



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Nonlinear optical studies of single gold nanoparticles

Dijk, M.A. van

Citation

Dijk, M. A. van. (2007, October 17). *Nonlinear optical studies of single gold nanoparticles*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/12380>

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/1887/12380>

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

Samenvatting

Een studie van individuele gouden nanodeeltjes met niet-lineaire optische technieken

Heel globaal gaat mijn proefschrift over de interactie tussen lichtpulsen en gouden nanodeeltjes. Gouden nanodeeltjes zijn kleine bolvormige clusters van goudatomen, met een diameter van ongeveer 1 tot 100 nanometer (een nanometer is een miljoenste van een millimeter). Het belangrijkste doel van mijn onderzoek was het ontwikkelen van nieuwe technieken om deze kleine bolletjes te detecteren, en wel zo dat de bolletjes *afzonderlijk* kunnen worden gedetecteerd. Vanzelfsprekend levert de eis om slechts één bolletje tegelijk te meten flink wat experimentele moeilijkheden op, want welke methode we ook kiezen voor de detectie van de deeltjes, het signaal van een enkel gouddeeltje zal altijd zwak zijn.

Toepassingen van gouden nanodeeltjes

Gouden nanodeeltjes hebben toepassingen in ver uiteenlopende gebieden. Eén van de belangrijkste en meest gebruikte toepassingen voor gouden nanodeeltjes is als label in biologische experimenten. Als een bioloog wil weten hoe een bepaald eiwit zich door een cel voortbeweegt, dan heeft hij een label nodig dat dit eiwit zichtbaar kan maken. Eiwitten zijn te klein om direct waar te nemen, zelfs met de sterkste microscoop, dus er dient iets aan het eiwit vastgemaakt te worden dat genoeg contrast geeft om het eiwit te kunnen detecteren. Een mogelijk label is een gouden nanodeeltje en het grote voordeel van deze deeltjes is dat ze zeer inert zijn. Doordat het metaal vrijwel niet met de omgeving reageert, is de levensduur van het label vrijwel

Samenvatting

ongelimiteerd, dit in tegenstelling tot vele andere labels die vaak na enkele seconden tot enkele minuten geen signaal meer afgeven. Wel is het zo, dat als het gouddeeltje te groot is, het teveel invloed heeft op de beweging van het eiwit waaraan het is vastgemaakt. Het is dus van belang om detectiemethoden te ontwikkelen die gevoelig genoeg zijn voor detectie van zo klein mogelijke gouddeeltjes, het liefst deeltjes met een diameter kleiner dan 5 nanometer.

Een ander toepassingsgebied is optische dataopslag. Met behulp van laserlicht kunnen gouden nanostaafjes van vorm veranderd worden. Door deze vormverandering reageren ze anders op licht en deze eigenschap kan gebruikt worden om data te coderen. Een voordeel van deze staafjes is, dat de kans dat ze spontaan van vorm veranderen nihil is, waardoor de levensduur en de betrouwbaarheid van deze datadragers in potentie zeer groot is. Staafjes zijn, afhankelijk van hun vorm, slechts gevoelig voor specifieke kleuren licht. Door staafjes van verschillende afmetingen met meerdere lichtbronnen te coderen en uit te lezen, kan de dichtheid van de data op de dragers verhoogd worden.

Een toepassing die in de toekomst mogelijk zou kunnen worden door mijn onderzoek is het gebruik van gouden nanodeeltjes om eigenschappen van een stof te kunnen meten met een zeer hoge ruimtelijke resolutie. Bepaalde optische en mechanische eigenschappen van gouddeeltjes zijn zeer gevoelig voor veranderingen van bijvoorbeeld de dichtheid of de elasticiteit van een materiaal waarin ze opgelost zijn. Door deze eigenschappen te meten voor individuele deeltjes op verschillende locaties in het materiaal, kan een structuur van dichtheid of elasticiteit van een materiaal met hoge ruimtelijke precisie bepaald worden.

Naast alle toepassingen zijn gouden nanodeeltjes op zichzelf zeer interessante studie-objecten vanuit een fundamenteel natuurkundig oogpunt. Omdat gouden nanodeeltjes zich qua afmeting bevinden op het grensgebied tussen de klassieke natuurkunde en de kwantummechanica, die het gedrag van moleculen en atomen beschrijft, zijn wetenschappers al meerdere decennia geïnteresseerd in de optische en mechanische eigenschappen van deze deeltjes.

Individuele deeltjes

Het is belangrijk om een onderscheid te maken tussen bulk-detectie, het doen van metingen aan veel gouddeeltjes tegelijk, en de studie van individuele gouddeeltjes, waarbij slechts één deeltje tegelijk wordt bestudeerd. Hoewel bulk-detectie experimenteel veel eenvoudiger is (de signalen zijn vanzelfsprekend stukken sterker) en dit soort metingen de afgelopen decennia veel

interessante resultaten hebben opgeleverd, biedt de studie van individuele gouddeeltjes een aantal voordelen. Vergelijk het met een orkest. Als alle muzikanten in een orkest netjes in de maat spelen en hun instrumenten goed zijn gestemd, is er niets aan de hand en produceert het orkest prachtige muziek. Als echter één of meer muzikanten vals of uit de maat spelen, loont het de moeite om alle muzikanten apart te nemen om uit te vinden bij wie het fout gaat. Zo is het ook bij een verzameling van gouddeeltjes. Zolang alle fysische processen zich bij alle deeltjes op dezelfde manier en tegelijkertijd manifesteren zijn deze processen in een bulk experiment te meten. Echter, om verschillen tussen de deeltjes te bepalen, of om processen te meten die niet bij alle deeltjes tegelijk plaatsvinden, is het nodig om de deeltjes één voor één te bestuderen. Een voorbeeld hiervan zijn gouddeeltjes die aan eiwitten gelabeld allemaal door elkaar door een cel bewegen. In bulk detectie wordt vrijwel geen beweging gemeten, omdat er vrijwel evenveel gouddeeltjes naar links als naar rechts bewegen, maar door de gouddeeltjes afzonderlijk te bestuderen kan de beweging van de verschillende eiwitten in kaart worden gebracht.

Licht, laserpulsen en detectie van gouden nanodeeltjes

Voor een goed begrip van mijn onderzoek is eerst wat basiskennis noodzakelijk, voornamelijk over het golfkarakter van licht. Licht is een vorm van energie die zich voortplant als een trillend elektromagnetisch veld, met een snelheid van 300.000 kilometer per seconde, de lichtsnelheid. Het karakter van het licht kan worden beschreven met de golflengte, die wordt uitgedrukt in nanometers (afkorting nm, 1 miljardste van een meter). Zichtbaar licht beslaat slechts een klein deel van het totale elektromagnetische spectrum met golflengten ongeveer tussen 400 nm en 650 nm. De kleur van het licht zoals wij dat waarnemen is afhankelijk van de golflengte. Zo is licht met een golflengte van 450 nm blauw, licht met een golflengte van 530 nm groen en licht met een golflengte van 650 nm rood.

Als lichtbron wordt in hedendaagse optische experimenten meestal een laser gebruikt. In mijn experimenten maakte ik gebruik van een speciale klasse lasers: pulserende lasers. Terwijl normale lasers een continu vermogen uitzenden, wordt het licht van een pulserende laser in korte pulsen uitgezonden. De pulsduur is in de orde van een picoseconde, ofwel een miljardste van een milliseconde.

Het samenpersen van het licht in deze korte pulsen heeft twee voordelen. Ten eerste kan het lichtvermogen zeer hoge waarden aannemen, omdat al het licht vrijwel tegelijk bij het te bestuderen systeem aankomt. Hierdoor kunnen processen worden waargenomen die onder normale omstandigheden veel te

Samenvatting

zwak zijn. Een tweede voordeel van het gebruik van korte lichtpulsen is dat processen bestudeerd kunnen worden op tijdschalen die overeenkomen met de lengte van de puls. Deze tijdschaal is veel te kort om conventionele detectiemethoden te kunnen gebruiken, de elektronica is simpelweg te langzaam.

Om de dynamica van een systeem op ultrakorte tijdschalen te bestuderen wordt een techniek gebruikt die pomp-sonde spectroscopie wordt genoemd. Dit is het beste uit te leggen met een voorbeeld. Een systeem waar metingen aan gedaan worden, dit noemen we een sample, wordt belicht met een korte lichtpuls, waardoor het opwarmt en even later weer afkoelt. De vraag is nu hoe snel het systeem precies afkoelt. De optische eigenschappen van het sample zijn in dit geval afhankelijk van de temperatuur, waardoor het mogelijk is om die temperatuur met behulp van licht te meten. Het experiment gaat nu als volgt. Eerst wordt het sample met een korte lichtpuls, de pomppuls, opgewarmd. Vervolgens blijft het korte tijd donker, waarna een sondepuls de temperatuur van het sample meet. Door het interval tussen de pomppuls en de sondepuls te variëren in een serie metingen, kan het gehele tijdsverloop worden bepaald. De truc zit in het variëren van het interval tussen de pomppuls en de sondepuls. Dit kan heel nauwkeurig geregeld worden door de afstand die beide pulsen afleggen vanaf de laser tot aan het sample te variëren, bijvoorbeeld door een spiegel te verplaatsen. Voor een interval van 1 picoseconde dient deze spiegel 0,15 mm verplaatst te worden, wat met huidige technieken eenvoudig en zeer nauwkeurig voor elkaar te krijgen is.

De meest gangbare processen die voor het detecteren van gouden nano-deeltjes worden gebruikt, zijn *absorptie* en *verstrooiing*. Absorptie van licht is de opname van lichtenergie door een materiaal, waarna het wordt omgezet in een andere energievorm, zoals warmte. In het geval van verstrooiing wordt het licht van richting veranderd door het deeltje waarmee het interactie heeft. Beide processen leiden er toe dat de intensiteit van een lichtbundel in de voorwaartse richting wordt verminderd en dat is dan ook dé manier om absorptie en verstrooiing te meten. Het moge duidelijk zijn dat bij absorptie en verstrooiing door een enkel gouddeeltje de lichtintensiteit maar heel weinig verandert. Een enkel gouddeeltje absorbeert slechts 0.01% van een goed gefocusseerde lichtbundel. Dit is zo weinig dat dit signaal normaal gesproken volledig wordt overvleugeld door de ruis die onvermijdelijk aanwezig is in iedere lichtbundel. Het is daarom noodzakelijk om speciale technieken te ontwikkelen om dit probleem te kunnen omzeilen.

Een onmisbaar hulpmiddel bij de studie van individuele gouddeeltjes is een microscoop. In een microscoop worden de lichtstralen zeer sterk gefocusseerd, waardoor het mogelijk is al het licht in een laserbundel op een zeer

klein oppervlak samen te brengen. Dit focuseren is echter niet ongelimiteerd. Het is fysisch niet mogelijk om de diameter van het brandpunt kleiner te maken dan (ongeveer) de golflengte van het gebruikte licht. Met een microscoop is het dus mogelijk al het licht samen te brengen op een oppervlak waarvan de diameter in de orde van het tienvoudige van de diameter van een gouddeeltje is. Op deze manier wordt er relatief meer licht door een gouddeeltje verstrooid dan wanneer het gouddeeltje met een ongefocuseerde lichtbundel zou worden belicht. De gouddeeltjes worden op een glasplaatje in de microscoop geplaatst. Een glasplaatje met gouddeeltjes noemen we een *sample*. Het sample kan in de microscoop bewogen worden en zo wordt het oppervlak van het glasplaatje gescand op de aanwezigheid van gouddeeltjes. Doordat de concentratie van de gouddeeltjes op het glasplaatje erg laag is, is het mogelijk om slechts één deeltje tegelijk in het brandpunt van de laser te observeren. Op de achterkant van dit proefschrift staat een foto van onze microscoop. Te zien zijn twee microscoop-objectieven, één om de laserbundel te focuseren en één om de bundel na interactie met het sample weer evenwijdig te maken. Tussen de twee objectieven is een glasplaatje te zien waarop de gouddeeltjes zich bevinden.

Om de gouddeeltjes op het sample te kunnen detecteren, moeten ze onderscheiden worden van de achtergrond. Dit kan bijvoorbeeld door gebruik te maken van hun absorptie-eigenschappen. Een gouddeeltje absorbeert meer licht dan het glasplaatje, dus als een gouddeeltje in het brandpunt van de laser wordt geplaatst, valt er minder licht op de voor de detectie gebruikte lichtmeter, mits de ruis voldoende kan worden onderdrukt om het signaal te kunnen meten. Een andere detectiemethode is om in een gouddeeltje licht van andere kleuren dan die van de lichtbron te genereren. In dat geval is het door een gebruik van een kleurenfilter voor de detector vrij eenvoudig om het signaal van de gouddeeltjes van de achtergrond te onderscheiden.

Mijn onderzoek

In de eerste maanden van mijn promotieonderzoek heb ik me bezig gehouden met een techniek die gebaseerd is op de generatie van nieuwe golflengten en gebruik maakt van de hoge vermogens van laserpulsen. We gebruikten een niet-lineair verstrooiingsproces, derde harmonische generatie. Verstrooiing van licht, zoals eerder in deze samenvatting is uitgelegd, is simpel gesteld de verandering van richting van licht door een gouddeeltje. Wat er eigenlijk gebeurt, is dat de energie van het licht heel kort wordt omgezet in een trilling in het gouddeeltje. Door deze trilling zendt het gouddeeltje vrijwel meteen weer licht uit, met dezelfde golflengte als dat van de bron, maar in een andere

Samenvatting

richting. Dit is lineaire verstrooiing. Een heel klein deel van het licht wordt echter niet met dezelfde golflengte uitgezonden, maar met de helft of een derde van de golflengte van de bron en dit is niet-lineaire verstrooiing. Als we dus licht met een golflengte van 1500 nm aan een gouddeeltje verstrooien, wordt ook licht met golflengten van 750 nm (dit heet tweede harmonische generatie) en 500 nm (derde harmonische generatie) verstrooid. Deze signalen zijn zeer zwak, maar worden versterkt door het hoge piekvermogen van een laserpuls. Bij lineaire verstrooiing is het zo, dat als de intensiteit van de lichtbron verdubbeld wordt, de intensiteit van het verstrooide licht ook verdubbelt. Bij tweede harmonische generatie neemt als de intensiteit van de bron wordt verdubbeld het verstrooide licht met een factor vier toe en bij derde harmonische generatie zelfs met een factor acht. Dit is een niet-lineaire versterking van het signaal. Om deze reden is het dus belangrijk om, bijvoorbeeld door gebruik te maken van laserpulsen, hele hoge piekvermogens te kunnen bereiken. Voor een klein bolvormig object zoals een gouden nanodeeltje is tweede harmonische generatie fysisch onmogelijk. Doordat in de praktijk gouddeeltjes geen ideale bollen zijn, maar altijd wat onvolkomenheden hebben, wordt tweede harmonische generatie toch gedetecteerd, zij het dat het signaal erg onvoorspelbaar is. Om deze reden probeerden wij de deeltjes te detecteren via derde-harmonische generatie. Met een lichtbron met een golflengte van 1500 nm observeerden wij licht dat verstrooid werd door individuele deeltjes bij een golflengte van 500 nm (dus de derde harmonische). Dit experiment wordt in hoofdstuk 2 beschreven. De onderste grafiek op de kaft van dit proefschrift geeft een golflengte-afhankelijke detectie van tweede en derde harmonische generatie aan een individueel gouddeeltje. Te zien zijn twee pieken, de linker heeft een golflengte van 500 nm en de rechter een golflengte van 750 nm (de assen zijn hier uiteraard om louter esthetische redenen verwijderd). Hoewel de techniek uiteindelijk succesvol was voor het detecteren van individuele gouddeeltjes, lukte het niet om deeltjes te detecteren die klein genoeg zijn om gebruikt te worden voor biologische toepassingen. Om deze reden hebben we dit experiment niet voortgezet en zijn we begonnen aan de ontwikkeling van een andere methode.

Het tweede experiment was gebaseerd op absorptie van licht door een gouden nanodeeltje en gebruikte de mogelijkheid van laserpulsen om de eigenschappen van gouddeeltjes op hele korte tijdschaal te meten, met behulp van de eerder beschreven pomp-sonde techniek. Om ruis te minimaliseren wordt in ons experiment de sondepuls in tweeën gesplitst in een optisch kristal, waarbij de tweede puls een fractie vertraagd wordt maar wel hetzelfde pad blijft volgen. Na interactie met een gouddeeltje in de microscoop worden

de twee pulsen weer samengevoegd. Je meet dan het verschil in de absorptie eigenschappen van het deeltje in de tijdsspanne tussen de twee pulsen. Doordat één en dezelfde puls gesplitst wordt en weer wordt samengevoegd, wordt ruis in de vorm van intensiteitsfluctuaties tussen de verschillende pulsen onderdrukt. Om een verschil in absorptie eigenschappen te meten moet er natuurlijk wel een verschil *zijn*, maar hier zorgt de pomppuls voor. Door een pomppuls uit een tweede laser in de tijd tussen de twee pulsen uit de interferometer bij het sample te laten komen, wordt het gouddeeltje opgewarmd. De absorptie eigenschappen zijn temperatuursafhankelijk, dus door het deeltje op te warmen wordt er een verschil in absorptie geïnduceerd, dat met de twee sondepulsen gemeten kan worden. De details van deze nieuwe meetmethode komen in hoofdstuk 3 aan de orde.

Helaas lukte het ook met deze methode niet om deeltjes die klein genoeg zijn voor biologische experimenten te meten. Daarnaast werd op ongeveer hetzelfde moment in Frankrijk een techniek ontwikkeld waarmee dit wel mogelijk is. Echter, onze methode stelde ons wel in staat om de eigenschappen van individuele deeltjes op zeer korte tijdschalen te meten, iets dat tot voor kort alleen voor grote aantallen deeltjes tegelijk gedaan kon worden. Hiermee komen we aan het laatste aspect van mijn onderzoek: het bestuderen van de optische en mechanische eigenschappen van individuele gouden nanodeeltjes. Ik heb me voornamelijk geconcentreerd op akoestische vibraties van gouddeeltjes.

Als een gouddeeltje wordt belicht met een korte laserpuls, wordt het deeltje zodanig uit evenwicht gebracht dat een trilling in het atoomrooster wordt gelanceerd, waarbij het deeltje periodiek uitzet. Deze trilling is vergelijkbaar met een klepel die tegen een bel aanslaat. De korte klap lanceert een trilling in de bel met een bepaalde frequentie en dempingstijd die karakteristiek zijn voor het materiaal, de vorm en de grootte van de bel, alsmede voor de omgeving (een bel klinkt onder water anders dan boven water). De bel zal ook boventonen laten klinken, wat het karakteristieke geluid geeft. Ook een gouddeeltje trilt met zijn eigen karakteristieke frequentie en dempingstijd, die onder andere afhangen van de grootte van het deeltje, van de geluidssnelheid van het materiaal én van de geluidssnelheid en de dichtheid van de omgeving. En net als een bel kan ook een gouddeeltje op meerdere frequenties trillen. Eén van die frequenties, die bij sommige deeltjes zeer sterk naar voren kwam, kon gerelateerd worden aan een elliptische vervorming van het deeltje. Voor lange tijd was het onduidelijk hoe het kwam dat we deze vervorming maar bij een klein aantal deeltjes zagen, maar dan wel zeer sterk. Met experimenten waarin het trillingsgedrag direct gecorreleerd werd aan

Samenvatting

het absorptiespectrum (het absorptiespectrum geeft voor iedere kleur weer hoe sterk deze geabsorbeerd wordt), konden we uiteindelijk laten zien dat deze vervorming gedetecteerd werd bij deeltjesparen, oftewel twee deeltjes die tegen elkaar aanliggen. In hoofdstuk 4 worden de eerste experimenten met akoestische trillingen beschreven. Een voorbeeld van een meting van een akoestische trilling is te zien in Figuur 4.2 en in de bovenste grafiek op de kaft van dit proefschrift. De gedempte oscillatie die te zien is in deze plaatjes wordt veroorzaakt door de periodieke uitzetting van het atoomrooster. Hoofdstuk 5 tenslotte, is een verslag van enkele meer gedetailleerde metingen aan akoestische vibraties. Gepoogd werd om de eigenschappen die in de optische experimenten worden gemeten direct te relateren aan de structuur en de omgeving van de individuele deeltjes. Dit is een ambitieus project en nog lang niet af, maar gelukkig wordt het onderzoek na mijn promotie door anderen voortgezet.