



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Optical manipulation and study of single gold nanoparticles in solution

Ruijgrok, P.V.

Citation

Ruijgrok, P. V. (2012, May 10). *Optical manipulation and study of single gold nanoparticles in solution*. *Casimir PhD Series*. Casimir PhD Series, Delft-Leiden. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/18933>

Version: Corrected Publisher's Version

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/18933>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/18933> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Ruijgrok, Paul Victor

Title: Optical manipulation and study of single gold nanoparticles in solution

Date: 2012-05-10

Samenvatting

Optische manipulatie en studie van individuele gouden nanodeeltjes in oplossing

In dit proefschrift onderzoeken we gouden nanodeeltjes gevat in een optisch pincet, zowel als een nieuwe benadering om individuele nanodeeltjes te bestuderen in oplossing, als een methode om de deeltjes te gebruiken als een ultra-klein stuk gereedschap voor mechanische manipulatie op nanometer schaal.

Inleiding

Gouden nanodeeltjes – Gouden nanodeeltjes zijn kleine stukjes goud met afmetingen van ongeveer 1 tot 100 nanometer. Deze nanodeeltjes hebben een aantal bijzondere eigenschappen die ze tot interessante objecten maakt voor zowel fundamenteel onderzoek als voor een breed scala aan praktische toepassingen.

In de eerste plaats hebben gouden nanodeeltjes speciale optische eigenschappen. Licht brengt de vrije elektronen in het metalen deeltje in trilling, als een gezamenlijke oscillatie van de electronenwolk ten opzichte van de positieve atoomkernen. Deze oscillatie is bijzonder sterk voor bepaalde golflengtes, de plasmon resonanties van het deeltje. De golflengte van deze resonantie hangt af van de vorm en grootte van de deeltjes, en van de brekingsindex van de omgeving. Voor bolvormige gouddeeltjes in water of glas ligt de resonantie rond de golflengte van groen licht. Door sterke absorptie bij deze golflengtes verkrijgen oplossingen van deze deeltjes een karakteristieke rode kleur. De sterke absorptie en verstrooiing van licht door gouden nanodeeltjes wordt bijvoorbeeld veel gebruikt in biochemisch onderzoek, waar gouddeeltjes specifiek worden bevestigd aan bepaalde die eiwitten zo op een

eenvoudige manier waargenomen kunnen worden. Voor gouden nanostaafjes kan de resonantie golflengte helemaal naar de golflengte van infra-rood licht verschoven worden door de lengte-breedte verhouding aan te passen. Deze eigenschap kan worden gebruikt om staafjes te kiezen die een optimale golflengte hebben voor de beschikbare lichtbronnen, of het beste voldoen aan andere randvoorwaarden in een experiment. De gevoeligheid van de resonantie voor de brekingsindex van de omgeving kan bijvoorbeeld worden gebruikt om lokaal de brekingsindex in een materiaal te meten.

Vanwege hun kleine afmetingen hebben nanodeeltjes een zeer hoge oppervlakte-volume verhouding. Daarnaast kunnen deeltjes gemaakt worden met specifieke kristalvlakken. Samen met de chemische stabiliteit van goud maakt dit dat gouden nanodeeltjes bijvoorbeeld kunnen worden gebruikt als efficiënte katalysatoren voor chemische reacties. Hoewel het proces van katalyse zelf niets met licht te maken heeft, kunnen katalytische processen wel met optische technieken bestudeerd worden, via de gevoeligheid van de optische eigenschappen van het deeltje voor een verandering van vorm, grootte of omgeving. Dit intieme samenspel van deeltjes-geometrie en optische eigenschappen biedt veel toepassingsmogelijkheden.

Individuele deeltjes en ensembles – Een groot deel van de studies aan gouden nanodeeltjes wordt gedaan aan suspensies van nanodeeltjes in een oplossing. De onderliggende reden voor deze populariteit is dat suspensies de basis vormen van tal van experimenten, en dat met eenvoudige optische apparatuur –aanwezig in vrijwel ieder natuurkundig, scheikundig of biologisch laboratorium– veel informatie verkregen kan worden.

Sinds het begin van deze eeuw is het mogelijk geworden om individuele metalen nanodeeltjes te bestuderen in een optische microscoop. De meerwaarde van studies aan individuele deeltjes vindt zijn oorsprong in het feit dat geen twee nanodeeltjes gelijk zijn. In suspensies hebben de deeltjes altijd een iets onderling verschillende vorm en grootte, hoe zorgvuldig men de synthese-reacties ook heeft kunnen controleren. Omdat de eigenschappen van de deeltjes sterk afhangen van hun vorm en grootte, ziet men in experimenten aan ensembles van deeltjes altijd een gemiddelde waarde van de eigenschappen van de deeltjes.

In studies van individuele deeltjes kunnen verschillende eigenschappen aan hetzelfde deeltje gemeten worden, en kan men direct de correlatie tussen deze eigenschappen bepalen. Ook kan men bestuderen hoe de eigenschappen van een deeltje van een bepaalde vorm en grootte worden beïnvloed door externe verstoringen, zonder de noodzaak om processen te synchroni-

seren voor een groot aantal deeltjes. Deze eigenschap is bijzonder waardevol voor de studie van processen die intrinsiek willekeurig zijn. Ook kunnen individuele deeltjes worden toegepast om zeer lokaal de eigenschappen van inhomogene materialen te onderzoeken.

In de laatste jaren zijn er veel ontdekkingen gedaan aan, of met behulp van, deze individuele gouden nanodeeltjes. Om processen op het deeltje als functie van tijd te kunnen volgen, is het noodzakelijk dat het lang genoeg in het focus van een microscoop objectief verblijft. Tot nu toe is in de meeste experimenten aan individuele deeltjes aan deze voorwaarde voldaan door de gouddeeltjes te deponeren op een microscoopglasje, waar ze vast blijven plakken. Hoewel in deze geometrie interessante ontdekkingen zijn gedaan, geeft de nabijheid van het glasoppervlak ook een verstoring, die de interpretatie van de experimentele resultaten en vergelijking met theorie bemoeilijkt.

In oplossing is studie aan individuele deeltjes veel moeilijker; door de Brownse beweging diffundeert het nanodeeltje uit het focus, meestal op een tijdschaal in de orde van milliseconden. Deze tijdschaal is te kort om veel interessante processen te kunnen volgen.

Objecten vasthouden in het focus van een lichtbundel – Licht heeft impuls, en kan dit overdragen op materie. In het dagelijks leven merken we niet veel van de krachten die licht uitoefent, omdat het impuls per foton maar heel klein is. Met de hoge licht intensiteiten zoals die met lasers bereikt kunnen worden, kunnen echter gemakkelijk microscopische objecten bijvoorbeeld tegen de zwaartekracht omhooggehouden worden. In een gefocusseerde laserbundel kunnen deeltjes –afhankelijk van hun eigenschappen– naar het focus toe worden getrokken of daarvan worden afgestoten. In het eerste geval kunnen objecten in het focus van een lichtbundel worden vastgehouden, en deze techniek is dan ook bekend onder de naam ‘optisch pincet’.

Ook metalen nanodeeltjes kunnen worden gevangen met een optisch pincet. Omdat metalen een sterkere wisselwerking met licht hebben dan diëlektrische materialen, kunnen de gouden nanodeeltjes worden gevangen tot veel kleinere afmetingen, tot aan enkele tientallen nanometers in diameter.

Het optisch vangen van gouddeeltjes is al in 1994 voor het eerst gedemonstreerd. Sinds die tijd zijn er wel vorderingen geboekt, maar behalve demonstraties van het stabiel vangen van metalen nanodeeltjes van verschillende grootte en vorm hebben de gevangen gouden deeltjes niet echt bijgedragen aan grote wetenschappelijke doorbraken.

Een gouddeeltje in een optische val: een nieuwe benadering om enkele deeltjes te bestuderen in oplossing

Hierboven hebben we beargumenteerd dat het nuttig is om nanodeeltjes stuk voor stuk te bestuderen. Daarnaast is het nuttig om experimenten in oplossing te verrichten, met gouden nanodeeltjes in een homogene vloeistof omgeving. In dit proefschrift onderzoeken we een nieuwe experimentele benadering om deze beide eisen te combineren, door gebruik te maken van een optische val. We laten zien dat op deze manier enkele deeltjes gedurende vrijwel onbeperkt lange tijden (we hebben experimenten van enkele uren op hetzelfde deeltje uitgevoerd) kunnen worden bestudeerd in de oplossing.

Een gouddeeltje in een optische val: een nieuw gereedschap voor het uitvoeren van mechanische manipulaties op nanometerschaal

Een tweede motivatie voor het gebruik van de optische val is het mogelijk toepassen van de gouden nanodeeltjes als een zeer klein stuk mechanisch gereedschap om krachten en momenten uit te oefenen op nanometerschaal. De krachten die op gouddeeltjes kunnen worden uitgeoefend met een lichtbundel zijn niet bijzonder groot, in de orde van enkele piconewtons. Echter, deze krachten zijn precies in het juiste bereik om een belangrijke klasse van individuele (bio-)moleculen en andere zachte (biologische) materie te vervormen, en op die manier hun mechanische eigenschappen te bepalen. Aangezien de werking van de biomoleculen in belangrijke mate bepaald wordt door hun mechanische eigenschappen, kan een directe meting van hun mechanische eigenschappen veel waardevolle informatie opleveren.

In de laatste 20 jaar zijn er veel studies aan individuele biomoleculen verricht met behulp van het optisch pincet. Deze studies zijn dan uitgevoerd met glazen of plastic bolletjes in de val, en zijn verricht aan individuele moleculen in een bufferoplossing. De meest gebruikte bolletjes zijn groter dan 1 micrometer in diameter. Het kleine formaat van de optisch gevangen gouddeeltjes levert mogelijk nieuwe toepassingen, in systemen waar beperkte ruimte is. Een voorbeeld van zo'n systeem is een levende cel, typisch enkele tot enkele tientallen micrometers groot. Een cel zit boordevol met verschillende onderdelen, en om die te kunnen onderzoeken moet het stuk gereedschap klein genoeg zijn. De gouden nanodeeltjes maken het wellicht mogelijk om me-

chanische metingen te verrichten aan individuele macro-moleculen in hun natuurlijke omgeving, de levende cel.

Resultaten uit dit proefschrift

De belangrijkste resultaten beschreven in dit proefschrift kunnen als volgt worden samengevat.

1. De signaal-ruis-verhouding in foto-thermische detectie van absorberende nano-objecten kan worden verhoogd door een juiste keuze van het medium rond het deeltje, het gebruik van een detectie laser met een golflengte buiten het absorptie spectrum van het deeltje en een zo hoog mogelijke intensiteit, en thermische isolatie van het nano-object ten opzichte van het substraat.

In hoofdstuk 2 van dit proefschrift beschrijven we hoe we de gevoeligheid kunnen verbeteren van een methode om individuele gouddeeltjes te detecteren. In de methode detecteren wij de warmte die in de omgeving van het deeltje wordt gedissipeerd als gevolg van de absorptie van licht, via detectie van een veranderde brekingsindex van de omgeving van het deeltje. In de methode worden twee laserbundels gebruikt; één bundel wordt geabsorbeerd door het deeltje, en wordt gemoduleerd in intensiteit zodat een periodiek warmteprofiel ontstaat rond het deeltje. De transmissie of reflectie van een tweede laser die gefocuseerd wordt op het deeltje verandert periodiek een heel klein beetje. Via lock-in detectietechnieken kan deze verandering worden gedetecteerd. In het hoofdstuk laten we zien dat de signaal-ruis-verhouding van deze meetmethode op drie manieren kan worden vergroot: i) de golflengte van de detectie laser kan worden gekozen in een bereik waar het sample niet absorbeert. Een gevolg van deze keuze is dat de intensiteit van de bundel vrijwel onbeperkt groot kan worden gemaakt. Hiermee wordt de relatieve bijdrage van de hagelruis als gevolg van het deeltjeskarakter van licht verminderd; ii) de vloeistof rond het deeltje kan worden gekozen op basis van een zo groot mogelijke brekingsindex, een zo groot mogelijke verandering van de brekingsindex bij verandering van de temperatuur, en een zo laag mogelijke warmtecapaciteit; iii) het te detecteren deeltje kan thermisch worden geïsoleerd van het glasoppervlak, zodat een zo groot mogelijk deel van de geabsorbeerde warmte terecht komt in de vloeistof, waar de verandering van temperatuur het meest gevoelig gedetecteerd kan worden.

De resultaten in hoofdstuk 2 zijn verkregen aan individuele gouddeeltjes die zijn neergelegd op een glasoppervlak. Daarmee lijken deze resultaten niet direct gerelateerd aan het thema van dit proefschrift, het bestuderen van enkele gouden deeltjes vrij in oplossing. Echter, aanwezigheid van een glasoppervlak is geen noodzakelijke voorwaarde van deze meetmethode, en deze methode kan met een aangepaste geometrie direct worden toegepast voor detectie van deeltjes in oplossing. Daarmee is deze methode een veelbelovend alternatief voor de detectie-methoden zoals we die in de rest van het proefschrift gebruiken. Een interessant aspect is dat we voor deeltjes in oplossing optimaal gebruik kunnen maken van de grote foto-thermische gevoeligheid van vloeistoffen, omdat alle warmte bijdraagt aan het signaal.

2. Goudstaafjes in een optische val kunnen dienen als ultra-kleine overdragers van krachten en momenten, die groot genoeg zijn om relevante (bio-)moleculen te vervormen

In hoofdstuk 4 van dit proefschrift laten we zien dat op goudstaafjes van 25 nanometer diameter and 60 nanometer lengte een optisch moment (koppel) kan worden uitgeoefend van rond de 100 piconewton nanometer, in het juiste bereik om relevante biomoleculen –zoals bijvoorbeeld een DNA molecuul–mechanisch te kunnen vervormen.

Het optische moment op de goudstaafjes lijnt de staafjes uit met hun lange as langs de polarisatie van laser die de optische val vormt. Via metingen aan de resterende Brownse bewegingen van het gevangen deeltje rondom de evenwichtsoriëntatie waren we in staat om dit optische moment nauwkeurig te bepalen. Bovendien konden we uit de schaling van het gemeten moment als functie van het vermogen van de laser een nauwkeurige schatting maken van de temperatuur van de gouddeeltjes in de optische val.

Naast optische momenten worden op de staafjes ook optische krachten uitgeoefend. Dit zijn precies de krachten die het deeltje 'vangen' en dwingen om een bepaalde positie in het focus van de laserbundel aan te nemen en naar terug te keren, als het deeltje van deze positie vandaan bewogen wordt. Een nieuw aspect van de optisch gevangen goudstaafjes zoals beschreven in dit proefschrift is dat ze het mogelijk maken zowel momenten als krachten uit te oefenen met hetzelfde object, en dat dit object bijzonder klein is. Dit kleine formaat biedt wellicht mogelijkheden om de goudstaafjes te gebruiken als instrument in omgevingen waar de ruimte zeer beperkt is. Een spannend voorbeeld van zo'n omgeving is een levende cel.

3. De translationele and rotationele Brownse beweging van een heet nanodeeltje worden beschreven door verschillende effectieve temperaturen.

De studie van de optische krachten en momenten in Hoofdstuk 4 leverde verrassende vindingen op over de Brownse beweging van een nanodeeltje met een hogere temperatuur dan zijn omgeving.

De resultaten verkregen uit de enkele gouden nanostaafjes in de optische val vormden een experimentele bevestiging van een recent ontwikkelde theorie voor de translationele diffusie van een heet deeltje, door theoretisch natuurkundigen uit Leipzig. Deze theorie voorspelt dat de translationele beweging beschreven kan worden met een temperatuur dicht bij het gemiddelde van de deeltjestemperatuur en de omgevingstemperatuur.

Daarnaast laten onze experimenten zien dat de rotationele diffusie van het deeltje beschreven moet worden met een hogere temperatuur, dichterbij van de oppervlaktetemperatuur van het deeltje. Hoewel wij in hoofdstuk 4 enkele mogelijke verklaringen voor dit effect hebben geopperd, begrepen wij nog niet precies waarom dit het geval was. Na publicatie van onze experiment zijn collega's uit Leipzig direct aan de slag gegaan om onze verrassende resultaten te begrijpen. Zeer recent is er voor onze experimentele bevindingen een volledig analytisch uitgewerkte theorie ontwikkeld, die laat zien dat ons resultaat inderdaad heel algemeen geldt voor de Brownse beweging, voor zowel bolvormige deeltjes als staafjes. De reden dat de rotationele beweging beschreven moet worden door een andere temperatuur dan de translationele beweging is dat het snelheidsprofiel van de vloeistof rondom het deeltje verschillend is voor de beide bewegingen. Het snelheidsprofiel bij de rotationele beweging valt ruimtelijk sneller af dan voor translationele beweging, en is gevoelig voor de eigenschappen van de vloeistof dicht bij het deeltje. Omdat dicht bij het deeltje de temperatuur hoger is, is de effectieve temperatuur voor rotationele beweging hoger.

4. De demping van mechanische trillingen van gouden nanodeeltjes wordt bepaald zowel door afstraling van trillingen naar de omgeving als door interne dissipatie in het nanodeeltje

In hoofdstuk 6 beschrijven we hoe we met zeer korte optische pulsen een akoestische trilling kunnen aanslaan en detecteren in een enkel gouden nanodeeltje dat gevangen is in een optische val in water.

Een verrassend resultaat van dit experiment is dat de trillingen van het

deeltje relatief snel gedempt worden, twee- tot driemaal sneller dan op basis van de gangbare theorie voorspeld werd. Daarnaast namen we een grote spreiding waar in de dempingstijden van verschillende individuele deeltjes uit hetzelfde monster. Dit was een onverwacht resultaat, omdat de deeltjes zich allemaal in precies dezelfde omgeving bevonden, volledig omgeven door water, en allemaal dezelfde uitdovingstijd zouden moeten vertonen. Ons resultaat was dus verrassend, maar we merkten op dat de theorie voor demping van trillingen in het geval van nanodeeltjes eigenlijk nog nooit goed getest was. Onze resultaten vormden de eerste directe metingen van de uitdovingstijd van deze trillingen, en daarmee de eerste goede test van de theorie.

Tot op heden werd het overgrote deel van studies van deze trillingen verricht in metingen waar een zeer groot aantal deeltjes tegelijkertijd bestudeerd werd. In dit soort metingen wordt de gemeten dempingstijd gedomineerd door het uit fase raken van de trillingen van een groot aantal deeltjes dat trilt met iets verschillende frequenties, als gevolg van de onvermijdelijke spreiding van grootte and vorm van de deeltjes in het monster. De uitdovingstijd van de trilling van een enkel deeltje is daardoor niet goed meetbaar.

Sinds enkele jaren is het mogelijk om de trillingen te bestuderen aan individuele deeltjes, waar de uitdovingstijd wel direct gemeten kan worden, en een werkelijke maat is voor het verlies van trillingsenergie naar de omgeving. Echter, deze metingen zijn voorheen verricht aan nanodeeltjes die zijn gedeponneerd op een glazen oppervlak. In deze geometrie is de demping van de trillingen door straling naar de omgeving moeilijk te quantificeren, omdat ze kan afhangen van de exacte geometrie van het contactoppervlak tussen het nanodeeltje en het substraat, iets wat zeer lastig te meten en theoretisch te modelleren is.

In dit proefschrift konden we voor het eerst de trillingen bestuderen van een enkel nanodeeltje in een homogene omgeving, en de resultaten met theorie vergelijken. Aangezien de gemeten dempingstijd veel korter is dan de theorie voorspelde, moeten we concluderen dat de trillingen niet alleen gedempt worden door verlies van trillingsenergie naar de omgeving. Nu denken we dat interne dissipatiemechanismen in het metaal een belangrijke bijdrage aan de demping leveren. Achteraf gezien is de demping van trillingen in het metaal misschien niet zo verwonderlijk. Voor metalen op macroscopische schaal is veel onderzoek gedaan naar de mechanismen van demping van akoestische trillingen, omdat hieruit veel informatie over het materiaal verkregen kan worden. In het bijzonder is bekend dat bij kamertemperatuur en daarboven en bij trillingsfrequenties van enkele tientallen GHz de demping

zeer hoog is, zo hoog dat deze zeer moeilijk te bepalen is. Onze metingen aan de nanodeeltjes bieden een mogelijkheid om deze dissipatiemechanismen op nanoschaal te onderzoeken.

Onze huidige hypothese is dat defecten in het kristalrooster van goud een belangrijke bijdrage leveren aan de demping van de trillingen. Verschillen in kristalstructuur en het aantal defecten per deeltje zouden de gemeten spreiding van de dempingstijden kunnen verklaren.

