



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Hot Nanoparticles

Jollans, T.G.W.

Citation

Jollans, T. G. W. (2020, January 30). *Hot Nanoparticles. Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/83484>

Version: 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/1887/83484>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/83484> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Jollans, T.G.W.

Title: Hot Nanoparticles

Issue Date: 2020-01-30

Samenvatting

Nanodeeltjes van goud hebben werkelijk wonderlijke optische eigenschappen. Dat interacties tussen goud en licht bestaan, weet weliswaar iedereen — goud is niet transparant: goud glanst, zoals ieder metaal, en het heeft een karakteristieke gele kleur vanwege de eigenschappen van het atoom.

Maar als men deeltjes van goud produceert, bijvoorbeeld langs chemische weg, die een diameter van enkele tientallen of honderden nanometers hebben, heeft het goud een andere kleur: de oplossing van gouden nanodeeltjes is róód, niet goudgeel. Deze kleur is niet alleen afhankelijk van de eigenschappen van het atoom of van de structuur van het atoomrooster, maar ook van de grootte van het object, zélfs als het deeltje kleiner is dan de golflengte van het licht. Met name hierdoor worden gouden nanodeeltjes voor de nano-optica interessant: zij vertonen een sterke interactie met het licht, ook als ze zeer klein zijn. Deze interacties worden samengevat in de introductie in hoofdstuk 1.

Het merendeel van het licht, dat met een nanodeeltje interacteert, wordt óf verstrooid, óf geabsorbeerd. Dit laatste is voor dit proefschrift van bijzonder belang. Licht wordt door het deeltje geabsorbeerd, en door de wet van behoud van energie weten wij dat het deeltje hierdoor warmer moet worden. Dan hebben we een heel klein maar relatief heet nanodeeltje in een transparante omgeving, die niet of nauwelijks is opgewarmd. In dit proefschrift zitten de gouden nanodeeltjes altijd op een glasoppervlak, en zijn omgeven door een vloeistof. De warmte vloeit vanuit het nanodeeltje naar zijn omgeving.

Omdat de optische eigenschappen, o.a. de brekingsindex, van de meeste stoffen van de temperatuur afhangen, kunnen wij een verandering van temperatuur vaak optisch waarnemen. Dit is bijvoorbeeld het geval als de vloeistof in de buurt van een heet nanodeeltje opwarmt. De corresponderende foto-thermische effecten zijn het onderwerp van de hoofdstukken 2 en 3.

In hoofdstuk 2 wordt het nanodeeltje niet een beetje verhit, maar vrij veel. Zó veel, dat genoeg warmte vanuit het nanodeeltje de vloeistof eromheen instroomt dat deze begint te koken. Hoofdstuk 2 laat zien dat dit koken, waarbij een stoombelletje om het oppervlak van het hete gouddeeltje ontstaat, alleen

vanaf een bepaald verhittingsvermogen stabiel is. Bij een kleiner vermogen is het koken om het nanodeeltje explosief en instabiel.

Dit gedrag op nanometerschaal verschilt niet zo veel van het koken in onze macroscopische wereld. Ook in een kookpan of een kerncentrale hangt het kookgedrag af van de temperatuur en het vermogen. Bij een relatief lage temperatuur ontstaan er, verdeeld over het hete oppervlak, toevallig kleine stoombellen, die af en toe het oppervlak verlaten en opstijgen. Dit is met het explosieve koken bij het nanodeeltje vergelijkbaar. Pas bij erg hoge temperaturen kan er een stabiele stoomlaag ontstaan tussen het hete oppervlak en de vloeistof, in het groot en in het klein. Desondanks zien we in de nanowereld wél verrassend gedrag, zoals soms verbazingwekkend stabiele trillingen van de nanobelletjes, die niet goed passen bij het gedrag dat we van een stoombel zouden verwachten.

Het 3de hoofdstuk gaat over iets heel anders, met name over chiraliteit. Iets is chiraal, als het niet op zijn spiegelbeeld lijkt. In de tweedimensionale ruimte (2D), en dus op dit blad, is de letter R een eenvoudig voorbeeld voor iets chiraals: hoe je hem ook draait en verschuift, je zal er nooit een Я van maken. Met dit voorbeeld kunnen wij ook meteen een belangrijke eigenschap van de chiraliteit zien: ze is afhankelijk van de dimensie! Als we de letter R in onze driedimensionale wereld meenemen kunnen we hem gemakkelijk omdraaien: wat van voren op een R lijkt, lijkt van achteren op een Я! Wat in 2D chiraal is, wordt in 3D spiegelsymmetrisch, en dus niet chiraal. En, als je er niet goed op let, kan het gebeuren dat een 2D-chiraal object er in een 3D-meting chiraal uitziet, hoewel het in 3D eigenlijk niet chiraal is.

De motivatie om chiraliteit in de nanowereld te onderzoeken is natuurlijk anders. Veel moleculen, die wij voor het leven nodig hebben, of nodig zouden kunnen hebben, zijn chiraal. Het is dus voor de geneeskunde en de farmacie zeer interessant om chiraliteit te kunnen meten. In hoofdstuk 3 wordt een manier voorgesteld, om middels het foto-thermisch effect (en daar zijn we weer bij het onderwerp van dit proefschrift) in de microscoop de chiraliteit van nano-objecten en van kleine hoeveelheden moleculen te meten. Wij bespreken de techniek en de moeilijkheden daarbij. Tot onze verbazing stellen we vast dat een niet-chiraal monster zelfs in een niet-chirale microscoop een chirale meting kan geven als het monster niet óf langs de optische as óf in een symmetrievlak zit. Uiteindelijk stellen we een aanpak voor, die het probleem weliswaar niet helemaal kan oplossen, maar het wel vele ordes van grootte kan verkleinen.

In hoofdstuk 4 en 5 worden de metingen ultrasnel: het gedrag van een

enkel nanodeeltje wordt tijdsopgelost onderzocht met een nauwkeurigheid van minder dan een picoseconde middels een „pump-probe”-procedure. In hoofdstuk 4 gaat het over een nanodeeltje dat continu wordt verwarmd, en dus al heet is – er wordt gemeten hoe de bijkomende energie uit een ultrakorte laserpuls het deeltje verlaat. Het doel was om de eerste paar picoseconden van het leven van een nano-stoombel (net als in hoofdstuk 2) te bekijken, maar de vele korte laserpulsen beschadigen het deeltje bij deze temperaturen te snel.

In hoofdstuk 5 onderzoeken wij de temperatuur van de elektronen binnen het gouddeeltje gedurende het absorptie- en relaxatieproces. Hiertoe worden fotonen gemeten, die een kortere golflengte, en dus een hogere energie, hebben dan die van de laser – fotonen die energie uit de interactie met het gouddeeltje hebben gewonnen. Dit proces heet anti-Stokes-luminescentie en het geeft ons informatie over de energieën van de elektronen in het metaal, en dus over hun temperatuur. Hierbij zien we de heetste toestand ca. 0,5 ps voordat de relaxatie begint. Wij vermoeden, dat wij voor een enkel nanodeeltje de tijd meten van de excitatie totdat de elektronen een thermische verdeling van energieën volgens Fermi en Dirac hebben.