



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Photothermal circular dichroism studies of single nanoparticles

Späth, P.R.

Citation

Späth, P. R. (2022, March 3). *Photothermal circular dichroism studies of single nanoparticles. Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3278012>

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/1887/3278012>

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

Samenvatting

Circulair dichroïsme (CD), het verschil in absorptie tussen links en rechts circulair gepolariseerd licht, komt voor in chirale moleculen en deeltjes met gebroken spiegelsymmetrie. Het is van belang dit te bestuderen in de biologische context, aangezien veel moleculen die in de natuur voorkomen, chiraal zijn en de chiraliteit van een molecuul van invloed is op hoe de interactie met andere chirale moleculen uit ziet. Onlangs kreeg de studie van CD steeds meer aandacht op het gebied van plasmonica. Aan de ene kant wordt voorgesteld plasmonische nanodeeltjes te gebruiken als sensoren om de zwakke CD van biomoleculen te versterken en aan de andere kant kwamen chirale plasmonische deeltjes in de focus van onderzoek vanwege hun exotische optische eigenschappen. Tot nu toe bestond er, voor zover wij weten, geen techniek die CD meet in een echte absorptiemeting. Ons streven begon dus met het ontwerp van een optische techniek om CD te bestuderen, waarbij absorptie als contrastmechanisme wordt gebruikt. Daarom hebben we gebruik gemaakt van fotothermische beeldvorming. Fotothermische beeldvorming meet rechtstreeks de absorptie van nanodeeltjes via een thermische lens. Dankzij de hoge gevoeligheid die de techniek biedt, kunnen metaaldeeltjes met een diameter tot enkele nm of zelfs enkele moleculen via fotothermische beeldvorming worden gedetecteerd. Om dichroïsme-effecten te bestuderen, hebben we eerst een polarisatie-modulatieschema gebruikt met behulp van een EOM, die de polarisatie tussen links- en rechtshandig circulair gepolariseerd licht moduleert op een blokgolfwijze. We vermijden artefacten als gevolg van sterk gefocust gepolariseerd licht door gebruik te maken van Koehler-verlichting voor de verwarmingsstraal en we hebben desondanks diffractie-beperkte resolutie vanwege de sterk gefocuste sondestraal.

Tijdens het bouwen van de opstelling realiseerden we ons dat we optische componenten zoals dichroïsche elementen, spiegels of bundelsplitters onder grote hoeken koste wat kost moeten vermijden. In een proof-of-principle-experiment van nano-gefabriceerde chirale goudstructuren van verschillende chiraliteit, konden wij laten zien dat onze microscoop inderdaad gevoelig was voor CD. De hoge gevoeligheid die fotothermische beeldvorming biedt stelde ons zelfs in staat om de minieme CD-effecten te meten die in quasi sferische nanodeeltjes voorkomen. We realiseerden ons echter al gauw dat onze methode niet vrij was van artefacten. We identificeerden twee artefacten, residuele intensiteitsmodulatie van de modulatoren en lekkage van lineair dichroïsme naar circulair dichroïsme, wat onze metingen zou kunnen beïnvloeden. We hebben beide artefacten kunnen verwijderen door een dubbele polarisatie-modulatie toe te passen met twee modulatoren in serie maar met verschillende modulatiefrequenties. Door zorgvuldige optische uitlijning en door te meten op de som van beide modulatiefrequenties, konden we de artefacten onderdrukken. Dit stelde ons in staat om differentiële absorptie-anisotropieën (g -factor) van afzonderlijke nanodeeltjes te bestuderen tot op de enkele 10^{-4} schaal.

Het nieuwe modulatieschema, dat nu vrij was van artefacten, stelde ons in staat om het circulaire dichroïsme van langwerpige, schroefachtige colloïdale plasmonische nanodeeltjes te bestuderen. We waren vooral geïnteresseerd in de correlatie tussen hun geometrische

kenmerken en de chiroptische eigenschappen van deze deeltjes. Daarom hebben we gecorreleerde elektronentomografie en fotothermische CD onderzoeken uitgevoerd. Uit de optische studies hebben we gevonden dat de chiroptische handigheid van deeltje tot deeltje kan variëren. Uit de gereconstrueerde morfologie ontdekten we, dat een enkel deeltje tegelijkertijd zowel links- als rechtshandige geometrische kenmerken kan bevatten. We konden echter alleen een kwalitatieve correlatie vinden tussen de algemene geometrische chiraliteit en het optische, circulaire dichroïsme-sigitaal. Een puur geometrische beschouwing is dan zeker ook niet geschikt voor plasmonische effecten.

Daarom gebruikten we in een tweede experiment van gecorreleerde optische en elektronentomografie quasi achirale deeltjes met sferische geometrie, waardoor we in staat waren om elektromagnetische simulaties uit te voeren. We ontdekten, dat kwalitatief, deeltjes, die in de simulaties kleine CD-signalen opleverden ook zwakke CD vertoonden in de optische metingen. We vonden echter ook verschillende deeltjes met een ernstige discrepantie tussen het optische experiment en de simulaties op basis van de geometrie van de deeltjes. We kwamen daarom tot de conclusie dat er nog andere effecten, zoals het substraat waarop de deeltjes zich bevinden of liganden op de oppervlakte van de nanodeeltjes het CD-sigitaal kunnen beïnvloeden.

In hoofdstuk 5 hebben we vervolgens het circulaire dichroïsme-sigitaal bestudeerd, dat wordt vertoond, door magnetische nanodeeltjes via het magneto-optische Kerr-effect. We kozen voor superparamagnetische deeltjes omdat we hun magnetisatie kunnen afstemmen met een relatief zwak extern magnetisch veld. Superparamagnetisme is een fenomeen dat wordt aangetroffen in kleine deeltjes van ferro- of ferrimagnetisch materiaal. Bij een gegeven temperatuur, wanneer de grootte van het magnetische domein onder een bepaalde drempel ligt, is de thermische energie groot genoeg om de oriëntatie van het magnetische domein om te draaien. Hoewel het deeltje een magnetisch moment draagt, aangezien dit moment erg snel kan omslaan, lijkt het deeltje tijdgemiddeld geen magnetisch moment te dragen. Superparamagnetische deeltjes waren daarnaast een perfect testmonster omdat onze optische techniek geen onderscheid kan maken tussen door geometrie geïnduceerde CD en magnetische CD. Bij afwezigheid van een extern magnetisch veld hebben superparamagnetische deeltjes geen magnetisch moment. Wanneer ze echter worden blootgesteld aan een extern magnetisch veld, krijgen ze een sterke magnetisatie. De CD-meting bij afwezigheid van een magnetisch veld dient daarom als een nulmeting om de geometrische bijdrage van het CD-sigitaal te corrigeren. Door de CD van magnetiet deeltjes van ~ 400 nm te meten, konden we aantonen dat we het magnetische contrast van deze deeltjes kunnen identificeren wanneer ze worden blootgesteld aan een extern magnetisch veld. Onze gevoeligheid stelde ons in staat om een magnetisatiecurve van een enkel deeltje te meten, die het superparamagnetisme bewees door de afwezigheid van een remanent CD-sigitaal aan te tonen. Verder toonden we ook aan door een Langevin-functie toe te passen dat het optisch sigitaal lineair schaalst met de magnetisatie.