaat. Het kan gebruikt worden om de energie en warmte dissipatie van kleine absorberende deeltjes als gevolg van optische excitatie te meten. In dit proefschrift gebruiken we fotothermische microscopie en tijd-opgeloste 'pump-probe' spectroscopie om de dynamica van nanodampbelletjes rondom een gouden nanodeeltje en de optische eigenschappen van individuele poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) geconjugeerde polymeer moleculen te bestuderen. De belangrijkste conclusies van dit proefschrift worden hieronder samengevat.

Om kennis te vergaren over nanodampbelletjes rond een optisch verhit gouden nanodeeltje, bespreken we in hoofdstuk 2 de stationaire toestand. Gebaseerd op de data van het National Institute of Standards and Technology (NIST), berekenen we de minimale temperatuur en druk als functie van de doorsnede van het nanodampbelletje evenals het temperatuurprofiel in de radiële richting. De resultaten verkregen uit dit soort berekening laten zien dat het kookpunt van een nanodampbelletje verschuift naar een veel hogere druk en temperatuur dan men zou verwachten onder normale omstandigheden, dit als gevolg van de Laplace-druk op nanoschaal. Bovendien schiet de temperatuur van een gouden nanodeeltje omhoog zodra er zich een dampbelletje omheen vormt. Dit komt door de lage warmtegeleiding van het dampbelletje, die het gouden nanodeeltje thermisch isoleert van de vloeistof erom heen. Omdat we optische technieken gebruiken in onze experimenten berekenen we ook het optisch vermogen dat nodig is om een nanodampbelletje rondom een gouden nanodeeltje te vormen en de verandering in het fotothermisch signaal die optreedt als gevolg van de vorming van zo'n dampbelletje.

In het daarop volgende hoofdstuk 3 gebruiken we fotothermische microscopie om de dynamica van nanodampbelletjes die zich vormen rondom continu met een laser verhitte gouden nanodeeltjes te bestuderen met een tijds-resolutie van milliseconden tot nanoseconden. We nemen een aantal interessante fenomenen waar zoals de explosieve vorming van de dampbelletjes, de instabiliteit van de dampbelletjes onder continue verhitting, en explosies die door een echo worden veroorzaakt. We speculeren over de mechanismen achter de instabiliteit van de belletjes onder continue verhitting en concluderen dat de hete laag vloeistof om het gouden nanodeeltje bij hoge verhitting

een belangrijke rol speelt. Thermische energie opgeslagen in de hete vloeistoflaag en oververhitting van de vloeistof boven de verzadigingstemperatuur spelen een belangrijke rol. Ook hebben we waargenomen dat nanodampbelleltjes zeer gevoelig zijn voor kleine verstoringen zoals akoestische golven. Bij de vorming van nanodampbelletjes kunnen akoestische golven vrijkomen. Deze akoestische golven kunnen worden gereflecteerd door nabijgelegen oppervlakken en vervolgens nieuwe explosies veroorzaken. Onder de huidige experimentele omstandigheden hebben we aangetoond dat het met behulp van een speciaal ontworpen intensiteitspatroon voor de verhittingslaser mogelijk is om een nanodampbelletje gedurende $1\ \mu\text{s}$ te behouden.

De studie van nanodampbelletjes in hoofdstuk 3 laat zien dat de dynamica van nanodampbelletjes zeer snel is. Typisch gaat het om een tijdschaal van nanoseconden. De stijgtijd van nanodampbelletjes gedurende de expansiefase ligt dichtbij de reactietijd van onze fotodiode. Om de dynamica van deze fase met hogere tijdsresolutie te kunnen bestuderen gebruiken we in hoofdstuk 4 tijdopgeloste 'pump-probe' spectroscopie in combinatie met continue laser-verhitting om het gedrag van de nanodampbelletjes met picoseconde tijdsresolutie te onderzoeken. Continue laserverhitting zorgt voor een temperatuur van het nanodeeltje die net onder het kookpunt van water ligt, terwijl de korte laserpulsen de explosies veroorzaken. In onze experimenten observeren we dat het optisch contrast als gevolg van akoestische vibraties van een gouden nanodeeltje versterkt wordt wanneer er zich een dampbelletje vormt rondom het deeltje en dat de damping van de akoestische vibraties afneemt wat leidt tot langere vervaltijden. Deze waarnemingen kunnen worden gezien als experimenteel bewijs dat dampbelletjes de akoestisch-optische transductie kunnen versterken. Onze voorlopige resultaten laten voor de eerste keer de detectie van dampbelletjes met picoseconden tijdsresolutie zien.

Het fotothermische signaal is gerelateerd aan de thermische eigenschappen van het transductiemedium rondom de absorberende deeltjes. In hoofdstuk 5 gebruiken we xenon nabij het kritische punt om het fotothermisch contrast van gouden nanodeeltjes met een diameter van 20 nm te vergroten. Dicht bij het kritische punt heeft xenon een grote compressibiliteit en een brekingsindex met een grote temperatuur- en drukafhankelijkheid en dus verwacht men een versterking van het fotothermische signaal. Gebaseerd op standaard data van NIST, schatten we de verandering van de brekingsindex van xenon met de temperatuur en de versterkingsfactor van het fotothermische signaal voor verschillende waarden van de druk en temperatuur. We introduceren een eigengemaakte drukcel voor de fotothermische metingen in xenon nabij het kritische punt. We bepalen op experimentele wijze de versterkingsfactor van het fotothermisch signaal voor 20nm gouddeeltjes in xenon bij verschillende tempera-

tuur en druk en vergelijken deze resultaten met resultaten verkregen in glycerol dat we regelmatig gebruikten in voorgaande experimenten. We vinden versterkingen tot een factor duizend voor het fotothermische signaal in kritisch xenon onder geoptimaliseerde druk en temperatuur. We onderzoeken eveneens de afhankelijkheid van het fotothermische signaal van de modulatiefrequentie in superkritisch xenon en we vinden een continue toename van het fotothermisch signaal bij lagere frequenties. We wijzen dit effect toe aan de kritische vertraging die optreedt in de vloeistof nabij het kritische punt.

De versterking van het fotothermische signaal in vloeistoffen nabij het kritische punt betekent dat veel minder verhittingsvermogen nodig is voor de detectie van kleine absorberende deeltjes. In hoofdstuk 6 demonstreren we de fotothermische detectie van één enkel geconjugeerd polymermolecuul in bijna kritisch xenon. We meten tegelijkertijd de absorptie en emissie van individuele geconjugeerde polymeermoleculen in bijna kritisch xenon en verkrijgen zo nuttige informatie zoals het aantal monomeren in een geconjugeerd polymeermolecuul en het kwantumrendement. De ongeveer duizend monomeren die we in één geconjugeerd polymeermolecuul vinden komt overeen met wat we verwachten op basis van de preparatie van het monster. Verder nemen we een laag kwantumrendement en een brede verdeling van absorptiedoorsnedes waar die mogelijk het gevolg zijn van conformationele heterogeniteit. In de nabije toekomst zullen verdere experimenten worden uitgevoerd om vragen over de invloed van de matrix, het moleculaire gewicht en de preparatie op de fotofysische eigenschappen van individuele geconjugeerde polymeermoleculen te beantwoorden.

