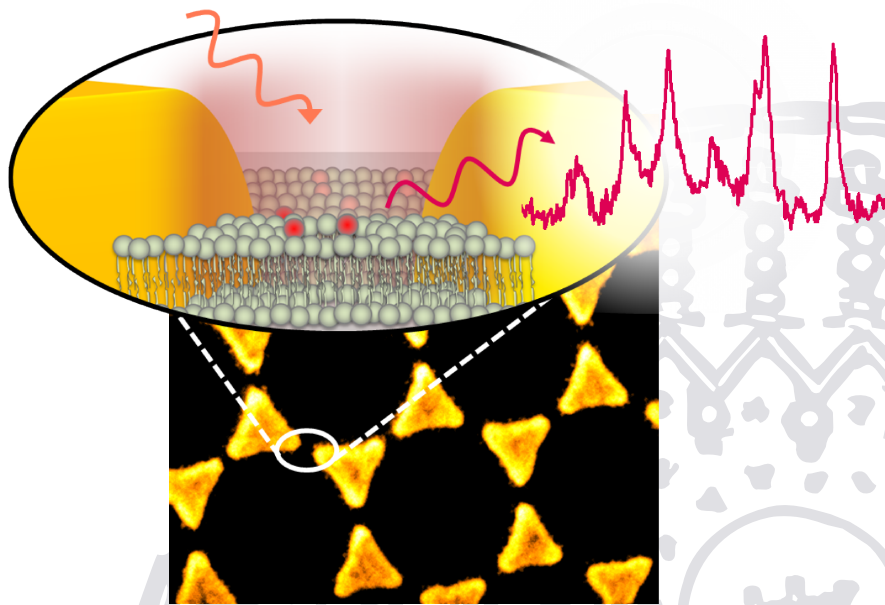


Oberflächenverstärkte Spektroskopie mit plasmonisch gekoppelten Goldnanopartikeln

Paul Kühler



München 2015

Oberflächenverstärkte Spektroskopie mit plasmonisch gekoppelten Goldnanopartikeln

Paul Kühler



München 2015

Oberflächenverstärkte Spektroskopie mit plasmonisch gekoppelten Goldnanopartikeln

Paul Kühler

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Paul Kühler
aus Berlin, Deutschland

München
August 2015

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Hartschuh
Tag der Verteidigung: 07.10.2015

Cover: SERS an Molekülen in einer Lipidmembran mit plasmonisch gekoppelten Goldnanodreiecken.

Für Emil

Publikationen und Konferenzbeiträge

Wissenschaftliche Publikationen der hier präsentierten Ergebnisse:

- *Plasmonic DNA-Origami Nanoantennas for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. P. Kühler, E.-M. Roller, R. Schreiber, T. Liedl, T. Lohmüller und J. Feldmann. **Nano Letters** Bd. 14, Ausg. 5, S. 2914 (2014)
- *Plasmonic Nanoantenna Arrays for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Lipid Molecules Embedded in a Bilayer Membrane*. P. Kühler, M. Weber und T. Lohmüller. **ACS Applied Materials & Interfaces** Bd. 6, Ausg. 12, S. 8947 (2014)

Weitere wissenschaftliche Publikationen mit Bezug auf diese Arbeit:

- *An Optically Controlled Microscale Elevator Using Plasmonic Janus Particles*. S. Nedev, S. Carretero-Palacios, P. Kühler, T. Lohmüller, A. S. Urban, L. J. Anderson and J. Feldmann. **J. ACS Photonics** Bd. 2, Ausg. 4, S. 491 (2015)

Workshop- und Konferenzbeiträge:

- *Investigation of Diffusion in Structured Samples using Fluorescence Pair Cross Correlation*. W. Schrimpf, P. Kühler, T. Lohmüller, J. Feldmann und D. Lamb. Biophysical Society Meeting 2014, San Francisco.
- *Plasmonic nanoantennas fabricated with colloidal lithography*. Paul Kühler. Workshop „From Biophotonics to Optoelectronics“, Oktober 2011, Riezlern, Österreich.
- *Plasmonic nanoantennas fabricated with colloidal lithography for SERS*. P. Kühler, T. Lohmüller, J. Feldmann. „Nanosciences: From molecular systems to functional materials“, CeNS Workshop 2011, Venedig, Italien.
- *Plasmonic Nanoantennas for SERS in Supported Membranes*. P. Kühler, T. Lohmüller, J. Feldmann. DPG Frühjahrstagung 2012, Regensburg, Deutschland.
- *SERS in Supported Membranes*. P. Kühler, A. Klushyn, M. Weber, T. Lohmüller, J. Feldmann. „Nanosciences: Great Adventures on Small Scales“, CeNS Workshop 2013, Venedig, Italien.

Kurzfassung

Plasmonisch gekoppelte Goldnanopartikel konzentrieren elektromagnetische Strahlung in zeptolitergroße Bereiche, in denen sich Raman-Streuung und Photolumineszenz effektiv verstärken lassen. Neben der Realisierung geringer Abstände zwischen den plasmonischen Partikeln ist dabei die Positionierung der zu detektierenden Moleküle im Bereich der größten Felderhöhung (dem „plasmonischen Heißpunkt“) eine zentrale Herausforderung. Ziel dieser Arbeit war die Überwindung bestehender Limitierungen bei der Verwendung plasmonisch gekoppelter Nanopartikel für oberflächenverstärkte Raman-Streuung und Photolumineszenz, um neue Anwendungsbereiche dieser Methoden zu erschließen. Dazu wurden neben den oberflächenverstärkten Effekten auch die optischen Fern- und Nahfeldeigenschaften der Partikel mit experimentellen bzw. rechnerischen Methoden eingehend untersucht.

In einem Fall diente die Nanofabrikationsmethode DNA-Origami zur Verbindung zweier Goldnanopartikel mit einer DNA-Struktur, welche gleichzeitig die Positionierung der zu detektierenden Moleküle im Bereich des plasmonischen Heißpunkts ermöglichte. Die untersuchten Hybridstrukturen zeigten eine große Homogenität und Stabilität. Bei diesem System konnten mit oberflächenverstärkten Raman-Messungen an einzelnen Dimeren Moleküle detektiert werden, welche gezielt in das DNA-Gerüst eingebracht wurden. Dabei wurden auch Polarisierungseffekte der Oberflächenverstärkung untersucht, die sich aus der Form des Dimers ergeben.

Dynamische Systeme, für welche eine Fixierung der Moleküle einen Eingriff in ihre grundlegende Eigenschaften bedeutet, erfordern eine andere Herangehensweise. Für oberflächenverstärkte Raman-Messungen an einer flüssigen Phospholipidmembran kamen daher gitterförmige Anordnungen plasmonisch gekoppelter Goldnanodreiecke zum Einsatz, die in die Membran eingebettet waren. Die Goldstrukturen leiteten die zweidimensional diffundierenden Membranmoleküle durch die plasmonischen Heißpunkte, die bei optischer Anregung zwischen den Dreieckspitzen entstehen. Mit der sehr homogenen Oberflächenverstärkung der Raman-Streuung konnten gezielt bestimmte Lipidmoleküle in der Membran detektiert werden.

Gegenstand einer dritten Untersuchung war die Manipulation der Photolumineszenz Lanthanoid-dotierter Nanokristalle. Diese wandeln nahinfrarote Strahlung in sichtbares Licht um. In Verbindung mit plasmonisch gekoppelter Goldnanodreiecke wurde untersucht, wie sich die Anti-Stokes-verschobene Lichtemission dieser Nanokristalle manipulieren lässt. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich das Lumineszenzspektrum der Nanokristalle durch Verschiebung der Plasmonenresonanz gezielt verformen lässt.

Anhand der verschiedenen Beispiele wird gezeigt, wie plasmonische Partikel für Oberflächenverstärkung insbesondere im Bereich der Detektion und Untersuchung von Molekülen in biologischen Systemen verwendet werden können. So könnten mit DNA-Origami verbundene plasmonische Nanoantennen zur Detektion gelöster Moleküle in extrem geringer Konzentration dienen. Die Felder gekoppelter Golddreiecke hingegen bieten Anwendungsmöglichkeiten in der Untersuchung zellulärer Membrankomponenten mit Raman-Spektroskopie.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	xi
Einleitung	1
1. Grundlagen	5
1.1. Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln	5
1.1.1. Die dielektrische Funktion von Gold	7
1.1.2. Lokale Oberflächenplasmonen in der quasistatischen Nähe- rung	9
1.1.3. Plasmonisch gekoppelte Nanopartikel	14
1.1.4. Lokale Oberflächenplasmonen in dreieckigen Nanopartikeln	18
1.1.5. Zerfallswege von Oberflächenplasmonen	21
1.2. Oberflächenverstärkung	22
1.2.1. Photolumineszenzverstärkung	22
1.2.2. Verstärkung der Raman-Streuung	25
1.3. DNA-Origami	29
1.4. Lipidmembranen	32
1.4.1. Zweilagige Lipidmembranen	32
1.4.2. Methoden zur Untersuchung von Molekülen in Membranen	33
1.5. Aufwärtskonvertierende Nanopartikel	34
2. Methoden und Probenherstellung	37
2.1. Messtechniken	37
2.1.1. Dunkelfeldmikroskopie	37
2.1.2. Konfokale Raman-Mikroskopie	38
2.1.3. Optische Transmissionsspektroskopie	39
2.1.4. Rasterelektronenmikroskopie	40
2.2. Berechnungen mit der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich	43
2.3. Berechnung des Raman-Verstärkungsfaktors	46
2.3.1. Berechnung des experimentellen Verstärkungsfaktor	47
2.4. Proben	47
2.4.1. Plasmonische Nanopartikel-Dimere mit DNA-Origami . . .	47
2.4.2. Goldnanodreiecke mit Kolloidlithografie	48
2.4.3. Substratgebundene zweilagige Lipidmembranen	51

2.4.4. Mit aufwärtskonvertierenden Nanokristallen dekorierte Gold-Nanontennen-Felder	51
3. DNA-Origami-Nanoantennen für oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie	53
3.1. Plasmonische Dimerantennen mit DNA-Origami	54
3.1.1. Struktureigenschaften	54
3.1.2. Optische Charakterisierung der Hybridstrukturen	55
3.2. Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an SYBR Gold	57
3.2.1. Polarisationsabhängigkeit des SERS-Signals	62
3.3. Schlussfolgerungen und Ausblick	64
4. Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie an Lipidmembranen	67
4.1. SERS an Lipidmembranen	68
4.2. Gitter aus Goldnanodreiecken für SERS an einer Lipidmembran	69
4.2.1. Herstellung unter Kontrolle des Spitzenabstandes	69
4.2.2. Berechnung der elektrischen Feldverteilung	72
4.3. SERS an Molekülen in einer substratgebundenen Lipidmembran	73
4.4. Schlussfolgerungen und Ausblick	79
5. Oberflächenverstärkte Photolumineszenz von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln	81
5.1. Verstärkung der aufwärtskonvertierten Lumineszenz mit plasmonischen Antennen	82
5.2. Gitter aus Goldnanodreiecken mit aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln	83
5.3. Manipulation der aufwärtskonvertierten Emission	85
5.4. Schlussfolgerungen und Ausblick	89
6. Zusammenfassung	91
A. Anhang	93
A.1. Abkürzungen	93
Literaturverzeichnis	95
Danksagung	113

Einleitung

Metallische Nanopartikel haben besondere optische Eigenschaften, in denen sie sich deutlich von makroskopischen Festkörpern desselben Materials unterscheiden. Den Grundstein der experimentellen Untersuchung dieser Eigenschaften legten im 19. Jh. Faraday und später Siedentopf und Zsigmondy durch die Entwicklung der kolloidalen Chemie [1, 2]. Anfang des 20. Jh. gelang Lorenz und Mie eine auf den Maxwellgleichungen basierende, analytische Beschreibung der optischen Eigenschaften kugelförmiger Partikel [3, 4]. Die Ursache dieser Eigenschaften sind kollektive Schwingungen der freien Elektronen in einem Metall, welche als quantisierte Quasiteilchen Plasmonen genannt werden [5]. In Nanopartikeln bilden sich nicht-propagierende Moden, sogenannte lokalisierte Oberflächenplasmonen (LOP), die direkt mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden können [6]. Ihre Resonanzen (LOPR) äußern sich in großen Streu- und Absorptionsquerschnitten. Aus der Abhängigkeit der LOPR von Form, Größe und Material der Partikel und ihrer dielektrischen Umgebung [4, 7–9] ergeben sich verschiedene Verwendungsmöglichkeiten [10–16]. Dabei kommen vor allem Nanopartikel aus Gold (AuNP) oder Silber zum Einsatz, da diese als Edelmetalle schwer zu oxidieren sind und gleichzeitig über eine gute elektrische Leitfähigkeit verfügen. Eine weitere Folge der LOPR sind elektromagnetische Felderhöhungen an der Oberfläche der Partikel, sogenannte „plasmonische Heißpunkte“. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Effekt bei Anordnungen mehrerer Partikel in geringem Abstand zueinander, deren LOP miteinander wechselwirken [17–20].

Die elektrischen Felderhöhungen in den plasmonischen Heißpunkten lassen sich für die Verstärkung der Ramanstreuung nutzen, bei deren Messung man von „oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie“ (SERS, engl. *Surface-enhanced Raman spectroscopy*) spricht [21–23]. Aus Raman-Spektren lassen sich Informationen über die chemische Struktur von Molekülen gewinnen [24, 25]. Obwohl molekulare Raman-Streuquerschnitte im Allgemeinen sehr gering sind [26, 27], sind

mit Hilfe von SERS Messungen an einzelnen Molekülen möglich [28, 29]. Während das Verständnis der plasmonischen Eigenschaften von AuNP und ihrer Bedeutung für SERS weit vorangeschritten ist [23, 30, 31], besteht eine zentrale Herausforderung nach wie vor in der Positionierung der zu detektierenden Moleküle im Bereich der elektrischen Felderhöhungen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, existierende Limitierungen bei der Verwendung von SERS an Molekülen zu überwinden. Eines der dazu untersuchten Konzepte basiert auf einer gezielten Positionierung der zu detektierenden Moleküle im plasmonischen Heißpunkt. Zu diesem Zweck wird eine auf der Faltung von DNA-Doppelsträngen basierende Herstellungsmethode verwendet, die neben dem Zweck der Positionierung der Moleküle auch zur Verbindung zweier AuNP zu plasmonisch gekoppelten Dimeren dient. Das zweite Konzept ist auf die Verwendung von SERS an einem dynamischen System ausgerichtet, bei der die Fixierung einzelner Bestandteile einen Eingriff in seine grundlegenden Eigenschaften darstellen würde. Am Beispiel einer zweidimensional diffundierenden Lipidmembran wird gezeigt, wie sich mit einem dichten Netzwerk aus plasmonischen Heißpunkten SERS an Membranbestandteilen messen lässt, ohne diese zu fixieren.

Neben Ramanstreuung lässt sich auch Photolumineszenz mit plasmonischen Partikeln beeinflussen [32–34], was unter anderem zur Steigerung der Quanteneffizienz von Fluorophoren verwendet wird [35]. Dies ist besonders im Hinblick auf Lanthanoid-dotierte Nanokristalle interessant, die nahinfrarotes Licht in sichtbares umwandeln. Solche „aufwärtskonvertierenden“ Nanokristalle eignen sich sehr gut als Farbmarker in biologischen Systemen, da das Anti-Stokes-verschobene Messsignal nicht mit Autofluoreszenz der Umgebung konkurriert und die Anregung im Infraroten den Vorteil bietet, tiefer in Gewebe eindringen zu können und weniger Schaden zu verursachen [36–38]. In Verbindung mit plasmonischen Nanopartikeln eröffnen sich neue Möglichkeiten, die elektronischen und optischen Eigenschaften der resultierenden Hybridstrukturen zu kontrollieren. So zeigen erste Ergebnisse, wie sich die Quanteneffizienz der aufwärtskonvertierten Lumineszenz in bestimmten Anordnungen mit plasmonischen Strukturen steigern lässt [39–41]. Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit ist es, Anti-Stokes-verschobene Emissionslinien aufwärtskonvertierender Nanokristalle mit plasmonisch gekoppelten AuNP gezielt zu verstärken und so ihr aufwärtskonvertiertes Lumineszenzspektrum zu verformen.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert. Kapitel 1 beinhaltet die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit mit Schwerpunkt auf den lokalen Oberflächenplasmonen in AuNP. Des Weiteren werden hier Aufbau und Eigenschaften der untersuchten Systeme vorgestellt. In Kapitel 2 geht es um die verwendeten Mess- und Rechenmethoden sowie die zur Probenherstellung verwendeten Methoden.

In Kapitel 3 geht es um die Ergebnisse zu DNA-Origami-Strukturen, die zur Verbindung zweier AuNP und gleichzeitig zur Positionierung bestimmter Moleküle im plasmonischen Heißpunkt des AuNP-Dimers benutzt wurden. Zunächst werden hier die optischen und strukturellen Eigenschaften der Hybridstrukturen eingehend analysiert, bevor es um SERS-Messungen an in die DNA eingebrachte Moleküle geht. Mit Hilfe von Berechnungen der elektromagnetischen Felder um die AuNP wird die erzielte Verstärkung des Raman-Signals ermittelt und mit den Messwerten verglichen. Außerdem werden Polarisationsseffekte untersucht, die sich durch die anisotrope Form der AuNP-Dimere ergeben.

Um Messungen an einem dynamischen System geht es in Kapitel 4. Als Modellsystem dient hier eine quasi-zweidimensionale, flüssige Lipidmembran. Zur Verstärkung der Raman-Streuung von Molekülen in einer solchen Membran werden Felder plasmonisch gekoppelter Goldnanodreiecke eingesetzt. Ihre Herstellung erforderte eine angepasste Lithografiertechnik, deren Resultate Gegenstand einer optischen und strukturellen Charakterisierung sind. Schließlich werden die Ergebnisse von SERS-Messungen an bestimmten Molekülen in der Membran diskutiert und die erzielten Verstärkungsfaktoren berechnet.

In Kapitel 5 geht es um die Oberflächenverstärkung der Photolumineszenz aufwärtskonvertierender Nanokristalle. Neben der optischen Charakterisierung geht es hier um die Verteilung der Nanokristalle an und um die verwendeten plasmonisch gekoppelten Goldnanodreiecke. Des Weiteren wird analysiert, wie sich in Abhängigkeit der LOPR-Energie das Anti-Stokes-verschobene Lumineszenzspektrum der Nanokristalle verformt.

Kapitel 6 enthält eine Zusammenfassung aller Ergebnisse und den resultierenden möglichen Anwendungen.

1. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die relevanten Grundlagen sowie der Stand der Forschung in den bearbeiteten Themengebieten zusammengefasst. Zunächst wird hier auf die physikalischen Hintergründe der lokalen Oberflächenplasmonen von Goldnanopartikeln und ihren optischen Eigenschaften eingegangen. Dazu gehört insbesondere der Einfluss von Form, Größe und Anordnung der Nanopartikel auf ihre plasmonischen Eigenschaften. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge bildet die Grundlage für das auf die jeweilige Anwendungen zugeschnittene Design der verwendeten Goldnanostrukturen. Welche Anforderungen dabei zu erfüllen waren, wird im Abschnitt über Mechanismen der Raman- und Fluoreszenzverstärkung gezeigt.

Anschließend werden Aufbau und Eigenschaften zweilagiger Lipidmembranen erklärt und ein Überblick über die bisher verfügbaren Methoden zu ihrer Untersuchung gegeben. Am Ende des Kapitels wird die Funktionsweise der in Kapitel 5 untersuchten aufwärtskonvertierenden Nanokristalle beschrieben.

1.1. Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln

Goldnanopartikel (AuNP) zeigen in der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung besondere physikalische Eigenschaften, in denen sie sich deutlich von Gold in Form eines makroskopischen Festkörpers unterscheiden. Ihre im Leitungsband befindlichen Elektronen lassen sich durch die geringe Größe des Partikels insgesamt zu phasengleichen Schwingungen anregen. Bei diesen kollektiven Anregungen spricht man von lokalen Oberflächenplasmonen (LOP) [4, 42–45]. Im Gegensatz zu den propagierenden Oberflächenplasmonen an der Oberfläche eines makroskopischen Körpers können LOP direkt mit propagierender elektromagne-

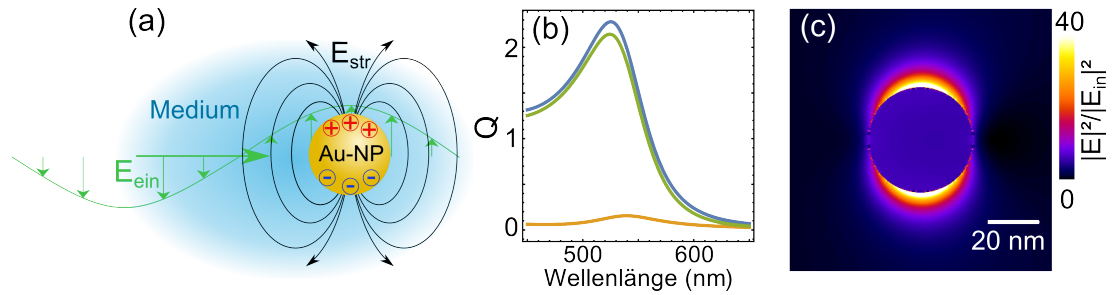


Abbildung 1.1. | Lokale Oberflächenplasmonen und deren Resonanzen in einem sphärischen Gold-Nanopartikel. (a) Einfallende elektromagnetische Strahlung (nicht maßstabsgetreu) regt die Ladungsträger in dem Partikel zu kollektiven Schwingungen an. (b) Exktinktions- (blau), Absorptions- (grün) und Streueffizienz (orangefarben) eines 40 nm großen AuNP in Wasser. (c) Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes in der Umgebung des gleichen Partikels bei resonanter Anregung.

tischer Strahlung angeregt werden [6]. LOP lassen sich Schwingungsmoden verschiedener Ordnung zuordnen [44], deren niedrigste die dipolare ist (Abb. 1.1 a). Die Resonanzen dieser Schwingungen (LOPR) bestimmen die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel. Dies äußert sich in einem charakteristischen Streu- und Absorptionsverhalten sowie in Fokussierungseffekten an der Oberfläche der Partikel, die das Beugungslimit brechen (Abb. 1.1 b, c). Die Energie der LOPR, und damit die optischen Eigenschaften der Nanopartikel, hängen sowohl vom Material als auch von Form und Größe des Partikels ab. In diesem Abschnitt werden Modelle vorgestellt, die die Wechselwirkung von AuNP mit Licht beschreiben und damit Grundlage der untersuchten Effekte sind.

In Abschnitt 1.1.1 wird hierzu zunächst das Drude-Modell für die dielektrische Funktion von Gold erarbeitet. Sie bietet die Grundlage für die folgende Herleitung der optischen Eigenschaften einfacher AuNP. Die Wechselwirkung ellipsoider Partikel mit elektromagnetischer Strahlung wird von der Mie-Theorie analytisch beschrieben. Für grundlegende Betrachtungen ist aber eine Behandlung der AuNP im quasistatischen Limit ausreichend, um die es in Abschnitt 1.1.2 geht. Am Beispiel sphärischer AuNP wird gezeigt, wie sich mit ihr die Querschnitte bzw. Effizienzen der Partikel ihrer Wechselwirkung mit Licht berechnen lassen. In Abschnitt 1.1.3 geht es um die plasmonische Kopplung zwischen AuNP, die sich in geringem Abstand zueinander befinden. Dies führt zu starken Felderhöhungen zwischen den Partikeln, welche für die Oberflächenverstärkung in Abschnitt 1.2 wichtig sind. Um die Besonderheiten dreieckiger Nanopartikel geht es in Ab-

schnitt 1.1.4, bevor schließlich in Abschnitt 1.1.5 kurz plasmonische Zerfallswege behandelt werden.

1.1.1. Die dielektrische Funktion von Gold

Die dielektrische Funktion gibt die Antwort eines Materials auf elektromagnetische Felder an. In einem Metall wie Gold wird sie im Bereich optischer Wellenlängen von den Leitungsband-Elektronen dominiert. Eine klassische Beschreibung liefert hierfür das Drude-Sommerfeld-Modell [46], in dem die Elektronen als ideales Gas behandelt werden. In diesem Modell reagieren die Elektronen auf ein oszillierendes elektrisches Feld mit Schwingungen, welche durch Stöße mit der charakteristischen Streuzeit γ^{-1} gedämpft werden. In realen Metallen bei Zimmertemperatur liegt γ^{-1} in der Größenordnung von 10 fs [47]. Trotz der Näherungen und gerade bei Betrachtung seiner Limitationen ist dieses Modell recht hilfreich für das Verständnis der optischen Eigenschaften von Gold. Mit bestimmten Anpassungen bildet es außerdem die Grundlage der Modellierung des Brechungsindex bei numerischen Methoden zur Lösung der Maxwell-Gleichungen wie auch der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (FDTD), welche in Abschnitt 2.2 beschrieben ist.

Die Bewegungsgleichung eines Elektrons der Masse m_e und der Ladung e in Anwesenheit eines harmonisch oszillierenden elektromagnetischen Feldes $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ lautet

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = -e \mathbf{E}(t). \quad (1.1)$$

Eine spezielle Lösung dieser Differentialgleichung ist $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 \mathbf{E}(t)$ mit der Amplitude $\mathbf{x}_0 = e(m_e \omega^2 + i\gamma m_e \omega)^{-1}$. Die Auslenkung des Elektronengases der Dichte n verursacht eine makroskopische Polarisation $\mathbf{P} = -ne\mathbf{x}$ und damit eine dielektrische Verschiebung $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ von [48]

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}, \quad (1.2)$$

wobei ω_p die Plasmafrequenz des freien Elektronengases ist, im Falle von Gold $\hbar\omega_p = 8.89 \text{ eV}$ [49]. Der Term in den Klammern in Gl. (1.2) lässt sich als die

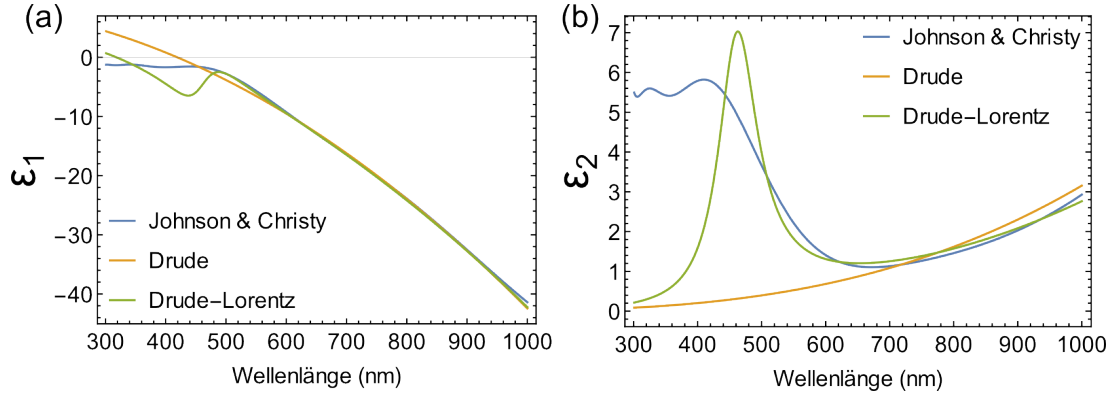


Abbildung 1.2. | (a) Realteil und (b) Imaginärteil der dielektrischen Funktion aus Messdaten [49] und Berechnungen aus dem einfachen Drude-Modell sowie mit eingefügtem Lorentz-Oszillator.

dielektrische Funktion des freien Elektronengases identifizieren:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.3)$$

Um den Beitrag des statischen Hintergrunds durch die positiv geladenen Ionenrümpfe zu berücksichtigen, wird zu Gl. (1.2) der Term $\mathbf{P}_\infty = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\mathbf{E}$ addiert [50], womit sich für das Metall insgesamt die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ mit den Komponenten

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.5)$$

ergibt. Ein Fit dieser Gleichungen an experimentelle Daten der dielektrischen Funktion von Gold [49, 51] ergibt eine sehr gute Übereinstimmung bis etwa 650 nm (Abb. 1.2). Unterhalb dieser Wellenlänge reicht die Photonenenergie aus, um Interbandübergänge von dem stark besetzten d-Band über die Fermienergie in das sp-Leitungsband anzuregen, welche das dielektrische Verhalten stark beeinflussen [6, 52]. Daher ist für die weiterführende Nutzung des Drude-Modells eine Anpassung notwendig [51]. Klassisch gesehen kann ein Interbandübergang durch das Modell eines gebundenen Elektrons mit der Resonanzfrequenz ω_i beschrieben werden [6]. Dies führt zu einem additiven Term $m\omega_0^2\mathbf{x}$ auf der linken Seite von

Gl. (1.1). Um einem realen Edelmetall gerecht zu werden, müssen mehrere solche Gleichungen gelöst werden, die alle in die Polarisierung und Gl. (1.3) eingehen. Jede Gleichung führt zu einem Lorentz-Oszillator-Term der Form [51]

$$\frac{A_i \omega_i^2}{(\omega_i^2 - \omega^2) - i\gamma_i \omega}, \quad (1.6)$$

der mit dem Gewichtungsfaktor A_i zu der dielektrischen Funktion der freien Elektronen Gl. (1.3) addiert wird. Dabei ist ω_i die Oszillatorstärke und γ_i die Breite des Lorentz-Oszillators. All diese Variablen sind Fitparameter, mit denen die dielektrische Funktion an Messdaten angepasst wird und somit auch für niedrige Wellenlängen bessere Ergebnisse liefert. In Abb. 1.2 ist ϵ mit einem einzelnen zusätzlichen Lorentz-Oszillator dargestellt, durch den die gefittete Funktion bis 500 nm wesentlich besser an die Messdaten anliegt. Durch das Hinzufügen weiterer Lorentz-Oszillatoren kann eine dielektrische Funktion gefunden werden, die ein reales Metall über ein Spektrum von 250 nm bis 5 μm sehr genau beschreibt [53].

1.1.2. Lokale Oberflächenplasmonen in der quasistatischen Näherung

Das einfachste Erklärungsmodell für LOP in Nanopartikeln liefert die quasistatische oder Rayleigh-Näherung. Wie zu sehen sein wird, besteht sie in der näherungsweise Betrachtung eines Nanopartikels als punktförmigem Dipol. Sie gilt damit für Partikel, die wesentlich kleiner sind als die Wellenlänge des einfallenden Lichts, aber größer als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, die sonst zusätzliche Oberflächendämpfung erfahren (d. h. für AuNP etwa zwischen 10 nm und 40 nm). In dieser Näherung kann das elektrische Feld über das gesamte Partikel als konstant angesehen, d. h. alle Elektronen werden phasengleich angeregt.

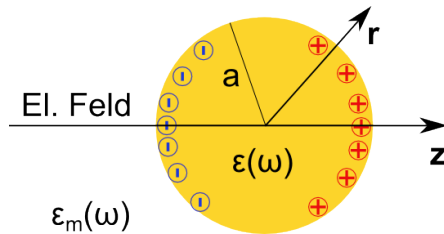


Abbildung 1.3 | Ladungsverteilung in einem kugelförmigen Partikel, das sich in einem statischen elektrischen Feld befindet.

Ihre Auslenkung gegenüber den positiven Ionen durch ein externes elektrisches

Feld $\mathbf{E}_0 = E_0 \cdot \hat{\mathbf{z}}$ verursacht eine Polarisierung des gesamten Partikels (Abb. 1.3). Mit den Randbedingungen für ein kugelförmiges Partikel ergibt sich außerhalb eines Partikels mit Radius a und Dielektrizitätszahl ϵ in einem Medium mit Dielektrizitätszahl ϵ_m das elektrische Potential [48]

$$\Phi_{ex}(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0 \mathbf{r} + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} a^3 \frac{\mathbf{E}_0 \mathbf{r}}{r^3}, \quad (1.7)$$

wobei $r = |\mathbf{r}|$. Das entsprechende Feld besteht aus einer Überlagerung des angelegten Feldes \mathbf{E}_0 mit dem eines Dipols im Zentrum des Partikels. Ein punktförmiger Dipol mit dem Dipolmoment \mathbf{p} wird durch

$$\Phi_d(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (1.8)$$

beschrieben [48]. Durch Vergleich von Gl. (1.7) und Gl. (1.8) lässt sich das Dipolmoment des Partikels identifizieren:

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0. \quad (1.9)$$

An dieser Stelle sei die Abhängigkeit des Dipolmoments von ϵ_m hervorgehoben. Eine Erhöhung von ϵ_m durch das umgebende Medium führt zu einer Absenkung der Coulombschen Rückstellkraft, die auf die ausgelenkten Elektronen wirkt. Dadurch erhöht sich das Dipolmoment des Partikels, was wichtige Konsequenzen für das Streuverhalten und die Wechselwirkung zwischen zwei plasmonischen Partikeln hat (s. Abschnitt 1.1.3).

Für die statische Polarisierbarkeit α , welche durch $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$ definiert ist, ergibt sich somit

$$\alpha_s = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (1.10)$$

Sie ist wie die Dielektrizitätszahl komplex und in Form und Funktion identisch mit der Clausius-Mossotti-Gleichung [48], die die makroskopisch messbare Dielektrizitätszahl mit der mikroskopischen Polarisierbarkeit verbindet. α erreicht ihr Maximum, wenn der Nenner $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ minimal wird, also die sogenannte Fröhlich-Bedingung erfüllt ist. Die zugehörige, in einem oszillierenden Feld angeregte Mode wird dipolare Plasmonenresonanz genannt. Für ein Partikel aus einem Dru-

de-Material in Luft tritt dieser Resonanzfall nach Gl. (1.3) bei $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{2 + \epsilon_\infty}$ ein.

1.1.2.1. Effektive Querschnittsflächen und Effizienzen

Mit der Polarisierbarkeit aus Gl. (1.10) lassen sich Extinktions-, Streu- und Absorptionsquerschnitte berechnen. Sie verknüpfen den lokalen Einfluss eines Nanopartikels auf elektromagnetische Felder mit den im Fernfeld messbaren Größen der Absorption und Streuung und sind damit von zentraler Bedeutung für seine optische Charakterisierung. Aus der Dipolabstrahlung des Partikels können die drei Werte berechnet werden [48]:

$$\sigma_{str} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (1.11)$$

$$\sigma_{ext} = k \operatorname{Im}(\alpha) \quad (1.12)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{str}, \quad (1.13)$$

wobei $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl ist. Gemäß Gl. (1.10) und (1.11) ist der Streuquerschnitt $\sigma_{str} \propto a^6$ und ähnelt damit formal der Superradianz gekoppelter, strahlender Dipole [54].

Die Einheit von σ ist eine Fläche, weswegen sie in der klassischen Theorie im Bezug auf das einfallende Licht als „effektive“ Querschnittsfläche des Partikels für den jeweiligen Prozess veranschaulicht werden kann. Auf die räumliche Querschnittsfläche des Partikels normiert ergibt sich die zugehörige Effizienz Q , die als dimensionslose Größe alternativ zu σ verwendet wird. In Abb. 1.4 sind die Effizienzen für ein Goldpartikel mit einem Durchmesser von $d = 40$ nm in Wasser aufgetragen. Bei größeren Partikeldurchmessern ergeben sich negative Werte für Q_{abs} , was das Ende des Gültigkeitsbereichs der einfachen quasistatischen Näherung markiert. Zudem tritt bei größeren Partikeln eine Verschiebung der LOPR mit steigendem Durchmesser auf, die sich im quasistatischen Modell nicht erklären lassen. Dies liegt daran, dass in diesen Fällen das elektrische Feld des einfallenden Lichts nicht mehr als konstant über das Partikel angesehen werden kann. In der Folge ist die kollektive Elektronenschwingung zwischen bezüglich des Lichteinfalls gegenüberliegenden Bereichen des Partikels leicht phasenverschoben, oder „retardiert“. Zudem ist durch die Abschirmung im Metall das auslenkende

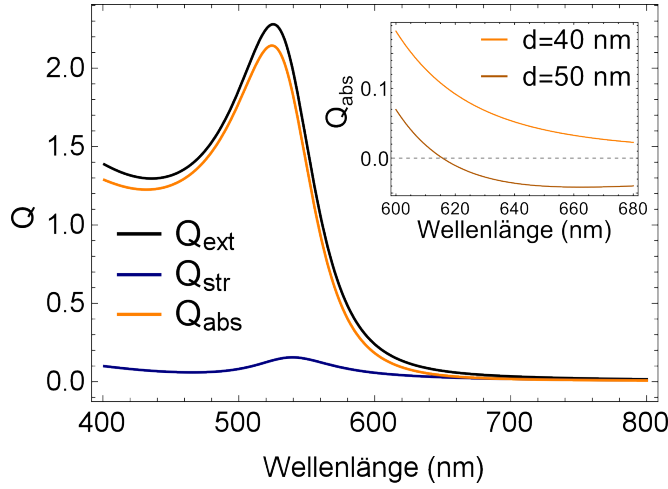


Abbildung 1.4 | Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienz eines sphärischen Goldpartikels mit Durchmesser 40 nm in Wasser ($\epsilon_m = 1.33$) in der quasistatischen Näherung. Einsatz: Für größere Partikeldurchmesser ergeben sich unphysikalische Werte.

elektrische Feld mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell gedämpft. Beide Effekte führen zu einer Abschwächung der rückstellenden Coulombkräfte und damit zu einer Energieabsenkung der LOPR. Diese Retardationseffekte können mit Korrekturen aus der Mie-Theorie berücksichtigt werden [55]:

$$\hat{\alpha}' = a^3 \frac{1 - \frac{1}{10} (\epsilon + \epsilon_m) \xi^2 + \mathcal{O}(\xi^4)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon - \epsilon_m}\right) - \frac{1}{30} (\epsilon + 10\epsilon_m) \xi^2 - i \frac{4\pi^2 \epsilon_m^{3/2}}{3} \xi^3 + \mathcal{O}(\xi^4)} \quad (1.14)$$

mit dem Größenparameter $\xi = 2\pi a/\lambda$. Mit dieser Erweiterung lassen sich auch Streu- und Absorptionseffizienzen größerer Partikel berechnen. Durch die Berücksichtigung der Retardationseffekte zeigen die berechneten Werte die Abhängigkeit von der Partikelgröße. Für Partikel aus Edelmetallen wie Gold bedeutet dies eine Energieabsenkung der LPOR bei steigender Partikelgröße (Abb. 1.5 a). Ein weiterer Effekt der Partikelgröße ist, dass sich mit ihr das Verhältnis von elastischen Streuprozessen zu Absorptionsprozessen zu Gunsten der Streuung verändert. Für AuNP in Wasser überwiegt diese ab einem Durchmesser von 82 nm. Neben den Effekten, die sich aus der Partikelgröße ergeben, wird mit den Korrekturen aus der Mie-Theorie auch der Einfluss der dielektrischen Umgebung des Partikels berücksichtigt (Abb. 1.5 b). Beide Effekte sind für die Verwendung von plasmonischen Partikeln wichtig, da sich mit ihnen die LOPR auf eine bestimmte Wellenlänge stimmen lässt. Die Abhängigkeit der LOPR von ϵ_m ist so sensitiv, dass sich durch Messung der Lichtstreuung geringste Änderungen in der Umgebung der Partikel detektieren lassen [11, 56].

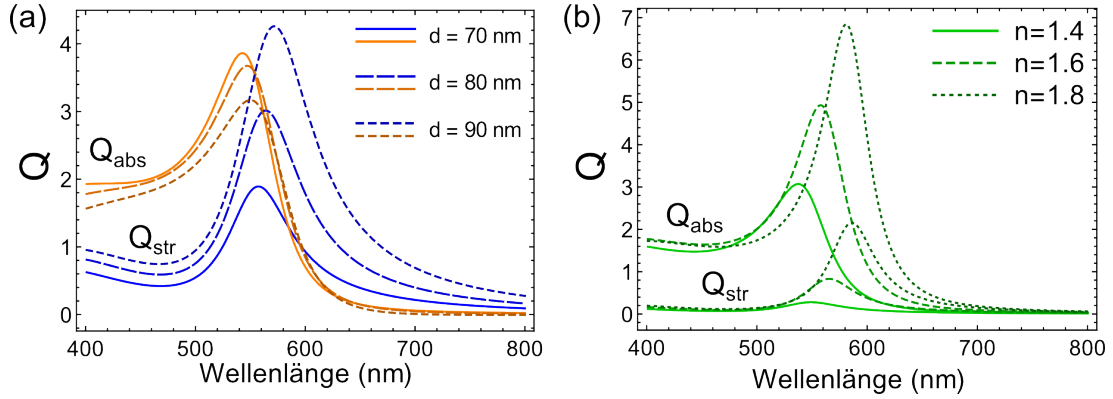


Abbildung 1.5. | Extinktions-, Absorptions- und Streueffizienz (a) von Goldpartikeln mit verschiedenen Durchmessern in Wasser und (b) eines Goldpartikels ($d = 40$ nm) in Medien mit verschiedenen Brechzahlen.

1.1.2.2. Nahfeldeigenschaften plasmonischer Partikel

Wegen ihrer Funktion der Umwandlung von propagierender elektromagnetischer Strahlung in materialgebundene, lokale Schwingungen werden plasmonische Partikel auch als (Nano-)Antennen bezeichnet. LOPR haben eine starke Auswirkung auf die Verteilung des elektrischen Feldes in der Umgebung der Partikel. Aus Gl. (1.7) ergibt sich für das Nahfeld ($kr \ll 1$) eines kugelförmigen Nanopartikels [48]

$$\mathbf{E} = \frac{1}{r^3} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m}, \quad (1.15)$$

wobei $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$. Wegen der $1/r^3$ -Abhängigkeit nimmt das elektrische Feld mit zunehmender Entfernung von der Partikeloberfläche schnell ab, wodurch die elektrische Felderhöhung $|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2$ auf einen kleinen Bereich konzentriert ist. An der Partikeloberfläche ergibt sich

$$\mathbf{E}(r = a) = \mathbf{E}_0 \frac{3\epsilon}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (1.16)$$

Im Resonanzfall sind damit hohe Felderhöhungen zu erwarten, wie das eingangs gezeigte Beispiel eines 40 nm großen sphärischen AuNP illustriert (Abb. 1.1). Für andere Partikelformen können noch höhere Werte erreicht werden. So erzielen dreieckige Prismen eine mehrfach höhere Felderhöhung als sphärische Partikel [57]. An den Spitzen von „Nanosternen“ aus Gold können sogar Felderhöhungen von bis zu vier Größenordnungen erreicht werden [58, 59].

Im Bereich der Felderhöhungen lassen sich strahlende Prozesse wie Photolumineszenz oder Raman-Streuung verstärken (s. Abschnitt 1.2). Da die Raman-Verstärkung mit der vierten Potenz der Felderhöhung skaliert, ist es wichtig, die LOPR der Partikel an den jeweiligen Prozess anzupassen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, lassen sich besonders starke Felderhöhungen mit plasmonisch gekoppelten Strukturen erreichen.

1.1.3. Plasmonisch gekoppelte Nanopartikel

Werden zwei plasmonische Nanopartikel so nahe zusammen gebracht, dass ihre elektrischen Nahfelder überlappen, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den LOP beider Partikel. Dabei entstehen neue Plasmonenmoden, deren Energien sich von denen des einzelnen Partikels unterscheiden. Man spricht in diesem Fall von einer plasmonischen Kopplung zwischen den beiden Partikeln. Die Orientierungsabhängigkeit der beteiligten Wechselwirkung (im einfachsten Falle die Dipol-Dipol-Wechselwirkung) bestimmt dabei auch die Eigenschaften der neuen Plasmonenmode. So ist die Polarisierbarkeit eines Dimers richtungsabhängig, d. h. es zeigt bei entsprechender Orientierung eine polarisationsabhängige Antwort auf einfallende elektromagnetische Strahlung. Dies zeigt sich beispielsweise in der Extinktion von Nanoscheiben-Dimeren aus Gold [60] (Abb. 1.6). Ist das ein-

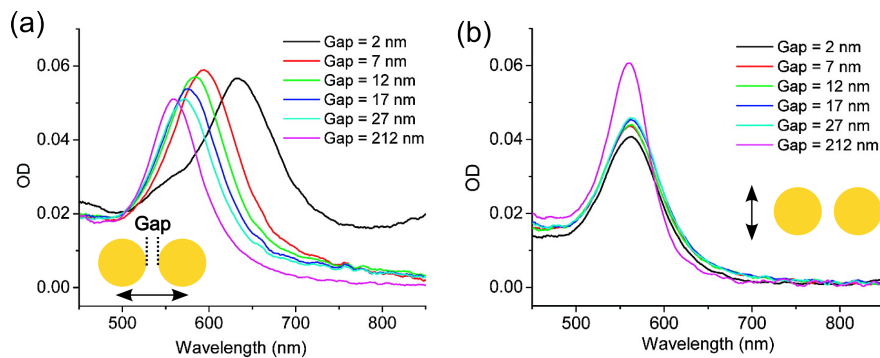


Abbildung 1.6. | Abstands- und Polarisationsabhängigkeit der plasmonischen Kopplung, hier am Beispiel von Dimeren aus Au-Nanoscheiben (Durchmesser 88 nm, Dicke 25 nm) in verschiedenen Abständen (*Gap*). (a,b) Die optische Dichte unterschiedlich stark gekoppelter Dimer-Ensembles ist polarisationsabhängig. Nur bei paralleler Polarisation (a) führen geringere Abstände zu einer ausgeprägten Rotverschiebung des Plasmons. Nach [60].

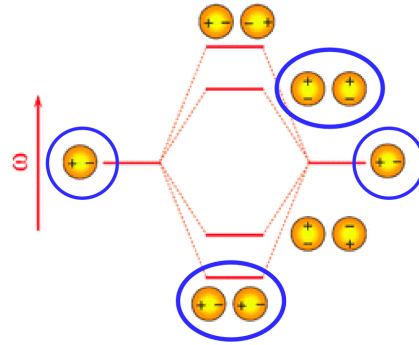


Abbildung 1.7. | Modell der Plasmonenhybridisierung an zwei sphärischen Goldpartikeln. Abhängig von der relativen Ausrichtung der plasmonischen Dipolmomente ist die Resonanzfrequenz des Dimers abgesenkt bzw. erhöht. Die optisch anregbaren Moden sind blau markiert. Nach [18].

fallende Licht parallel zur langen Dimerachse polarisiert, wird die dipolare LOPR mit abnehmendem Partikelabstand rotverschoben. Hingegen tritt bei vertikaler Polarisation eine leichte Blauverschiebung auf. Dieser Zusammenhang kann für Abstandsmessungen im Nanometer-Bereich verwendet werden [60, 61].

Der Unterschied zwischen den beiden Fällen liegt in der Ausrichtung des Dipolmoments der beiden Partikel zueinander. Sind sie parallel zur langen Dimerachse ausgerichtet, ist ihre Wechselwirkung stärker, weshalb diese „longitudinale Mode“ im Vergleich zur „transversalen Mode“ eine größere Energieverschiebung erfährt. Der Energieunterschied kann als Maß für die Stärke der plasmonischen Kopplung zwischen den beiden Partikeln gesehen werden. Der Zusammenhang zwischen Dipolausrichtung und Kopplung lässt sich auch mit dem Modell der Plasmonen-Hybridisierung verstehen [17], das auf einer Analogie zur Behandlung von Elektronenorbitalen in Molekülen beruht [62]. Abb. 1.7 zeigt die Anwendung des Modells am Beispiel sphärischer AuNP. Danach wird der angeregte Zustand eines Dimers (in diesem Fall LOP) in zwei Energieniveaus aufgespalten, von denen eines über und eines unter dem Niveau des einzelnen Partikels liegen. Die beiden energetisch verschiedenen Fälle entsprechen der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Ausrichtung der Dipolmomente zueinander. Dabei ist zu beachten, dass die symmetrische Ausrichtung bei der longitudinalen Mode zu einer Energieabsenkung, bei der transversalen Mode jedoch zu einer Energieerhöhung führt. Nicht alle der dargestellten Moden sind mit Licht anregbar. Dies ist nur möglich, wenn sich die Dipolmomente der beiden Partikel nicht gegenseitig aus-

löschen. Dies erklärt auch, warum in Abb. 1.6 jeweils nur eine Resonanz zu sehen ist: die gemessenen Moden entsprechen den in Abb. 1.7 blau markierten Fällen.

Der Energieunterschied zwischen gekoppeltem Dimer und einzelnen Partikeln kann in der Dipolnäherung aus der gegenseitigen Beeinflussung des einen Dipols durch das Nahfeld des anderen Dipols berechnet werden. Nach Gl. (1.15) wirkt auf jeden Dipol dabei das elektrische Feld

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \frac{1}{r^3} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m}. \quad (1.17)$$

Die Wechselwirkungsenergie des Gesamtsystems beträgt demnach [63]

$$U = -\kappa \frac{|\mathbf{p}|^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m s^3}, \quad (1.18)$$

wobei s der Abstand zwischen den Dipolen und κ ein Parameter für die relative Ausrichtung der beiden Dipole zueinander ist. Im Falle der beiden erlaubten Dimer-Moden in Abb. 1.7 ist $\kappa = 2$ bei der longitudinalen Mode, was einer Energieabsenkung entspricht, und $\kappa = -1$ bei der transversalen Mode, was zu einer Energieerhöhung führt.

Von Gl. (1.18) lassen sich zwei wichtige Zusammenhänge ablesen. Erstens wird die Kopplungsenergie von der Dielektrizitätszahl des umgebenden Mediums ϵ_m beeinflusst. Dabei ist zu beachten, dass ϵ_m auch im Zähler des Dipolmoments p vertreten ist (Gl. (1.9)). Wegen der quadratischen Gewichtung von p in Gl. 1.18 ergibt sich mit ansteigendem ϵ_m eine Erhöhung der Kopplungsenergie. Dieser Effekt steigt mit sinkendem Partikelabstand weiter an [60]. Da experimentelle Messungen an AuNP in der Regel nicht im freien Raum stattfinden, ist der Einfluss des umgebenden Mediums stets zu berücksichtigen, etwa im Hinblick auf das verwendete Substrat oder Lösungsmittel.

Zweitens skaliert nach Gl. (1.18) die Kopplungsenergie schon in der Dipolnäherung mit $1/s^3$. Bei Partikelabständen unterhalb des halben Partikeldurchmessers beginnen jedoch zusätzlich auch höhere Moden der Partikel an der Wechselwirkung teilzunehmen, die eine noch geringere Ausdehnung haben [17, 19, 64, 65]. Infolgedessen nimmt die Kopplungsstärke für kleinere Abstände mit nahezu exponentiellem Verhalten zu [60, 66, 67]. Dies führt zu einer weiteren Verstärkung und Konzentration des elektrischen Feldes im Bereich zwischen den Partikeln.

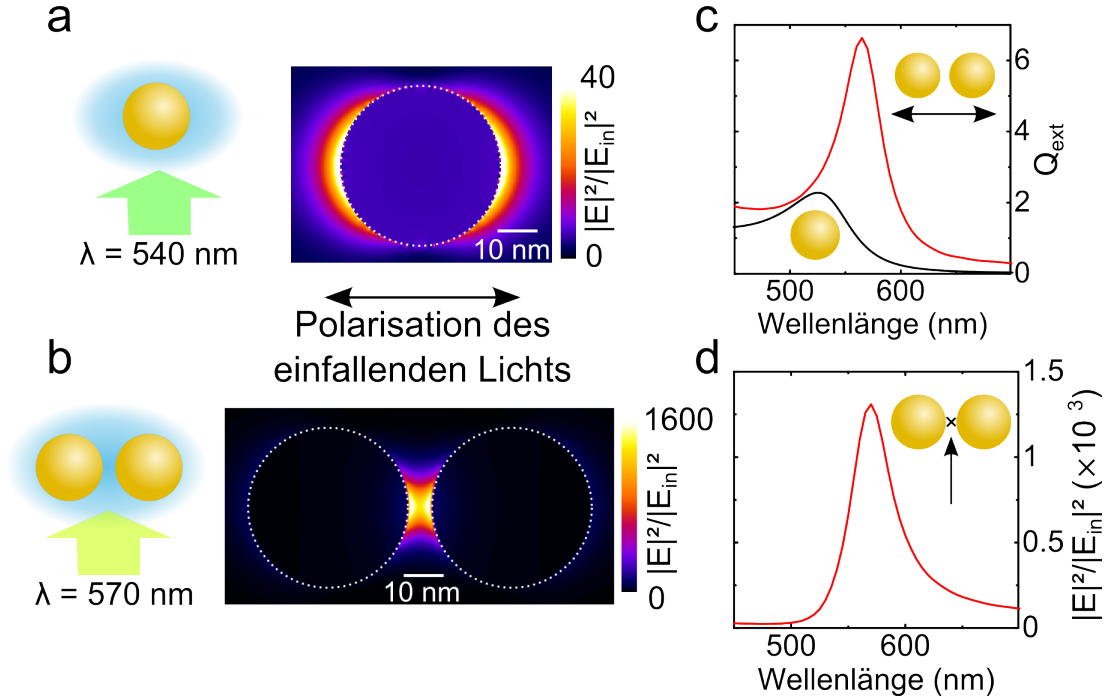


Abbildung 1.8. | Die plasmonische Kopplung führt zu starken Felderhöhungen, hier am Beispiel von Gold-Nanopartikeln ($d=40$ nm) in wässriger Lösung. Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes im Resonanzfall (a) an einem einzelnen Partikel und (b) an zwei Partikeln im Abstand von 6 nm. (c) Streueffizienz für beide Fälle, im Falle des Dimers für Polarisation parallel zur langen Achse. (d) Felderhöhung zwischen den Partikeln in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Abb. 1.8 a-b illustriert das anhand von FDTD-Berechnungen, welche eine vollständige Lösung der Maxwellgleichung darstellen und damit auch höhere Moden mit einbeziehen. Infolge der starken Kopplung zweier AuNP im Abstand $s/d = 0.15$ tritt im Resonanzfall zwischen den Partikeln eine bis zu 400-fach größere Feldintensität $|E|^2$ auf als am einzelnen Partikel. Analog zur Energieverschiebung führt die wachsende Kopplung höherer Moden mit sinkendem Partikelabstand zu einem sehr steilen Anstieg der Felderhöhung, welcher z. B. über nichtlineare Effekte nachgewiesen werden kann [68]. Die Felderhöhung ist mit den LOPR verknüpft und deshalb in seiner Dispersion mit der Extinktion des Partikels korreliert (Abb. 1.8 c-d). Für diese Arbeit sind die Felderhöhungen von Bedeutung, weil sich mit ihnen die Raman-Streuung von Molekülen verstärken (s. Abschnitt 1.2.2.2) und die Emission von Fluorophoren formen lässt (s. Abschnitt 1.2). Hierbei sind möglichst hohe Felderhöhungen zwischen den Partikeln

der Schlüssel zum Erfolg. Dies gilt insbesondere für die Verstärkung der Raman-Streuung, die mit $|E|^4$ skaliert.

Aus den Zusammenhängen, die in diesem Abschnitt erläutert wurden, lassen sich zwei wichtige Eigenschaften plasmonischer Nanoantennen für oberflächenverstärkte Messungen erkennen: Erstens sollte der Partikelabstand möglichst gering sein, um eine starke Feldverstärkung zu erreichen. Zweitens müssen Größe und Form der Partikel so gewählt sein, dass die LOPR (und damit die zugehörige Feldverstärkung) möglichst gut zu dem jeweiligen optischen Prozess (Anregung und/oder Emission) passt.

1.1.4. Lokale Oberflächenplasmonen in dreieckigen Nanopartikeln

Die Messungen in Kapitel 4 und 5 wurden an plasmonischen Nanopartikeln durchgeführt, die die Form eines flachen, gleichseitig-dreieckigen Nanoprismas hatten (Abb. 1.9 a). Da in den meisten Anwendungsfällen ihre Seitenlänge deutlich größer als ihre Höhe (bzw. „Dicke“) ist, wird AuNP dieser Form in der Literatur häufig einfach als „Dreiecke“ bezeichnet [44, 69]. Durch ihre Form bedingt zeigen sie einige Besonderheiten in ihren optischen Eigenschaften. Wegen ihrer geringen Dicke ist die Extinktion der flachen Dreiecksprismen am stärksten, wenn der Feldvektor \mathbf{E} des einfallenden Lichts in der Ebene ihrer Grundfläche liegt [70]. Die zugehörigen Extinktionsspektren weisen Resonanzen auf, die sich wieder LOP-Moden verschiedener Ordnung zuweisen lassen [44, 57, 70–72]. Bei der Dipolmode konzentriert sich das elektrische Feld an den Spitzen des Dreiecks (Abb. 1.9 b), was im Vergleich zu sphärischen Partikeln bei gleicher Resonanzenergie zu größeren Felderhöhungen führt [57]. In den Berechnungen für das gleichseitige Dreieck zeigen sich die beiden gezeigten Polarisationen energetisch entartet, erzeugen aber unterschiedlich große Feldverstärkungen. Da dieser Unterschied bei gekoppelten Strukturen noch deutlich größer ist, liegt im weiteren Verlauf der Fokus auf der zu einer Dreiecksseite senkrechten Polarisationsrichtung.

Wie bei anderen nicht-kugelsymmetrischen Nanopartikeln hängt die Energie der LOPR von Dreiecken nicht direkt von ihrem Volumen, sondern vor Allem von ihrer Form ab. Der im Fall der Dreiecke relevante Formfaktor ist das Verhältnis der Seitenlänge SL zur Dicke D (Abb. 1.9 c). Damit steht bei der Her-

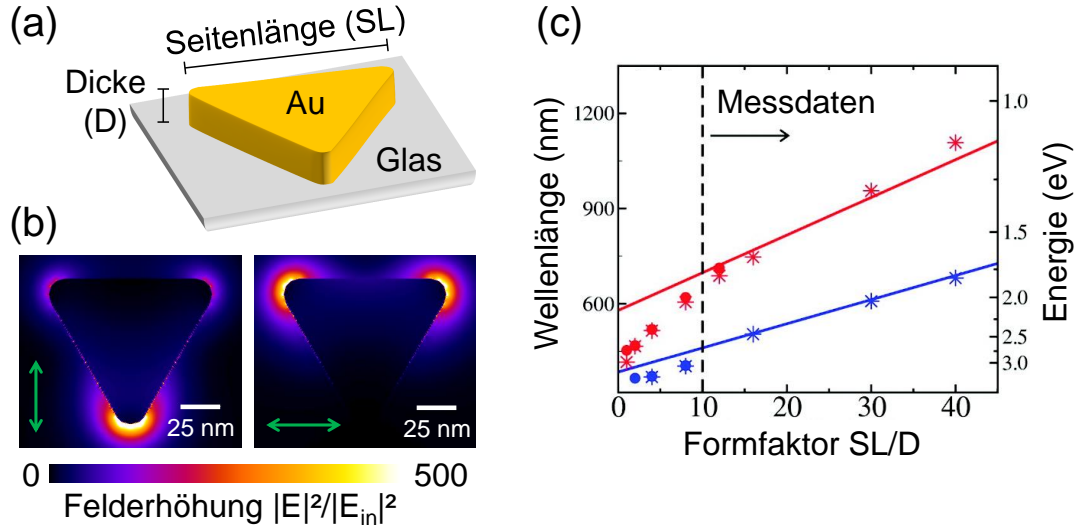


Abbildung 1.9. | Die Plasmonenresonanzen eines Nano-“Dreiecks“ aus Gold. (a) Die plasmonischen Eigenschaften eines Golddreiecks werden hauptsächlich von seiner Seitenlänge und Dicke bestimmt. (b) Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes an einem Golddreieck (Seitenlänge 100 nm, Dicke 30 nm) bei Anregung der Dipolresonanz (Wellenlänge 660 nm). (c) Resonanzenergie der Dipolmode (rot) und der Quadrupolmode (blau) in Abhängigkeit des Formfaktors bei Nanodreiecken aus Silber (nach [73]): Messdatenfits (durchgezogene Linie) und DDA-Berechnungen (Punkte).

stellung der Dreiecksstrukturen ein zusätzlicher Freiheitsgrad für das Stimmen der LOPR zur Verfügung. Bei der Verwendung lithographischer Techniken sind die Spitzen der Dreiecke auflösungsbedingt etwas abgerundet. Infolge dessen sind die Felderhöhungen an den Spitzen niedriger und höhere Moden lassen sich weniger stark anregen [57, 70]. Zudem wird auch die Energie der dipolaren LOPR von der Spitzenform beeinflusst [70]. Folglich muss der Kurvenradius der Spitzen in entsprechenden Berechnungen berücksichtigt werden, um eine bessere Übereinstimmung mit den Messwerten an realen Strukturen zu erzielen. Da sich für solche realen Strukturen schwerlich ein analytischer Ausdruck für das elektrische Potential finden lässt (Gl. (1.7)), kommen für die elektromagnetischen Berechnungen hauptsächlich numerische Methoden wie die Diskrete-Dipol-Approximation oder die Methode der finiten Differenzen im Zeitbereich (s. Abschnitt 2.2) zum Einsatz.

Gemeinsam mit den formbedingten Besonderheiten macht die Möglichkeit der lithographischen Herstellung Nanodreiecke zu einer beliebten Form bei der Erzeu-

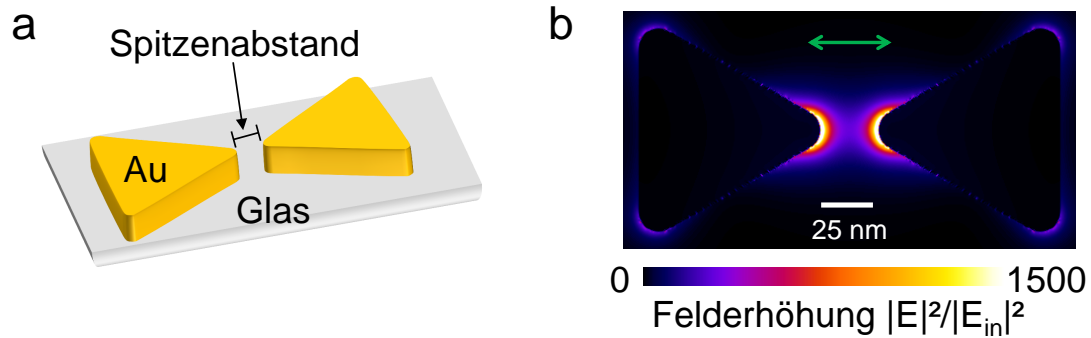


Abbildung 1.10. | Mit plasmonisch gekoppelten *Bow-Tie*-Antennen lassen sich hohe Felderhöhungen erzeugen. (a) Für hohe Felderhöhungen sind möglichst geringe Abstände zwischen den Spitzen der beiden Golddreiecke erforderlich. (b) Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes zwischen zwei Golddreiecken (Seitenlänge 100 nm, Dicke 30 nm) auf einem Glassubstrat im Spitzenabstand von 30 nm bei der durch die Kopplung energetisch abgesenkten Dipolresonanz ($\lambda = 700$ nm). Die Anregungspolarisation ist parallel zur langen Dipolachse (grüner Doppelpfeil).

gung plasmonisch gekoppelter Strukturen. Besonders hohe Felderhöhungen lassen sich mit einer Anordnung erzielen, bei der die Dreiecke mit jeweils einer Spitze aufeinander zeigen (Abb. 1.10 a). Weil ihre Form an eine Anzugfliege erinnert, wird ein solches Dreieckspaar auch „*Bow-Tie*“ genannt. Bei optischer Anregung entlang der langen Achse entsteht zwischen den Spitzen der Dreiecke ein plasmonischer Heißpunkt (Abb. 1.10 b). Lithographische Herstellungsmethoden ermöglichen es, neben der Dreiecksgröße auch gezielt den Spitzenabstand zu variieren. Dadurch können zwischen den Spitzen Felderhöhungen von bis zu 10^6 erreicht werden [68], was sie für die Nutzung oberflächenverstärkter Fluoreszenz- und Raman-Messungen interessant macht. Neben der Feldverstärkung im plasmonischen Heißpunkt hängt analog zu Abschnitt 1.1.3 auch die Energie der Dipolresonanz vom Spitzenabstand ab [74–76]. Dies ist bei der Herstellung der Dreiecke zu beachten, um ihre LOPR möglichst genau auf den Anwendungsfall abzustimmen.

Mit der Methode der Kolloidlithografie (s. Abschnitt 2.4.2) können großflächige Felder von gekoppelten Nanodreiecken erzeugt werden [77, 78]. Die dabei entstehende periodische Anordnung weist ein charakteristische Muster auf, welches nach ihrem Entdecker Fischer benannt ist. Benachbarte Dreiecke bilden paarweise *Bow-Ties*, in deren Zentrum ein plasmonischer Heißpunkt angeregt werden kann. Die mit dieser Methode erzeugten Proben eignen sich daher für oberflä-

chenverstärkte Messungen über ausgedehnte Bereiche einer Substratoberfläche. Voraussetzung für eine effektive Verstärkung ist dabei die genaue Kontrolle der erwähnten geometrischen Parameter. Im Fall der Messungen in dieser Arbeit war dazu eine Weiterentwicklung der Herstellungsmethode notwendig, die in Kapitel 2.4.2 beschrieben ist. Die Resultate der Probenherstellung bilden daher einen Teil der Ergebnisse in Kapitel 4 und 5.

1.1.5. Zerfallswege von Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen haben verschiedene Zerfallskanäle, die sich in strahlende und nichtstrahlende Dämpfungsprozesse aufteilen lassen. Bei der strahlenden Dämpfung handelt es sich um einen direkten Zerfall der kollektiven Elektronenschwingung in Photonen, die das elastisch gestreute Licht bilden. Die zugehörige Zerfallsrate $T_{1,r}^{-1}$ ist proportional zum Volumen des Partikels [48], was zu einer Erhöhung der Linienbreite mit steigender Partikelgröße führt, und abhängig von der Form des Partikels [79].

Die nichtstrahlende oder Landau-Dämpfung wird durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren verursacht. Dabei ist zwischen der Anregung von Elektronen aus dem d-Band (Interband-Übergänge) und dem sp-Band (Intraband-Übergänge) zu unterscheiden. Da Interbandübergänge eine höhere Anregungsenergie als Intrabandübergänge haben, hängt dieser Dämpfungsmechanismus von der Ener-

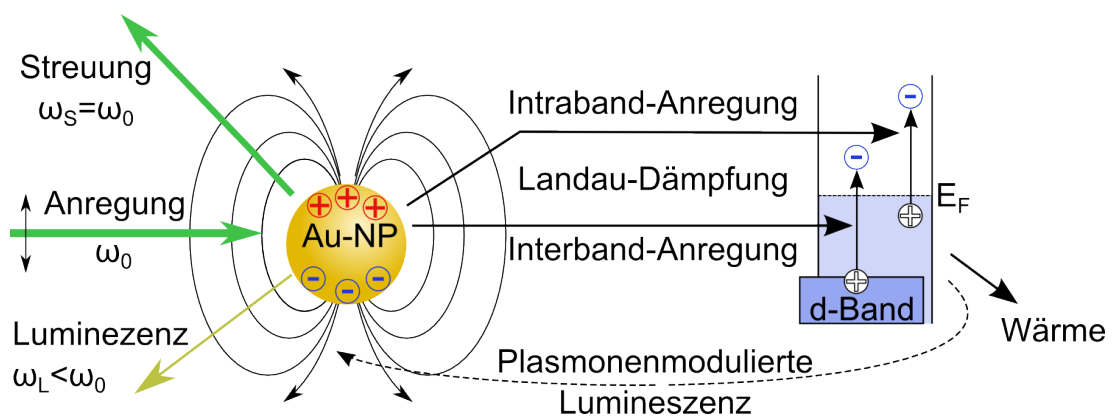


Abbildung 1.11. | Zerfallsarten von Plasmonen in einem Goldnanopartikel. Der Anteil an Lumineszenz ist im Vergleich zur Streuung vernachlässigbar gering, kann aber bei hochsensiblen Messungen wie Raman-Spektroskopie als Hintergrundsignal relevant werden.

gie der LOPR und damit auch von der Form der Partikel ab [8]. Die durch Landau-Dämpfung erzeugten „heißen“ Elektronen verteilen ihre Energie zunächst hauptsächlich über Elektron-Elektron-Streuung an die restlichen Elektronen. Schließlich wird die Energie durch Elektron-Phonon-Stöße ans Gitter weitergegeben und somit in Wärme umgewandelt, die dann wiederum über die Partikeloberfläche in seine Umgebung abfließt. Ein geringer Anteil der Elektron-Lochpaare rekombinieren wieder radiativ [80–82]. Diese Fluoreszenz ist im Vergleich zur direkten, elastischen Lichtstreuung durch LOP verschwindend gering. Einige Untersuchungen zeigen aber, dass sie durch die Plasmonenmoden des Partikels verstärkt werden kann [83, 84] und zumindest einen Teil des breitbandiges Hintergrundsignals bei oberflächenverstärkten Raman-Messungen ausmacht [85, 86] (s. Abschnitt 2.1.2.1).

Ein weiterer Dämpfungsmechanismus besteht in der Dephasierung der kollektiv schwingenden Elektronen durch elastische Streuprozesse mit der Zeitkonstanten T^* . Diese „reine“ Dephasierung ist im Allgemeinen zwar im Vergleich zur strahlenden und Landau-Dämpfung zu vernachlässigen [43], kann aber durch zusätzliche Dämpfungsprozesse, wie z. B. der verstärkten Oberflächendämpfung in sehr kleinen Partikeln ($2a < 10$ nm) [87], eine Rolle spielen.

Insgesamt ergibt sich für die Linienbreite einer LOPR [88]

$$\Gamma = 2\hbar T_2^{-1} \quad \text{mit} \quad T_2^{-1} = T^{*-1} + 2T_1^{-1} \approx 2T_1^{-1}, \quad (1.19)$$

wobei $T_1^{-1} = T_{1,r}^{-1} + T_{1,nr}^{-1}$. Wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, spielen Zerfallsraten und Linienbreite auch eine wichtige Rolle bei der Oberflächenverstärkung an plasmonischen Nanopartikeln.

1.2. Oberflächenverstärkung

1.2.1. Photolumineszenzverstärkung

Unter Photolumineszenz (PL) versteht man einen nichtelastischen Prozess, bei dem ein Molekül von Licht der Wellenlänge λ_{ex} angeregt wird und bei der Wellenlänge λ_{em} durch spontane Emission (Fluoreszenz) wieder abgestrahlt wird. Dabei wird ein Teil der Photonenenergie in Vibrationsanregungen umgesetzt, wodurch

im Allgemeinen $\lambda_{ex} < \lambda_{em}$ gilt. Obwohl sogenannte aufwärtskonvertierende Nanopartikel (s. Abschnitt 1.5) hierbei eine Ausnahme bilden, sind die hier vorgestellten Mechanismen auf sie ohne weiteres übertragbar. Die Fluoreszenz eines Moleküls ist durch die strahlende und die nichtstrahlende Zerfallsrate $\gamma_{m,r}$ bzw. $\gamma_{m,nr}$ charakterisiert, woraus sich ihre Quantenausbeute $\eta_m = \gamma_{m,r} / (\gamma_{m,r} + \gamma_{m,nr})$ ergibt. Dieser Wert gibt an, wie viele Photonen pro absorbiertem Photon durchschnittlich emittiert werden.

Im Folgenden wird ein System aus einem fluoreszenten Molekül in der Nähe eines kugelförmigen plasmonischen Partikels betrachtet, bei dem das molekulare Dipolmoment parallel zur Partikeloberfläche ausgerichtet ist. Die strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsraten der l -ten Plasmonenmode werden mit $(T_{1,r}^{-1})_l = \gamma_{l,r}$ bzw. $(T_{1,nr}^{-1})_l = \gamma_{l,nr}$ bezeichnet.

Im elektromagnetischen Nahfeld des plasmonischen Partikels wird die PL des Moleküls auf zweifache Weise beeinflusst. Einerseits erhöht sich durch die lokale Intensitätserhöhung die Rate absorbierter Photonen. Der zugehörige Verstärkungsfaktor ist

$$F_{abs}(\lambda_{ex}) = |\mathbf{E}(\lambda_{ex})|^2 / |\mathbf{E}_0(\lambda_{ex})|^2, \quad (1.20)$$

wobei \mathbf{E} und \mathbf{E}_0 das lokale elektrische Feld in An- bzw. Abwesenheit des plasmonischen Partikels ist.

Andererseits wird die lumineszente Abstrahlung des Moleküls durch die Nähe zu dem plasmonischen Partikel verändert. Um den zugrunde liegenden Mechanismus zu verstehen, hilft es, sich das Partikel mit seinen LOP-Moden als Nanoresonator vorzustellen. Im Nahfeld des Partikels wird zusammen mit dem elektrischen Feld die elektromagnetische Zustandsdichte erhöht, was gemäß Fermis Goldener Regel [89] durch die l -te Plasmonenmode zu einer Erhöhung der spontanen Emissionsrate um den Purcell-Faktor Π_l führt. Dieser Faktor gibt das Verhältnis der lokalen, durch die LOP beeinflussten Zustandsdichte im Vergleich zum freien Strahlungsfeld im Vakuum an [90].

Zur Berechnung der Lumineszenzverstärkung von Molekülen an plasmonischen Partikeln gibt es verschiedene Herangehensweisen mit unterschiedlichen Näherungen und Schwerpunkten [34, 79, 91, 92]. In der hier gewählten Betrachtungsweise werden die plasmonischen Moden l des kugelförmigen Metallpartikels durch ihr effektives Modenvolumen charakterisiert [92]. Die hier relevanten Ab-

hängigkeiten des Purcell-Faktors sind [93]

$$\Pi_l(\lambda_{em}) \propto \frac{\gamma_l}{(\omega_{em} - \omega_l)^2 + \gamma_l^2/4} \left(\frac{a}{a+x} \right)^{2l+4}, \quad (1.21)$$

wobei $\gamma_l = \gamma_{l,r} + \gamma_{l,nr}$ die Zerfallsrate der jeweiligen Mode, a der Radius des plasmonischen Partikels und x der Abstand zwischen Molekül und Partikel ist. Der Term vor der Klammer kommt aus der Lorentzschen Linienform und zeigt das Resonanzverhalten von Π . Da hauptsächlich aus der Dipolmode $l = 1$ Licht effizient wieder abgestrahlt wird, muss ihre Energie für eine effiziente Verstärkung möglichst gut zu dem lumineszenten Übergang des Moleküls passen. Aus dem zweiten Term folgt eine mit der Modenordnung steigende Abstandsabhängigkeit.

Im einfachen Fall eines kugelförmigen einzelnen Nanopartikels zerfallen die höheren Plasmonenmoden auf Grund ihres verschwindend geringen Dipolmoments hauptsächlich nichtstrahlend und tragen somit nicht zur Fluoreszenzverstärkung bei. Bei den meisten plasmonischen Nanopartikeln haben höhere Moden ($l > 1$) nur ein geringes Dipolmoment und koppeln daher nur schwach an das externe Strahlungsfeld. Werden auch höhere Moden strahlend, wie es bei größeren Partikeln (Kugeln mit $2a > 150$ nm) oder stark asymmetrischen Strukturen der Fall ist, müssen diese aber bei der Berechnung der PL-Verstärkung berücksichtigt werden [18, 70].

Die Emissionsrate des Moleküls in der Nähe des plasmonischen Partikels ergibt damit

$$\gamma_{pv,r} = \gamma_{m,r} (1 + \eta_p \Pi_1(\lambda_{em})), \quad (1.22)$$

wobei $\eta_p = \gamma_{1,r} / (\gamma_{1,r} + \gamma_{1,nr})$ die Abstrahleffizienz der Dipolmode ist. Insgesamt erhöht sich die Zerfallsrate des angeregten Zustands des Moleküls durch alle Plasmonenmoden zu

$$\gamma_{pv} = \gamma_{m,nr} + \gamma_{m,r} \left(1 + \sum_{l=1}^{\infty} \Pi_l(\lambda_{em}) \right). \quad (1.23)$$

In der Näherung $\gamma_{l,r} = 0$ für alle $l > 1$ ist der Verstärkungsfaktor der Emission

$$F_{em}(\lambda_{em}) = \frac{\gamma_{pv,r}}{\gamma_{pv}} \frac{1}{\eta_m} = \frac{1 + \eta_p \Pi_1(\lambda_{em})}{1 + \eta_m \Pi_1(\lambda_{em}) + \eta_m \sum_{l=2}^{\infty} \Pi_l(\lambda_{em})}. \quad (1.24)$$

Der letzte Term im Nenner gibt die Emission in höhere Moden an, welche nicht wieder abgestrahlt wird. Gemäß Gl. 1.21 führt dies bei sehr geringen Abständen zwischen Molekül und plasmonischem Partikel zur Abschwächung der radiativen PL-Emission. Obgleich an einzelnen AuNP eine Erhöhung der Quanteneffizienz eines Fluorophors theoretisch möglich ist [79], ist diese experimentell nur unter speziellen Bedingungen zu beobachten [33, 94–96]. Wesentlich effektiver zur PL-Verstärkung sind daher Anordnungen aus plasmonisch gekoppelten Nanopartikeln [34]. Die Emissionsverstärkung hängt zudem stark von der energetischen Überlappung der PL und der LOPR ab. Dies kann dazu genutzt werden, um die Emission eines Moleküls gezielt zu verändern [34] und spielt in Kapitel 5 eine wichtige Rolle.

1.2.2. Verstärkung der Raman-Streuung

1.2.2.1. Raman-Streuung an Molekülen

Der Raman-Effekt ist eine Form der inelastischen Lichtstreuung, bei dem ein Photon mit der polarisierbaren Elektronendichte eines Moleküls und dessen Bindungen wechselwirkt. Bei der spontanen Raman-Streuung an einem Molekül wird dieses durch ein einfallendes Photon kurzzeitig in einen virtuellen angeregten Zustand versetzt. Anschließend wird ein Photon mit niedrigerer (Stokes-) oder höherer (Anti-Stokes-) Energie emittiert. Die Energiedifferenz zwischen einfallendem und emittiertem Photon ist in der Regel viel niedriger als die Energie des einfallenden Photons und wird durch An- bzw. Abregung einer Vibrations- oder Rotationsschwingung (im Spezialfall auch eines elektronischen Übergangs) des Moleküls kompensiert (s. Abb. 1.12). Im thermischen Gleichgewicht wird das Verhältnis der Intensitäten der Stokes- und Anti-Stokes-Linie von der Boltzmann-Statistik bestimmt. Bei Raumtemperatur und Übergängen ab etwa 1000 cm^{-1} liegt dieses Verhältnis in der Größenordnung von 10^2 zugunsten der Stokes-Intensität.

Analog zu Abschnitt 1.1.2 ist das durch ein äußeres Feld \mathbf{E}_{in} induzierte Dipolmoment eines Moleküls in linearer Ordnung $\mathbf{p} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_{in}$. Da die Richtung des induzierten Dipolmoments vom einfallenden Feld unterschiedlich sein kann, ist $\boldsymbol{\alpha}$ eine 3×3 Matrix. Bei einer einfallenden ebenen Welle mit der Frequenz ω_{ex} gilt

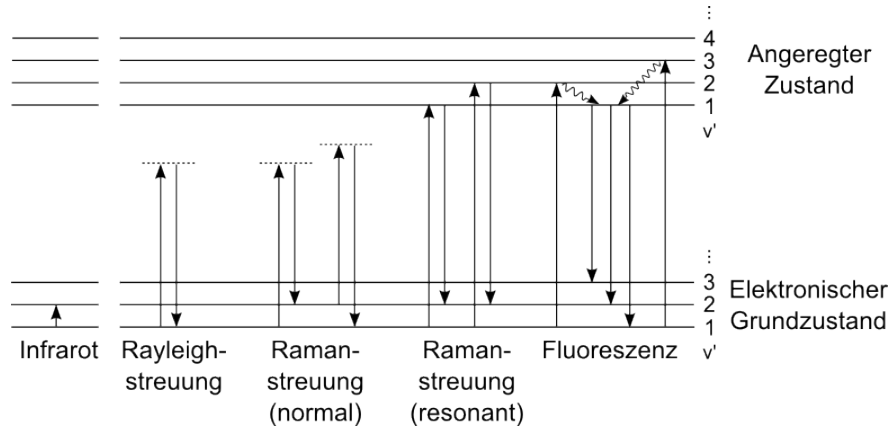


Abbildung 1.12. | Verschiedene optische Streuprozesse an einem Molekül mit den Vibrationszuständen ν' . Wegen unterschiedlicher Auswahlregeln schließen sich Raman- und Infrarotaktivität in vielen Fällen gegenseitig aus.

für die Raman-Streuung

$$\mathbf{p}_R(\omega_{ex} \pm \omega_m) = \boldsymbol{\alpha}_{m,R} \cdot \mathbf{E}_{in}(\omega_{ex}). \quad (1.25)$$

Hierbei ist $\boldsymbol{\alpha}_{m,R}$ die zu dem Übergang mit ω_m gehörige Polarisierbarkeitsmatrix, deren Einträge von der zugehörigen Schwingung des Moleküls bestimmt werden. Sie können als die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Grund- und angeregtem Zustand berechnet werden, wobei ihre Symmetrie von der Punktgruppe bestimmt wird, zu der das Molekül gehört [97]. Daraus folgen auch die Auswahlregeln für die Raman-Aktivität der Übergänge. Weil die Energie der Übergänge charakteristisch für die elektronische Bindung und die Symmetrieeigenschaften des Moleküls ist, lassen sich aus einem Raman-Spektrum Informationen über die Struktur des Moleküls gewinnen. Dazu gehören auch Konformationsänderungen, was besonders für die Untersuchung biologischer Systeme interessant ist [98].

Da sich die Auswahlregeln für Raman-Streuung, Infrarotabsorption und Neutronenstreuung unterscheiden [25], bilden diese drei Methoden ein komplementäres Set zur Strukturanalyse von Molekülen. Raman-Spektroskopie zeichnet sich dadurch aus, dass sie in wässriger Lösung ohne Einschränkung möglich ist. Dies ist eine Grundvoraussetzung für Messungen an biologischen Systemen in ihrer natürlichen Umgebung.

Mit $1 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-2}$ bis $1 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-2}$ pro Molekül [26, 27] sind typische Raman-Streuquerschnitte zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die der Rayleigh-Streuung [99]. Man bedient sich daher verschiedener Techniken zur Steigerung des Messsignals. Dazu gehört die Verstärkung einer bestimmten Raman-Linie durch induzierte Emission [100, 101], die Verwendung von Zielmolekülen mit zur Anregung resonanten optischen Übergängen (*resonant Raman scattering*, RRS [102]), sowie die Oberflächenverstärkung des Raman-Prozesses mittels plasmonischer Antennen (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS) [21–23]. Letztgenannte Methode eignet sich darunter als einzige zur breitbandigen Verstärkung des Raman-Spektrums beliebiger Moleküle und wird in den Kapiteln 3 und 4 verwendet.

1.2.2.2. Oberflächenverstärkte Raman-Streuung an plasmonischen Strukturen

Wird ein Molekül in die Nähe eines plasmonischen Nanopartikels gebracht, so wird dessen Raman-Signal verstärkt. Die dem zu Grunde liegende Oberflächenverstärkung (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS) wird in zwei Mechanismen aufgeteilt. Zum einen ist dies die „elektromagnetische Verstärkung“, auf welchem auch der Fokus dieser Arbeit liegt. Unter dem Begriff „chemische Verstärkung“ werden im Wesentlichen alle weiteren Effekte zusammengefasst, die sich nicht dem elektromagnetischen Mechanismus zuordnen lassen. Dazu zählt vor allem die Veränderung der elektronischen bzw. Rotations- und Vibrations-Übergänge des Moleküls (und damit von $\alpha_{m,R}$ in Gl. 1.25), die durch die Überlappung seiner Wellenfunktionen mit denen der Metalloberfläche entstehen [103, 104]. Der Mechanismus der elektrischen Verstärkung gleicht im Prinzip dem der in Abschnitt 1.2.1 behandelten PL-Verstärkung [105], wobei zwei Unterschiede zu beachten sind. Wegen des fehlenden realen Zwischenniveaus wird bei der normalen Raman-Streuung die plasmonische Anregungsenergie direkt in den strahlenden ($\gamma_{1,r}$) und den nichtstrahlenden ($\sum_l \gamma_{l,nr}$) Zerfallskanal aufgespalten. Da die Streuraten des Raman-Prozesses um Größenordnungen geringer sind als die des Plasmons, beeinflussen sich die verschiedenen Zerfallswege effektiv nicht. Mit anderen Worten tritt bei einem solchen „normalen“ SERS kein *Quenching* auf, was für die Emissionsverstärkung bedeutet, dass der Nenner in (Gl. 1.24) verschwin-

det. Damit erhält man für den elektromagnetischen Teil der SERS-Verstärkung

$$F_{sers}(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) = (1 + \eta_p \Pi_l(\lambda_{em})) \frac{|\mathbf{E}(\lambda_{ex})|^2}{|\mathbf{E}_0(\lambda_{ex})|^2}, \quad (1.26)$$

der im Folgenden der Einfachheit halber als SERS-Verstärkungsfaktor bezeichnet wird. Die Zustandsdichte in Π_l ist proportional zur Intensität des elektrischen Feldes [106] und somit auch $\Pi_l \propto |E|^2/|E_0|^2$. Bei effektiven SERS-Messungen sollte stets $\eta_p \Pi_l \gg 1$ und damit

$$F_{sers}^{theo} \propto |E|^2(\lambda_{ex}) |E|^2(\lambda_{em}), \quad (1.27)$$

womit man die bekannte $|E|^4$ -Abhängigkeit des SERS-Effekts erhält [31]. Dieser wegen seiner Einfachheit sehr beliebte Zusammenhang ist auch dann wichtig, wenn eine analytische Beschreibung der LOP einer plasmonischen Struktur zu aufwändig bzw. nicht möglich ist. Die mit numerischen Verfahren leicht zu berechnende Verteilung der Feldverstärkung kann daher für eine theoretische Abschätzung von F_{sers} für beliebige Anordnungen, Formen und Größen plasmonischer Partikel verwendet werden. Dies ermöglichte auch die Berechnung des Verstärkungsfaktors anhand von FDTD-Simulationen in Kapitel 3 und 4. Weiter Ausführungen zum Vergleich zwischen berechneter und experimenteller Verstärkung finden sich unter Abschnitt 2.3.

Für die Optimierung des Messsignals gelten im Prinzip die in Abschnitt 1.2.1 gemachten Aussagen: Um einen großen F_{sers} zu erzielen, sollte die dipolare LOPR möglichst gut sowohl mit der Anregung (bei λ_{ex}) als auch mit der Stokes-verschobenen Raman-Linie (bei λ_{em}) überlappen (vgl. Abb. 1.8 c, d). Neben passenden plasmonischen Eigenschaften der verwendeten Nanoantennen ist zudem wichtig, dass sich die zu detektierenden Moleküle im Bereich der höchsten Felderhöhung befinden. Dies stellt auf Grund der geringen Ausdehnung optischer Nahfelder von einigen Nanometern eine große Herausforderung dar, zu dessen Bewältigung in Kapitel 3 und 4 zwei aussichtsreiche Konzepte vorgestellt werden.

Bei der experimentellen Anwendung von SERS ist das Auftreten eines breitbandigen Hintergrundsignals zu beobachten, dessen Ursache Gegenstand einer andauernden Debatte ist [107]. Während viele Autoren das elektronische Raman-Signal der plasmonischen Partikel als Erklärung sehen [108, 109], zeigen einige

Untersuchungen, dass zumindest ein Teil durch die plasmonische PL verursacht wird [85, 86]. Auch die Fluoreszenz des adsorbierten Moleküls kann zu dem Hintergrundsignal beitragen. Eine jüngere Publikation kommt auf Basis einer recht umfangreichen Untersuchung zu dem Schluss, dass das Hintergrundsignal durch das SERS-Signal der Spiegelladungen des adsorbierten Moleküls im Metall entsteht [110]. Im Vergleich zum realen Molekül sind die SERS-Linien des „Spiegel-moleküls“ aber durch die Kopplung an das elektronische Kontinuum im Metall stark verbreitert und bilden ein breitbandiges Hintergrundsignal.

Bei der Kombination von SERS und RRS („SERRS“), d. h. bei SERS an Molekülen mit realen, optisch anregbaren Übergängen, wird die Signalstärke von beiden Effekten beeinflusst. Dies betrifft auch Messungen in dieser Arbeit, bei denen aus verschiedenen Gründen (wie Verfügbarkeit oder notwendigen Kontrollmessungen wie in Abschnitt 4.3) Farbstoffe als „Ramanmarker“ eingesetzt wurden. In den Messungen für Kapitel 4 wurde allerdings bewusst auf eine resonante Anregung des Fluorophors verzichtet, um die Universalität der Methode hervorzuheben. Bei den Messungen für Kapitel 3 hingegen liegt die Anregungswellenlänge im Emissionsbereich des verwendeten Farbstoffes, weshalb ein Einfluss auf die Messungen von RRS nicht ganz ausgeschlossen ist. Um dennoch einen direkten Vergleich mit dem berechneten F_{sers}^{theo} gemäß Gl. 1.27 zu rechtfertigen, wurde daher in beiden Fällen für die Berechnung von F_{sers}^{exp} auf das Signal von Bulk-Messungen der Farbstoffmoleküle normiert. Zudem kann es bei („SERRS“) theoretisch zu *Quenching*-Effekten kommen [92]. Da die SERS-Signale der Fluorophore in den untersuchten Systemen aber immer deutlich höher waren als die nicht-fluoreszenten Moleküle, hatten solche Abschwächungseffekte aber keinen oder nur unwesentlichen Einfluss auf die Messungen.

1.3. DNA-Origami

DNA-Origami ist eine junge *Bottom-Up*-Methode zur Erzeugung von nanoskopischen Strukturen mit DNA-Strängen. Sie beruht auf der Selbstorganisation von DNA-Strängen und erlaubt die Herstellung komplexer dreidimensionaler Strukturen in einem parallelen Prozess (Abb. 1.13 a) [111–114]. Des Weiteren kann die DNA-Struktur als Gerüst für die Realisierung verschiedener Anordnungen von

Nanopartikeln oder Biomolekülen genutzt werden, welche über Oligomerketten angebunden werden und sich dabei nanometergenau positionieren lassen [114–118]. Durch die Kombination mit metallischen Nanopartikeln kann DNA-Origami auch zur Synthese plasmonischer Nanostrukturen genutzt werden. So wurde vor Kurzem die Herstellung verschiedener Anordnungen wie Dimeren oder chiralen Strukturen demonstriert [119–124]. Hierbei bieten DNA-Origami-basierte Verfahren den Vorteil, die Herstellung plasmonischer Strukturen aus Partikeln zu ermöglichen, die zuvor mit kolloidaler chemischer Synthese hergestellt wurden. Im Vergleich zu lithographisch hergestellten Nanopartikeln, die durch das Aufdampfen des entsprechenden Materials entstehen, weisen diese eine besser geordnete Kristallstruktur und eine andere Auswahl an zur Verfügung stehenden Formen auf [125]. Mit DNA-Origami können sehr geringe Partikelabstände realisiert werden, welche Voraussetzung für stark gekoppelte plasmonische Antennen und eine hohe Feldverstärkung sind. Zudem bieten die DNA-Gerüste die Möglichkeiten, bestimmte Moleküle gezielt an der Oberfläche der plasmonischen Partikel zu platzieren. Dies wurde unter anderem zur Fluoreszenzverstärkung von Mole-

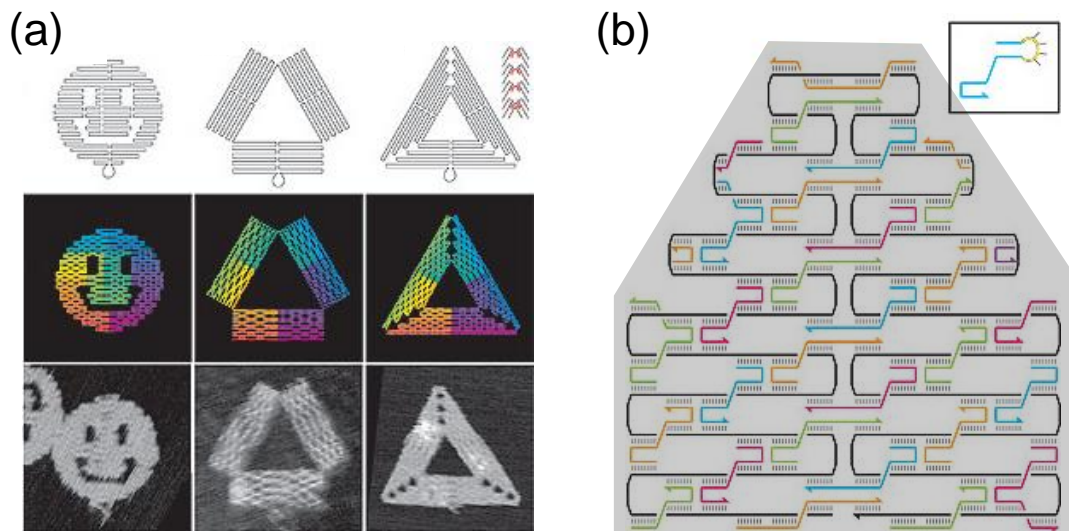


Abbildung 1.13. | Mit DNA-Origami lassen sich vielfältige Formen realisieren. (a) Obere Reihen: Designvorlage und Visualisierung der Verbindungen. Untere Reihe: Rasterkraftmikroskopie der fertigen DNA-Struktur auf einer Substratoberfläche. Die Größe beträgt bei allen Bildern 165×165 nm. (b) Eine Designvorlage mit einem durchgehenden Stützstrang (schwarz) und komplementären Verbindungssträngen (farbig). Nach [112].

külen verwendet, die mit Hilfe der DNA gezielt in den plasmonischen Heißpunkt zwischen den Partikeln eingebracht wurden [126].

angebunden werden und sich dabei nanometergenau positionieren lassen [114–118]. Durch die Kombination mit metallischen Nanopartikeln kann DNA-Origami auch zur Synthese plasmonischer Nanostrukturen genutzt werden. So wurde vor Kurzem die Herstellung verschiedener Anordnungen wie Dimeren oder chiralen Strukturen demonstriert [119–124]. Hierbei bieten DNA-Origami-basierte Verfahren den Vorteil, die Herstellung plasmonischer Strukturen aus Partikeln zu ermöglichen, die zuvor mit kolloidaler chemischer Synthese hergestellt wurden. Im Vergleich zu lithographisch hergestellten Nanopartikeln, die durch das Aufdampfen des entsprechenden Materials entstehen, weisen diese eine besser geordnete Kristallstruktur und eine andere Auswahl an zur Verfügung stehenden Formen auf [125]. Mit DNA-Origami können sehr geringe Partikelabstände realisiert werden, welche Voraussetzung für stark gekoppelte plasmonische Antennen und eine hohe Feldverstärkung sind. Zudem bieten die DNA-Gerüste die Möglichkeiten, bestimmte Moleküle gezielt an der Oberfläche der plasmonischen Partikel zu platzieren. Dies wurde unter anderem zur Fluoreszenzverstärkung von Molekülen verwendet, die mit Hilfe der DNA gezielt in den plasmonischen Heißpunkt zwischen den Partikeln eingebracht wurden [126].

Die Erstellung der Designvorlage für eine bestimmte Form erfolgt in mehreren Schritten [127, 128]. Am Ende steht eine zeilenweise mit Doppelhelix-Segmenten aufgefüllte Struktur, die aus einem langen („Stütz“-)Einzelstrang und vielen kurzen komplementären Einzelsträngen besteht (Abb. 1.13 b). Die kurzen Stränge verbinden die Zeilen untereinander und sichern so die Formstabilität der Struktur. Bei der eigentlichen Synthese werden die Einzelbestandteile gemischt und die entstandene Lösung sukzessiv erhitzt und abgekühlt, bis die finale Form erreicht ist. Details zur Herstellung der in Kapitel 3 untersuchten Hybridstrukturen finden sich in Abschnitt 2.4.1.

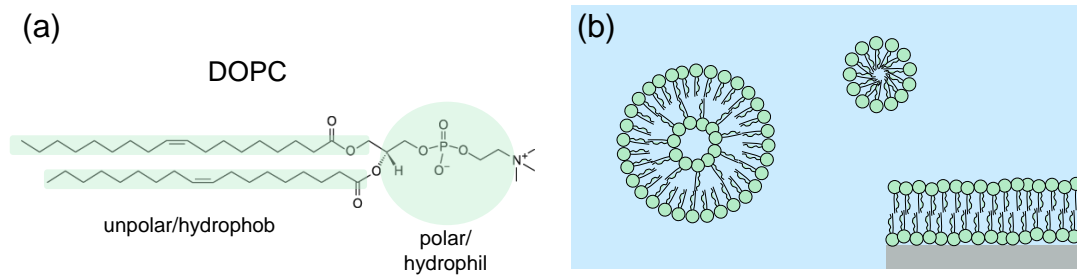


Abbildung 1.14. | Phospholipide als Grundbaustein zweilagiger Membranen. (a) Struktur eines Phospholipids am Beispiel von DOPC (1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholine). (b) Verschiedene selbstorganisierte Formen von Lipiden in wässriger Lösung: Vesikel (links), Mizelle (oben rechts), auf eine Substratoberfläche gebunden (unten rechts).

1.4. Lipidmembranen

1.4.1. Zweilagige Lipidmembranen

Phospholipide sind amphiphile Moleküle mit einem hydrophilen „Kopf“ und einem hydrophoben Fettsäure-Rest (Abb. 1.14). Ihr Phasenraum in wässriger Lösung besteht daher aus selbstorganisierten Strukturen, deren Oberfläche die Kopfgruppen bilden und so den energetisch ungünstigen Kontakt des hydrophoben Teils mit dem Wasser verhindern. Das sog. „Vesikel“ besteht aus einer geschlossenen, zweilagigen Lipidschicht und bildet mit seiner geschlossen Form ein stark vereinfachtes Modell für eine zelluläre Hülle. Diese zweilagige Schicht ist zwar nur wenige Nanometer dick, stellt aber für Ionen eine extrem starke Diffusionsbarriere dar [129].

Einige Phospholipide bilden bei Zimmertemperatur flüssige Membranen [130], d. h. dass die Moleküle entlang der Membran wie eine zweidimensionale Flüssigkeit diffundieren. Im Bezug auf biologische Systeme ist diese Diffusion eine für die Funktion der Membran wichtige Eigenschaft. Typische Diffusionskonstanten flüssiger Membranen liegen bei einer Größenordnung von einigen $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [131].

Phospholipide sind ein wesentlicher Bestandteil biologischer Membranen. Als äußerste Grenzschicht einer Zelle sind diese Membranen an Transportprozessen zwischen Zelle und Umgebung, an interzellulärer Kommunikation und an der Reaktion auf Umweltveränderungen beteiligt [132]. Wegen der Vielfältigkeit ihrer Aufgaben ist die Zusammensetzung biologischer Lipidmembranen sehr kom-

plex [133]. Zur Untersuchung bestimmter physikalischer und chemischer Eigenschaften von Membranen wurden daher vereinfachte Modellsysteme entwickelt zu denen auch die einkomponentige, zweilagige Lipidmembran gehört. Sie lässt sich durch einen Übergang von der vesikulären in die lamellare Phase auf einer hydrophilen, planen Substratoberfläche bilden. Da die Ränder der Membran Energie kosten, ist eine großflächige, zusammenhängende Form sehr stabil. Man spricht in diesem Fall von einer „substratgebundenen“ zweilagigen Lipidmembran (SLB, *supported lipid bilayer*). Mit ihrer Planarität und großflächigen Ausdehnung bieten SLB die Möglichkeit, Proteine und andere in die Membran zusätzlich eingebrachte Moleküle gezielt zu untersuchen [134, 135]. Ein weiterer Vorteil dieses Systems besteht darin, dass sich SLB auf der Substratoberfläche parzellieren und/oder in ihrer Diffusionsrichtung lenken lassen. Dazu werden lithographisch erzeugte Mikro- und Nanostrukturen aus Photolack oder Metall verwendet, die für SLB eine starke Diffusionsbarriere darstellen [136–138]. Dies trifft auch auf die Goldnanodreiecke zu, die in dieser Arbeit für SERS genutzt wurden. In die SLB eingebettet, haben die AuNP damit eine zweifache Funktion: einerseits lenken sie die Membrandiffusion, andererseits verstärken sie das Raman-Signal der Membrankomponenten.

1.4.2. Methoden zur Untersuchung von Molekülen in Membranen

Die Untersuchung von Membranen auf molekularer Ebene ist wegen ihrer Diffusivität, Heterogenität und ihrer geringen Dicke eine große Herausforderung [133, 139]. Auf Massenspektroskopie basierende Methoden ermöglichen zwar die Bestimmung der Zusammensetzung der Membran auf molekularer Ebene mit hoher Auflösung [140], benötigen aber Hochvakuum und sind somit unvereinbar mit physiologischen Bedingungen. Üblicherweise werden für Messungen funktionaler Eigenschaften von Membranen deshalb optische Methoden verwendet, die in wässriger Lösung möglich sind. Dazu gehören vor allem fluoreszenzbasierte Methoden wie interne Totalreflektions-Mikroskopie (TIR, *total internal reflection*, [141]), fluoreszente Interferenz-Kontrast-Mikroskopie [142], Förster-Resonanz-Energietransfer [143] oder Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie [144]. All diesen Methoden ist gemein, dass sie zwangsläufig eine fluoreszente Markierung der

zu detektierenden Moleküle voraussetzen. Außerdem lassen sich mit ihnen nur in beschränktem Maße Informationen über die Struktur von Molekülen gewinnen. Methoden wie Raman- oder Infrarotspektroskopie zielen direkt auf molekulare Schwingungszustände ab und enthalten damit Informationen über die chemische Struktur des gemessenen Moleküls, seine Konformation und die Wechselwirkung zu benachbarten Molekülen (s. Abschnitt 1.2.2.1).

Eine Limitierung für den breiten Einsatz der Technik besteht in den allgemein sehr geringen Raman-Streuquerschnitten von Molekülen. Gerade Messungen an (quasi-)zweidimensionalen Systemen wie Membranen, bei denen sich nur wenige Moleküle im fokalen Laservolumen befinden, sind daher herausfordernd. So wurden bei konventionellen Raman-Messungen an dunklen Membranen Akquisitionszeiten von bis zu 2 h berichtet [145]. Eine Verbesserung der Methode hinsichtlich der Messdauer konnte durch die Verwendung einer TIR-Konfiguration erreicht werden [22]. Dabei wird die Probe mit dem evaneszenten Feld eines in Totalreflexion einfallenden Laserstrahls angeregt, wodurch der Anregungsbereich auf eine dünne Schicht über der Substratoberfläche beschränkt wird. Mit dieser Konfiguration ließ sich ein 60-fach besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erzielen und die Akquisitionszeit auf wenige Minuten reduzieren. Allerdings trugen zur Messung in [22] sämtliche Membranomoleküle in einem Bereich von $30 \times 60 \mu\text{m}$ bei. Die Detektion weniger Moleküle, die in geringer Konzentration in der Membran verteilt sind, würde mit dieser Methode daher wesentlich höhere Laserleistungen und/oder Akquisitionszeiten erfordern. Für die Messung von Diffusionsprozessen wären aber geringere Akquisitionszeiten vorteilhaft. SERS bietet hier mit seiner großen Signalverstärkung eine interessante Alternative, deren Möglichkeiten in Kapitel 4 untersucht werden.

1.5. Aufwärtskonvertierende Nanopartikel

Aufwärtskonvertierende Nanopartikel (UCNP, *Upconverting nanoparticles*) sind photolumineszente Partikel, bei denen ein Teil des emittierten Lichts im Vergleich zur Anregungswellenlänge Anti-Stokes-verschoben ist. „Aufwärtskonversion“ bezeichnet einen Prozess, bei dem die aufeinanderfolgende Absorption mehrerer Photonen in langlebige Energieniveaus zur Emission von Photonen höhe-

rer Energie führt. Die bei der Anregung beteiligten Mechanismen sind entweder Energietransfer (ETU, *Energy transfer upconversion*), Absorption in angeregtem Zustand oder Photonenlawinen [146]. Darunter ist ETU am geeignetsten für aufwärtskonvertierende Materialien, da der Prozess vergleichsweise effizient ist und nicht von der Anregungsleistung abhängt [146, 147].

Lange Lebensdauern der beim Energieübertrag beteiligten Zustände und leiterartige Energieniveaus mit vergleichbaren Abständen sind die zwei wichtigsten Voraussetzungen für Aufwärtskonversion und werden von einigen Elementen im d- und f-Block erfüllt. Für die Herstellung aufwärtskonvertierender Materialien wird ein nichtleitendes Trägermaterial mit Kombinationen aus Fremdatomen dotiert, deren Übergänge eine effiziente ETU ermöglichen [148]. Lanthanoid-Ionen zeichnen sich dabei durch die Eigenschaft aus, nahinfrarote Strahlung in sichtbares Licht umzuwandeln [149]. Eine der effizientesten Lanthanoid-basierten Materialien, bestehend aus dem Trägermaterial NaYF_4 und einer Dotierung mit Ytterbium- und Erbium-Ionen, ist seit 1972 bekannt [150]. Jedoch wurden erst in den späten 90er Jahren Synthesen entwickelt, mit denen sich aus aufwärtskonvertierenden Materialien effiziente Nanopartikel herstellen ließen. Durch passende Funktionalisierung ihrer Oberfläche können sie in verschiedenen Lösungsmitteln suspendiert werden. Wasserlösliche UCNPs zeigen eine geringe Zytotoxizität und eignen sich damit als Kontrastmittel in biologischen Systemen [151, 152]. Neben der Vermeidung von autofluoreszentem Hintergrund aufgrund ihrer Anti-Stokes-Emission hat ihre Anregung im Infraroten den Vorteil, tiefer in Gewebe eindringen zu können und dabei weniger Schaden zu verursachen [36–38]. Weitere Anwendungen von UCNPs sind die Effizienzsteigerung von Solarzellen [153, 154], als Farbstoffe für Sicherheitsmerkmale [155, 156] und für 3D-Bildschirme [157, 158].

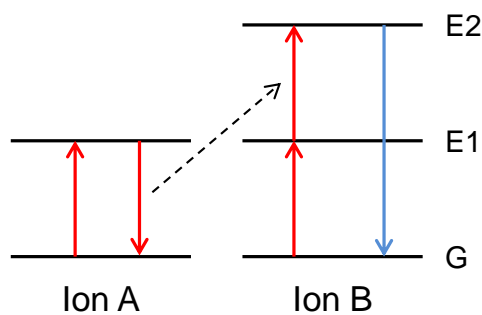


Abbildung 1.15 | Energietransfer-Aufwärtskonversion zweier Ionen: Wird die Energie von Ion A im Zustand E1 auf ein sich bereits im angeregten Zustand befindendes Ion B übertragen, kann die Energie als Photon mit doppelter Energie der Anregung emittiert werden. Für die Effizienz des Prozesses sind die Langlebigkeit der Zustände und Niveausysteme mit vergleichbaren Energieabständen ausschlaggebend.

Ähnlich wie bei Stokes-emittierenden Farbstoffmolekülen kann auch die Lumineszenz von aufwärtskonvertierenden Materialien mit plasmonischen Strukturen verändert werden. Dies wurde z. B. anhand von hybriden Nanopartikeln mit einer Kern-Schale-Geometrie [40, 41] gezeigt. Auch zu Anordnungen mit eingebetteten AuNP gibt es erste Ergebnisse [39–41]. Ziel dieser Untersuchungen war die Steigerung der Quanteneffizienz der aufwärtskonvertierten Lumineszenz, die sich im Bereich von wenigen Prozent bewegt [159]. Im Vergleich zu den meisten Stokes-emittierenden Fluorophoren sind die Termschemata von UCNP sehr komplex. Da die Abregungsprozesse in der Regel kaskadenförmig angeordnet sind, können sich die verschiedenen Übergänge untereinander beeinflussen. Eine Voraussetzung für die gezielte Manipulation der aufwärtskonvertierten PL, etwa zur Steigerung der Quanteneffizienz, ist daher ein genaues Verständnis der Wechselwirkung zwischen UCNP und plasmonischen Nanopartikeln.

2. Methoden und Probenherstellung

2.1. Messtechniken

2.1.1. Dunkelfeldmikroskopie

Ein Dunkelfeldmikroskop (DFM) dient zur Betrachtung und spektralen Untersuchung des von der Probe gestreuten Lichts. Damit eignet es sich insbesondere für die Untersuchung plasmonischer Nanopartikel, deren Plasmonenresonanz im optischen Bereich liegt. Aus dem Streuspektrum eines AuNPs lassen sich unter anderem Informationen über Größe und Form des Partikels, das umgebende Medium oder die Lebensdauer der LOP gewinnen (s. Abschnitt 1.1).

Um mit dem Objektiv ausschließlich Streulicht der Probe einzufangen, muss seine numerische Apertur (NA) kleiner sein als die des verwendeten Kondensors. Es ist $NA = n \sin \alpha$ mit dem Brechungsindex des Immersionsmediums n und dem halben Öffnungswinkel α des Lichtkegels. Das vom Objektiv eingefangene Streulicht kann mit dem Auge, einer Kamera oder einem Spektrometer detektiert werden.

Die spektrale Verteilung des gemessenen Signals besteht aus einer Überlagerung des Spektrums der Quelle und dem Streuspektrum der Probe. Daher wird das Quellspektrum separat aufgenommen und dient zur Normierung des Probensignals.

Für die Dunkelfeldaufnahmen in dieser Arbeit wurden ein Epiplan Neofluar 100x Luftobjektiv mit $NA = 0.9$ (Zeiss) und einem Ölimmersions-Dunkelfeld-Kondensor mit $NA = 1.2$ (Zeiss) verwendet. Als Lichtquelle diente eine 100 W Halogenlampe (Zeiss). Als Spektrometer wurde ein Acton SP2500 (Princeton In-

struments) mit stickstoffgekühltem CCD-Detektor verwendet, die Bilder wurden mit einer digitalen Spiegelreflexkamera (Panasonic) aufgenommen.

2.1.2. Konfokale Raman-Mikroskopie

Für die Raman-Spektroskopie wurde ein Mikroskop verwendet, das an ein T64000-Spektrometer (Horiba) mit stickstoffgekühltem CCD-Detektor angeschlossen war. Je nach benötigter spektraler Auflösung kamen Gitter mit einer Strichzahl von 300 mm^{-1} oder 1800 mm^{-1} zum Einsatz. In dem verwendeten Einzelspektrometer-Modus ließen sich Signale bei Wellenzahlen ab 100 cm^{-1} messen. Zur Anregung der Probe wurden die Emissionslinien bei 568 nm und 647 nm eines Argon/Krypton-Gaslasers (Innova 70C, Coherent) verwendet. Zur Messung der Laserleistung nach dem Objektiv diente ein Photometer (PowerMAX USB, Coherent). Für die Anregung wurden zumeist sehr geringe Laserleistungen von unter $200\text{ }\mu\text{W}$ (nach dem Objektiv) gewählt, um eine Veränderung der Probe zu vermeiden. Als Objektiv kam je nach Probe ein 100x Wassertauchobjektiv mit NA 1.0 (Zeiss) oder ein 100x Luftobjektiv mit NA 0.9 (Olympus) zum Einsatz. Das Signal wurde mit einem Bandpassfilter von der Laserlinie getrennt und in konfokaler Konfiguration zum Spektrometer gesendet. Um größere Bereiche auf der Probenoberfläche abzurastern, konnte die Probe mit einem motorisierten Tisch verfahren werden. Alle Raman-Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

2.1.2.1. Signalbearbeitung

Bei SERS-Messungen des Stokes-Signals tritt ein breitbandiges Hintergrundsignal auf (Abb. 2.1 a), dessen Ursache nicht abschließend geklärt ist (s. Abschnitt 1.1.2). Durch große Unterschiede in der spektralen Breite zwischen Raman-Linien und Hintergrundsignal können beide aber einfach voneinander getrennt werden. Dazu wird eine polynomiale Fitfunktion gesucht, die möglichst nahe am Hintergrundsignal liegt, und als Basislinie vom Messsignal abgezogen wird (Abb. 2.1 b). Übrig bleibt das SERS-Signal der Probe.

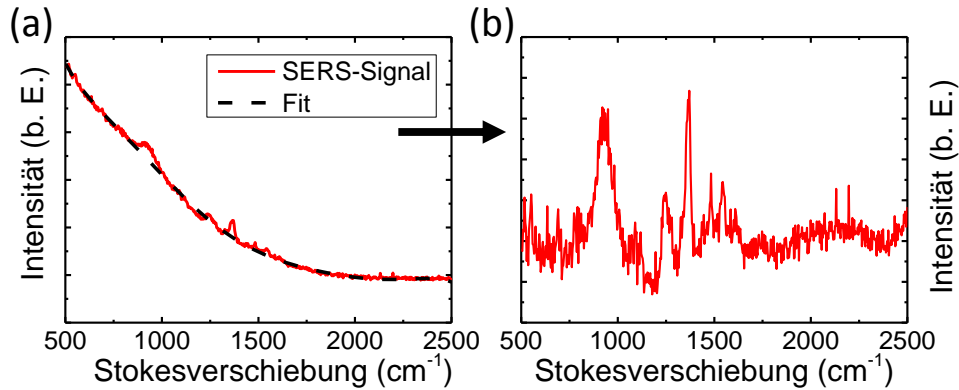


Abbildung 2.1. | (a) Rohsignal einer SERS-Messung und Lumineszenz-Fit. (b) Bereinigtes SERS-Signal.

2.1.2.2. Polarisationsabhängige Messungen

Bei den polarisationsabhängigen Raman-Messungen für Abschnitt 3.2.1 zeigte sich, dass die Transmission des gesamten Aufbaus sowohl im Bezug auf Anregungs- als auch Signalstrahlengang polarisationsabhängig war. Dabei waren Schwankungen in der Anregungs- und Signalintensität von bis zu Faktor Zwei zu messen. Die Unterschiede in der Anregungsintensität konnten recht leicht durch eine polarisationsabhängige Kalibrationsmessung der Laserleistung bestimmt und aus den Ergebnissen herausgerechnet werden. Für die Kalibration der Signaltransmission wurde die Raman-Linie bei 520.6 cm^{-1} eines Siliziumwafers verwendet, welcher mit der Polarisation des Lasers gedreht wurde, um Auswirkungen der Kristallachsen-Orientierung auf das Messsignal zu vermeiden.

2.1.3. Optische Transmissionsspektroskopie

Diese Methode wurde für die Messung der Transmissionsdispersion der Goldnanodreieck-Felder verwendet. Der Strahldurchmesser des verwendeten Doppelstrahl-Spektrometers Cary 5000 (Agilent) auf der Probe beträgt $4 \times 5 \text{ nm}$, wodurch es nur für Ensemblemessungen von AuNP geeignet ist. Das Gerät verfügt über verschiedene polychromatische Lichtquellen zur Anregung über einen großen Spektralbereich vom Ultravioletten bis ins Nahinfrarote. Bei der Messung wird ein Teil des Lichts durch die Probe gesandt und mit einem Photometer die Intensität des transmittierten Lichts I gemessen wird (Abb. 2.2). Der andere Teil wird als

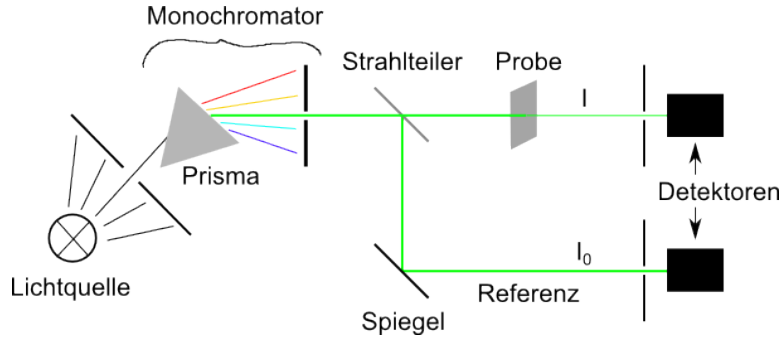


Abbildung 2.2. | Aufbau eines Zweistrahl-Transmissions-Spektrometers.

Referenzstrahl verwendet, auf dessen Intensität normiert sich die Transmission T der Probe ergibt. Die Dispersionsmessung erfolgt über die Abrasterung eines eingestellten Wellenlängenbereichs mit einem motorisierten Gitter. Das Messergebnis wird mittels einer Referenzmessung an einem blanken Glassubstrat von der Absorption des Substrates selbst bereinigt werden. Das Resultat erhält nur noch Informationen über die Strukturen auf der Oberfläche (deren plasmonische Eigenschaften allerdings durch den Brechungsindex des Substrates beeinflusst sind). Die Transmission T eines AuNP-Ensembles mit der Flächendichte ρ ist mit dem Extinktionsquerschnitt der Partikel σ_{ext} über das Beer-Lambertschen Gesetz

$$\frac{I}{I_0} = T = e^{-\sigma_{ext} \cdot \rho} \quad (2.1)$$

verknüpft. Dabei ist zu beachten, dass die in T beobachtete Linienbreite einer LOPR sowohl von der inhomogenen (durch die Verschiedenheit der Partikel im Ensemble) als auch homogenen Verbreiterung (durch die Lebensdauer der LOP) beeinflusst ist.

2.1.4. Rasterelektronenmikroskopie

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) können Informationen über Material und Topographie einer Probe gewonnen werden. Dazu wird mit einem fokussierten Elektronenstrahl die Probe abgerastert und die an der Probe zurückgestreuten Elektronen von verschiedenen Detektoren aufgefangen. Das Auflösungsvermögen ist durch die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen begrenzt, die über $\lambda_B = h/\sqrt{2eUm_e}$ direkt von der verwendeten Beschleunigungsspannung U abhängt, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, e die Elementarladung und m_e

die Elektronenmasse ist. Abhängig von Beschleunigungsspannung und Arbeitsabstand kann eine Auflösung von bis zu 0.5 nm erreicht werden. Im Vergleich zu anderen hochauflösenden Rastermikroskopiemethoden ist die Rastergeschwindigkeit bei einem REM sehr hoch. So können schon bei einer Bildwiederholrate von 1 Hz gut erkennbare Bilder aufgenommen werden. Des Weiteren weisen die Messbilder vor Allem bei geneigter Probenoberfläche eine sehr schöne Tiefenwirkung auf, wie beispielsweise in Abb. 2.3 c zu sehen ist.

In Abb. 2.3 a ist der Strahlengang eines REMs dargestellt, bei dem als Elektronenquelle eine Feldemissionsspitze dient. Anschließend werden die Elektronen durch eine Anode beschleunigt, gebündelt und durch eine Lochblende gesendet. Zur Bündelung des Elektronenstrahls sowie zu seiner Fokussierung auf der Probenoberfläche dient ein mit Ringspulen erzeugtes magnetisches Feld. Am Ausgang des Elektronenobjektivs befinden sich weitere Spulen, die zur Ablenkung des Elektronenstrahls beim Abrastern der Probe dienen. Die Beschleunigungsspannung U_{EHT} liegt bei einem REM in der Regel bei einigen Kilovolt.

Wenn die beschleunigten Elektronen auf die Probe treffen, kommt es zu unterschiedlichen Streuprozessen, deren Resultate von verschiedenen Detektoren gemessen werden. Am häufigsten wurde der Detektor für Sekundärelektronen (SE) verwendet. Diese entstehen bei inelastischen Streuprozessen an den Elektronen im Probenmaterial. Da SE eine recht niedrige Energie von 10 bis 50 eV haben, können sie die Probe nur verlassen, wenn sie direkt an der Oberfläche entstehen. Dies ist hauptsächlich am Fokuspunkt des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche der Fall, weshalb bei ihrer Messung eine hohe Auflösung erzielt werden kann. SE sind sehr gut zur Messung topographischer Unterschiede geeignet. Sie können von einem *In-Lens-Detektor* aufgenommen werden, der als Ringdetektor am Kondensor angebracht ist. Mit einer am Detektor angelegten Gegenspannung werden sie dabei von den energetisch höheren, direkt zurück gestreuten Elektronen (DZE) getrennt und gesondert detektiert.

Die Anzahl von Sekundärelektronen, die die Probe pro einfallendem Elektron verlassen, ist abhängig von Probenmaterial und Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen. Dadurch kann sich bei geringer Leitfähigkeit des Substrats die Probe lokal aufladen. Dies führt zu Artefakten und Verzerrungen in der Aufnahme, welche die Bildqualität stark beeinflussen. Zur Minimierung dieser Effekte ist bei nichtleitenden Substraten eine niedrige Beschleunigungsspannung vorteilhaft. Um

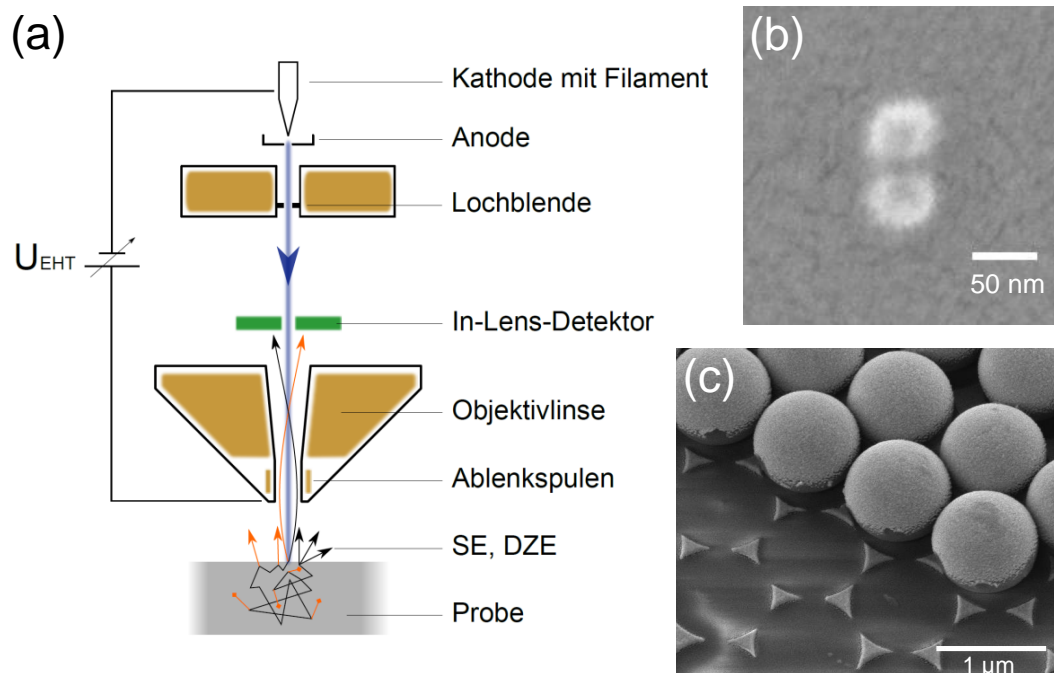


Abbildung 2.3. | (a) Aufbau der Elektronenoptik des verwendeten REMs. Die Beschleunigungsspannung U_{EHT} ist der Potentialunterschied, der zwischen der Feldemissionsspitze und dem Ausgang des Objektivs anliegt. (b) REM-Aufnahme eines Goldpartikel-Dimers aus zwei sphärischen Kolloiden mit einem Durchmesser von jeweils 40 nm. (c) Aufnahme unter geneigtem Einfall von sphärischen Silika-Kolloiden auf einem Glassubstrat, welche zuvor mit Gold bedampft wurden.

die Divergenz des Elektronenstrahls trotzdem gering zu halten und damit eine gute Auflösung zu erzielen, muss der Arbeitsabstand möglichst klein sein. Als weiteres Mittel gegen Aufladungseffekte besteht die Möglichkeit, die Probe vor der Messung mit einem leitfähigen Film zu beschichten. Dieser darf nur wenige Nanometer dick sein, um die topographischen Eigenschaften der Probe nicht zu stark zu verändern. Auf Glassubstraten wurden die besten Ergebnisse hinsichtlich der Benetzungseigenschaften des Films durch das Besputtern mit einem Gold-Palladium-Target erzielt.

Ein Nachteil von REM-Untersuchungen ist, dass während der Messung Kohlenstoff auf der Probenoberfläche abgeschieden wird, der von in den Elektronenstrahl gelangten Kohlenstoffdioxidmolekülen aus dem Restgas in der Probenkammer stammt. Insbesondere bei AuNP führen diese Kohlenstoffabscheidungen zur

Veränderung ihrer optischen Eigenschaften. Alle REM-Untersuchungen müssen daher nach Abschluss der optischen Messungen durchgeführt werden.

Bei den Messungen für diese Arbeit wurde ein Gemini Ultra Plus Feldemissions-REM (Zeiss) mit einer nominalen Auflösung von 2 nm verwendet. Soweit nicht anders beschrieben, wurden die Bildinformationen mit dem *In-Lens*-Detektor für SE bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einem Arbeitsabstand von 1.5 mm aufgenommen. Bei besonders hochauflösten Messungen wurden einige Proben vor der Messung mit einer 2.5 nm dicken Gold-Palladium-Schicht besputtert.

2.2. Berechnungen mit der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich

Die Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (FDTD, *Finite-difference time-domain*) ist eine numerische Rechenmethode zur Lösung der zeitabhängigen Maxwellgleichungen. Als raumdiskretisierende Methode ist sie verhältnismäßig ressourcenintensiv [160, 161], erfreut sich aber wegen des immer einfacher werdenden Zugangs zu leistungsstarken Rechnern zunehmender Beliebtheit. Zusammen mit der Diskrete-Dipol-Approximation (DDA) und der Randelementmethode (BEM, *Boundary element method*) gehört sie mittlerweile zu den am meisten verwendeten Methoden zur Berechnung der optischen Eigenschaften von AuNP [18].

Als Ergebnis einer FDTD-Berechnung erhält man sowohl die Verteilung des elektromagnetischen Nahfeldes als auch Fernfeldgrößen wie den Streuquerschnitt (bzw. die Streueffizienz) eines Partikels oder der Transmission einer Probe. Die zeitliche Entwicklung der elektromagnetischen Felder erfolgt dabei über eine abwechselnde iterative Berechnung des elektrischen und magnetischen Feldes in kleinen Zeitschritten. FDTD kann für Probleme in ein, zwei und drei räumlichen Dimensionen angewandt werden, wobei der Raum in rechteckige Yee-Zellen unterteilt wird [162]. Als Eingabeinformation wird bei der Modellierung des Problems jedem Raumsegment eine dielektrische Funktion zugeordnet. Diese wird entweder als konstanter Wert (das Ergebnis gilt dann nur für eine einzelne Wellenlänge) oder durch einen Fit an Messdaten mit Drude- oder Lorentz-Termen oder einem Polynom beschrieben. Ein Vorteil von FDTD in seiner Eigenschaft als Zeitdo-

Simulationsbegrenzung

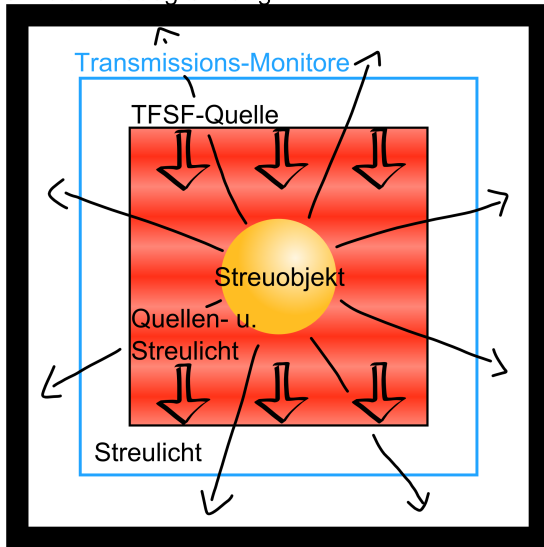


Abbildung 2.4 | Simulationsaufbau einer FDTD-Berechnung. Die Feldmonitore (blau) nehmen nur das gestreute Licht auf, mit dem man die Streueffizienz des Streuobjekts innerhalb der TFSF-Quellenbox berechnet.

mänentechnik ist, dass dispersive Informationen leicht gewonnen werden können, weil als Eingangssignal ein breitbandiger Lichtimpuls verwendet wird. Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der elektromagnetischen Felder erfolgt also inhärent über ein bestimmtes Wellenlängenspektrum. Nach einer Fouriertransformation in den Frequenzraum liegen die resultierenden Größen als Dispersion über den gewählten Frequenzbereich vor.

Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde das kommerzielle Programm FDTD Solutions (Lumerical Solutions Inc., Kanada) verwendet. In Abb. 2.4 ist ein typisches Setup mit einer *Total-field scattered-field*-Quelle (TFSF) dargestellt. Das einfallende elektromagnetische Feld ist eine ebene Welle, die sich senkrecht zur Einspeisungsfläche A_{ein} ausbreitet. In der Endebene A_{aus} wird diese wieder abgezogen. Befindet sich ein Streuobjekt im Bereich zwischen diese beiden Ebenen, so enthält dieser das gesamte Feld aus einfallendem und gestreuten Feld; hingegen enthält der äußere Bereich nur den gestreuten Anteil. Durch geeignete Positionierung in beiden Bereichen von Monitoren, die die durch sie fließende Leistung messen, können Extinktion und Streuung separat gemessen werden. Die äußerste Schicht einer Simulation besteht aus mehreren Schichten mit extrem geringer Reflektivität (PML, *Perfectly matched layer*). Diese begrenzen das Simulationsvolumen und simulieren das Abfallen der elektromagnetischen Wellen im Unendlichen.

Bei einer Berechnung ist an mehreren Stellen zu kontrollieren, ob das Ergebnis im Rahmen der Methode korrekt ist und keine rechnerischen Artefakte enthält. Dazu gehört auch, die reale Struktur möglichst genau zu modellieren. So war z. B. bei den Berechnungen der Golddreiecke darauf zu achten, die Spitzen mit einem Kurvenradius zu versehen, da es sonst zu unrealistischen Felderhöhungen an den Spitzen kommt (vgl. Abschnitt 1.1.4). Außerdem sind verschiedene weitere Parameter einer Simulation zu überprüfen. Der erste Schritt ist dabei die Prüfung der dielektrischen Funktionen aller verwendeten Materialien. Dieses besteht in der Regel aus einem Fit an tabellarische Messdaten aus einer Datenbank. Insbesondere ist auf hochfrequente Fehler in der Fitfunktion zu achten, da diese ausgeprägte Artefakte verursachen.

Der nächste Schritt ist die Überprüfung der Konvergenz einer Berechnung. Dies erfolgt durch die Variation bestimmter Parameter und dem Vergleich der Ergebnisse. Hat die Veränderung des überprüften Parameters keine Auswirkung mehr auf das Ergebnis, kann von der Konvergenz der Berechnung im Bezug auf diesen Parameter ausgegangen werden. Die wichtigsten Konvergenzparameter sind die Gitterzellengröße (MS, *mesh size*) sowie Lage und Beschaffenheit der Grenzen des Simulationsvolumens, d. h. Anzahl der PML und ihr Abstand zu plasmonischen Strukturen. Zu große MS können unrealistisch große Feldüberhöhungen sowie Artefakte im Streuspektrum verursachen. Bei den Begrenzungsflächen der Simulation ist darauf zu achten, dass sie nicht durch zu geringen Abstand zu einer plasmonischen Struktur etwas von dessen elektromagnetischem Nahfeld absorbiert wird. Andererseits sollte die Zahl der PML groß genug sein, um auch unter streifendem Einfall Lichtreflexionen zu vermeiden.

Berechnungen für Kapitel 3. Bei der Berechnung der elektromagnetischen Felder an zwei AuNP (Durchmesser 40 nm) im Abstand von 6 nm, deren Ergebnis in Abb. 3.4 dargestellt ist, wurden folgende Parameter verwendet: Als optische Konstanten wurden die Daten von Johnson und Christie [49] für Gold bzw. von Palik [163] für Glas verwendet. Das Simulationsvolumen betrug $1.7 \times 1.7 \times 1.7 \mu\text{m}^3$ und wurde von einem Stapel von 64 PML mit einer Reflektivität von 10^{-4} begrenzt. Aus einer TFSF-Quelle wurde linear polarisiertes Licht eingespeist. Die MS im Bereich der Partikel betrug 1 nm. In einem Bereich zwischen den Partikeln, der die Feldmonitore einschloss, wurde die MS zusätzlich auf 0.2 nm reduziert.

Berechnungen für Kapitel 4. Die Berechnungen beziehen sich auf eine *Bow-Tie*-Antenne mit zwei dreieckigen Nanoprismen aus Gold mit einer Kantenlänge von 90 nm und einer Dicke von 30 nm. Beide Golddreiecke verfügten über abgerundete Ecken mit einem Krümmungsradius von 9 nm, um die in den REM-Untersuchungen ermittelten realen Strukturformen nachzubilden. Das Simulationsvolumen betrug $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ und wurde mit einem Stapel von 12 PML mit einer Reflektivität von 10^{-4} abgeschlossen. Als optische Konstanten wurden die Daten von Johnson und Christie [49] für Gold bzw. von Palik [163] für Glas und Wasser verwendet. Aus einer TFSF-Quelle wurde linear polarisiertes Licht eingespeist. Bei einem Spitzenabstand von 10 nm konvergierten die Berechnungen bei einer MS von 0.2 nm im Bereich der Goldstrukturen, welche dann für alle Berechnungen verwendet wurde.

2.3. Berechnung des Raman-Verstärkungsfaktors

Die Berechnung (bzw. der Vergleich) der Verstärkungsfaktoren F_{sers}^{theo} aus den FDTD-Ergebnissen (gemäß Gl. 1.27) und F_{sers}^{exp} aus den Messwerten ist nicht so eindeutig, wie man intuitiv annehmen könnte. Dies liegt an den stark inhomogenen Feldverteilung um die plasmonischen Partikel, welche es schwer machen, die Zahl der an der *SERS*-Messung beteiligten Moleküle eindeutig zu bestimmen. Zur Illustration dieses Problems hilft folgendes Gedankenexperiment: Man stelle sich vor, es befinde sich (etwa durch geringe Konzentration) nur ein einzelnes Molekül im Bereich der Felderhöhungen einer plasmonischen Nanoantenne und weitere 10^4 Moleküle im gesamten, durch den Laserfokus begrenzten Messbereich. Eine Verstärkung der Raman-Streuung des einzelnen Moleküls um 10^4 würde, auf alle Moleküle im Messbereich normiert, einen mittleren Wert von Zwei ergeben. Dies ist nun aber offensichtlich nicht der einzige, charakteristische Verstärkungsfaktor dieser plasmonischen Struktur, da er von der Konzentration der Moleküle abhängt (bei noch weniger Molekülen im Messbereich wäre er höher). Könnte man beispielsweise gezielt nur ein einzelnes Molekül in den gesamten Messbereich und den plasmonischen Heißpunkt bringen (etwa durch spezifische Anbindung an ein DNA-Origami), so wäre das Messsignal halb so groß, aber der Verstärkungsfaktor betrüge 10^4 . Bei der Berechnung der SERS-Verstärkungsfaktoren in Kapi-

tel 3 und 4 wurde sich daher eines Mittelwegs bedient, bei dem nur diejenigen Bereiche berücksichtigt werden, die sich in Bereichen oberhalb einer bestimmten Felderhöhung befinden. Die Ausdehnung dieser Bereiche wurde wiederum mit den FDTD-Berechnungen ermittelt. Da die genaue Position und Anzahl der Moleküle im Messbereich nicht bekannt war, wurde der Verstärkungsfaktor als Mittelwert über den jeweiligen Bereich (F_{sers}^{theo}) und unter Berücksichtigung der Molekülkonzentration (F_{sers}^{exp}) berechnet. Diese Herangehensweise stellt also einen Kompromiss dar, der zwischen Ensemble- und Einzelmolekülmessung liegt und gleichzeitig einen anschaulichen Eindruck vom Verstärkungseffekt der jeweiligen plasmonischen Struktur vermitteln soll.

2.3.1. Berechnung des experimentellen Verstärkungsfaktor

Der Verstärkungsfaktor F_{sers}^{exp} wurde durch Vergleich der Signalstärke bei einer charakteristischen Raman-Linie der SERS-Messung mit der einer konventionellen Bulk-Messung an den gleichen Molekülen berechnet. Dazu werden die jeweiligen Intensitäten des gewählten Peaks $I_{R,\eta}$ auf die zugehörigen Parameter Messdauer t_η , Anregungsleistung nach dem Objektiv P_η und Anzahl der Moleküle N_η normiert ($\eta = \text{„sers“}$ bzw. „b“ für die SERS- bzw. die Bulk-Messung):

$$F_{sers}^{exp} = \frac{I_{r,sers} t_b P_b N_b}{I_{r,b} t_{sers} P_{sers} N_{sers}}. \quad (2.2)$$

Die Anzahl der Moleküle N muss, wie im vorangehenden Abschnitt erläutert, aus der Konzentration der Moleküle und der Größe (und ggf. der Anzahl) der plasmonischen Heißpunkte abgeschätzt werden.

2.4. Proben

2.4.1. Plasmonische Nanopartikel-Dimere mit DNA-Origami

Die Synthese der DNA-Origami-Strukturen sowie deren TEM-Untersuchung erfolgte durch Robert Schreiber und Eva-Maria Roller aus der Gruppe von Tim Liedl (Ludwig-Maximilians-Universität München). Die in Abschnitt 3 verwen-

dete Hybridstruktur bestand aus zwei 40 nm großen sphärischen Goldpartikeln, die an die gegenüberliegenden Seiten eines DNA-Origami-Blocks gebunden waren. Das DNA-Gerüst bestand aus einem Stützstrang mit einer Länge von 8064 Nukleotiden (nt), der von 200 kurzen Strängen mit einer Länge von je ≈ 40 nt in seine Form gebracht wurde. Im trockenen Zustand hatte der Block damit die Maße $58 \times 30 \times 6$ nm. Die Anbindung der Goldpartikel erfolgte über ihre Oberflächenfunktionalisierung mit 15 nt langen Einzelsträngen, deren eines Ende mit einer Thiolgruppe versehen war. Eine ausführliche Darstellung des verwendeten Designs finden sich in der Supporting Information von [164].

2.4.2. Goldnanodreiecke mit Kolloidlithografie

Kolloidlithografie (KL) ist eine *Bottom-Up*-Herstellungsmethode, bei der eine hexagonal-kristallin geordnete Schicht aus Polystyrol- oder Silikakolloiden als Bedampfungsmaske verwendet wird. Die resultierenden Nanostrukturen weisen eine charakteristische gitterförmige Anordnung auf, deren Symmetrieeigenschaften von der Kolloidmaske bestimmt werden. Eine wesentliche Stärke der Methode ist, dass mit ihr mehrere Substrate parallel bearbeitet und so in einem Durchgang viele Nanostrukturen auf einer größeren Fläche erzeugt werden können.

Die grundlegende Methode wurde von Fischer und Zingsheim [78] und von Hulteen und van Duyne [77] entwickelt und seitdem von zahlreichen Gruppen zur Herstellung von Feldern aus plasmonischen Nanopartikeln verwendet [165–168]. Dabei wird die Kolloidmaske verwendet, um beim Aufdampfen von geeigneten Materialien gitterförmige Anordnungen von Nanopartikeln zu erzeugen. Die grundlegendste Form ist die eines dreieckigen Prismas, oder „Dreiecks“, aus dem aufgedampften Material. Durch die Größe der Kolloide wird die Seitenlänge, mit der Menge des aufgedampften Materials die Dicke der resultierenden Dreiecke bestimmt. Im Falle von plasmonischen Partikeln bestimmen diese beiden Parameter zusammen mit dem Material die Energie der zugehörigen LOPR [73]. Für die Herstellung von Golddreiecke mit Dipolresonanzen im optischen Bereich benötigt man Polystyrol-Kolloide mit einem Durchmesser von unter 600 nm (s. Abschnitt 1.1.4). Eine Weiterentwicklung, welche die Kontrolle der Abstände zwischen den hergestellten plasmonischen Nanopartikeln erlaubt [138], fand Anwendung bei der Probenherstellung für Kapitel 4 und 5.

Obwohl das Grundprinzip der Herstellung einer Kolloidmonolage recht einfach ist, erfordert es viel Übung, um eine möglichst defektfreie Fläche zu erzeugen. Besonders bei kleinen Partikelgrößen $< 500\text{ nm}$ ist eine präzise Kalibrierung der Parameter und gegebenenfalls eine Anpassung der einzelnen Herstellungsschritte nötig, um die Anzahl an auftretenden Gitterdefekten zu minimieren. Wird die Technik bis zur Perfektion entwickelt, sind mit ihr beeindruckende Ergebnisse möglich [169].

In Kürze beschrieben wird bei der verwendeten Methode eine Monolage aus Polystyrol-Kolloiden auf einer Wasseroberfläche erzeugt. Diese wird dann auf ein Glassubstrat übertragen und in einem Plasmaofen geätzt. Beim anschließenden Bedampfen der Substrate mit Gold fungieren die Kolloide als Schattenmaske, durch deren Aussparungen Gold auf die Substratoberfläche gelangt und dort dreieckige Prismen formt. Nach dem Entfernen der Polystyrol-Kolloide bleiben die gitterförmig angeordneten Nanoprismen aus Gold auf dem Substrat zurück. Das genaue Vorgehen wird nun in vier Schritten beschrieben: Reinigung und Herstellung der Kolloidsuspension, Herstellung der Kolloidmaske und Beschichtung der Substrate, Plasmaätzen der Kolloidmaske, schließlich Aufdampfen und Entfernen der Maske.

Reinigung und Herstellung der Kolloidsuspension. Die Sauberkeit der Substrate und der verwendeten Glasbehälter ist von größter Wichtigkeit für den Erfolg der Methode. Um jegliche eventuelle Fettreste zu entfernen, wurden die Substrate 10 min im Ultraschallbad in 2 %-iger Hellmanexlösung gereinigt, dann mit ausgiebig gespült und nochmals 10 min im Ultraschallbad in Wasser gereinigt. Die Substrate blieben anschließend bis zur Verwendung unter Wasser. Die verwendeten Petrischalen wurden ebenfalls mit 2 %-iger Hellmanexlösung gereinigt, ausgiebig gespült und anschließend mit Wasser befüllt.

600 μL Stammsuspension der Polystyrol-Kolloide (Gewichtsanteil 5 %) wurden 16 min bei $14\,000\text{ min}^{-1}$ zentrifugiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die Kolloide in 180 μL Ethanol mit 3.75 μL einer 2 %-igen Hexylaminlösung in Ethanol resuspendiert. Das Hexylamin verhindert durch elektrostatische Stabilisation das Zusammenkleben der Partikel. Die so hergestellte Suspension wurde in einem mit Parafilm verschlossenen Eppendorf-Tube 40 min in ein Ultraschallbad mit Eiswasser gestellt, um eine Separation der Kolloide zu erzielen.

Herstellung der Kolloidmaske und Beschichtung der Substrate. Die Substrate wurden in eine mit Milli-Q-Wasser gefüllte Petrischale mit einem Durchmesser von 12 cm gelegt. Dann wurde die im letzten Schritt hergestellte Kolloidsuspension mit einer Spritzenpumpe sehr vorsichtig auf die Wasseroberfläche aufgebracht. Die Spritze war dabei so positioniert, dass der Kanülenausgang direkt an der Wasseroberfläche lag, und die Kanüle war so gebogen, dass die Schräge der Spitze parallel zur Wasseroberfläche verlief. Auf der Wasseroberfläche bildete sich ein schimmernder Film aus Kolloiden. Als diese 90 % der Wasseroberfläche bedeckte, wurde das Auftragen gestoppt. Mit Hilfe von 500-fach verdünntem Triton X-100, welches vorsichtig am Rand der Petrischale mit einer Nadel hinzugefügt wurde, wurde die Kolloidmonolage lateral zusammengedrückt und in der Mitte der Schale positioniert. Anschließend wurde das Wasser über 60 min abgezogen, bis sich die Kolloidmonolage auf den Substraten absetzte. Die Petrischale wurde abgedeckt und 24 h unter Raumbedingungen trocknen gelassen.

Plasmaätzen der Kolloidmaske. Die Substrate wurden auf einem planen Stahlblech in einen Plasmaofen Femto (Diener Electronic), der mit einer Elektrode für reaktive Ionen ausgestattet war, gelegt. Die Sauerstoffzufuhr wurde auf 8 L h^{-1} eingestellt und die Ätzzeiten betrugen zwischen 20 s und 50 s.

Aufdampfen und Entfernen der Maske. Im letzten Schritt wurden 30 nm Gold bei einer Rate von 0.1 nm s^{-1} unter einem Druck von $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ in einer thermischen Aufdampfanlage Edwards Auto 306 Turbo von Edwards (Deutschland) auf die Substrate aufgetragen. Danach wurde die Kolloidmaske mithilfe eines Tesafilms abgezogen.

Materialien. Jegliches verwendete Wasser wurde mit einem Milli-Q-System (EMD Millipore, USA) gereinigt. Die Substrate aus Borosilikatglas, üblicherweise mit einer Größe von $22 \times 22 \text{ mm}^2$ und eine Stärke von 0.18 mm, waren von Menzel (Deutschland). Polystyrol-Kolloide wurden von Microparticles GmbH (Deutschland) bezogen. Ethanol, Triton X-100 und 2 % Hexylamin waren von Sigma-Aldrich (Deutschland). 1 ml Omnifix Spritzen und 27 G Spritzennadeln wurden von B. Braun Melsungen AG (Deutschland) gekauft.

2.4.3. Substratgebundene zweilagige Lipidmembranen

Oberflächengebundene zweilagige Lipidmembranen (SLB, *supported lipid bilayer*, s. auch Abschnitt 1.4) wurden durch die Fusion kleiner unilamellarer Vesikel (SUVs, *Small unilamellar vesicle*) auf der Oberfläche eines Glassubstrats erzeugt (*Smack-and-Smear*-Methode). Die Synthese der SUVs erfolgte nach einem Protokoll aus [170]. Dabei wurden die gewünschten Lipide zunächst in 2 mL Chloroform in einem mit Chloroform gereinigten, mit Alufolie eingeschlagenen Rundkolben (Glas, Volumen 25 ml) gemischt; die entstandene Lösung wurde mit einem Rotovap 15 min bei 40 °C und anschließend 30 min unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Nun wurde 1 mL Wasser in den Rundkolben gegeben und durch kräftiges Schwenken und Schütteln die Resuspension der Lipide sichergestellt. Zur Zerkleinerung der entstandenen Vesikel wurde eine Ultraschalltauchsonde (*Sonicator*) verwendet. Zur Reinigung wurde die Spitze mit Isopropanol (IPA) gespült, ein IPA/Wasser-Gemisch im Becherglas 1 min beschallt, die Spitze wieder mit reichlich Wasser gespült, reines Wasser im Becherglas 1 min beschallt und schließlich die Spitze noch einmal mit Wasser abgespült. Die Vesikellösung wurde in ein 1 ml Eppendorf-Tube gegeben und in einem Wasser/Eisbad während der Beschallung gekühlt. Die Beschallung erfolgte in zwei Einheiten zu je 30 s mit einer Zwischenpause von 10 s. Das Ergebnis war eine klare Lösung von SUVs mit einer Größe um 100 nm.

Materialien. DOPC (1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholine) und Lissamin Rhodamin B (L-RhB, „18:1 Liss Rhod PE“, 1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-Phosphoethanolamin-N-(Lissamin Rhodamin B Sulfonyl)) wurde von Avanti Polar Lipids (USA) gekauft. Ethanol und Chloroform kamen von Sigma-Aldrich (Deutschland). Wasser wurde mit einem Milli-Q-System (EMD Millipore, USA) gereinigt.

2.4.4. Mit aufwärtskonvertierenden Nanokristallen dekorierte Gold-Nanontennen-Felder

Aufwärtskonvertierende Nanopartikel wurden von Emory Chan im Rahmen einer Kooperation mit James Schucks am Lawrence Berkeley National Lab zur Verfügung gestellt. Die Herstellung Substrate mit gitterförmigen Anordnungen von Gold-Nanodreiecken erfolgte unter Verwendung des unter 2.4.2 beschriebenen

nen Protokolls, wobei die Diecksabstände und -größen mit der in Abschnitt 4.2 genannten Methode modifiziert wurden. Anschließend wurden die in Hexan suspendierten aufwärtskonvertierenden Nanokristalle durch Rotationsbeschichtung auf die plasmonischen Antennen aufgetragen. Dazu wurde ein Tropfen der Lösung ($\approx 20 \mu\text{L}$) bei 200 min^{-1} auf dem $22 \times 22 \text{ mm}^2$ großen Substrat mit den Golddreiecken eine Sekunde lang verteilt und anschließend fünf Sekunden lang bei 2000 min^{-1} getrocknet.

Materialien. Die aufwärtskonvertierenden Nanopartikel mit einem Durchmesser von 14 nm bestanden aus $\beta\text{-NaYF}_4$, das mit 2 % Erbium und 20 % Ytterbium dotiert war. Hexan kam von Sigma-Aldrich (USA). Wasser wurde mit einem Milli-Q-System (EMD Millipore, USA) gereinigt.

3. DNA-Origami-Nanoantennen für oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie

Die jüngsten Entwicklungen im Bereich der Herstellungsmethoden, die auf Hybridisierung und Faltung langer DNA-Stränge basieren, eröffnen neue Möglichkeiten für die Synthese von dreidimensionalen Nanostrukturen [111–113]. Über funktionale Gruppen können metallische Nanopartikel an ein DNA-Gerüst angebunden und so nanometergenau positioniert werden [115–118, 120, 171]. Dies ermöglicht die Herstellung verschiedener plasmonischer Hybridstrukturen, von einfachen AuNP-Dimeren bis hin zu Anordnungen mit optischer Chiralität [121, 123]. Dabei ist die Realisierung sehr geringer Abstände der AuNP möglich, was zur Entstehung plasmonischer Heißpunkte in ihrem Zwischenraum führt. Ein DNA-Origami-Gerüst kann zudem dazu verwendet werden, bestimmte Moleküle in diesen plasmonischen Heißpunkten zu positionieren. Dies wurde in kürzlich erschienenen Publikationen für die Fluoreszenzverstärkung im Heißpunkt angebundener Moleküle genutzt [126, 172]. In diesem Kapitel geht es um den nächsten Schritt, der Nutzung von DNA-Origami-verbundenen AuNP zur Oberflächenverstärkung der Ramanstreuung.

3.1. Plasmonische Dimerantennen mit DNA-Origami

In Abschnitt 1.1.3 wurde gezeigt, dass das elektromagnetische Feld im Bereich zwischen zwei plasmonisch gekoppelten Nanopartikeln bei resonanter Anregung extrem verstärkt wird. Die Felderhöhungen in diesem plasmonischen Heißpunkt lassen sich dann zur Verstärkung von Fluoreszenz oder Raman-Streuung nutzen. Der Abstand zwischen den plasmonischen Nanopartikeln, typischerweise im Bereich einiger Nanometer, muss über den Zeitraum der gesamten Messung stabil bleiben und Oxidation, thermischem Stress oder Streukräften widerstehen. Für eine gute Vergleichbarkeit verschiedener Messungen ist zudem eine möglichst große Homogenität der Probe bezüglich der Partikelabstände wünschenswert.

Eine wichtige Voraussetzung für SERS ist die Positionierung der zu detektierenden Moleküle im plasmonischen Heißpunkt zwischen den Nanopartikeln. Im Folgenden wird eine Strategie gezeigt, mit der sich diese experimentelle Herausforderung durch die Verwendung von mit DNA-Origami verbundenen AuNP-Dimeren bewältigen lässt (s. Abschnitt 1.3). Dabei wird die DNA-Struktur zur Positionierung von Molekülen im Bereich zwischen den AuNP genutzt.

3.1.1. Struktureigenschaften

Bei dem untersuchten System handelte es sich um eine Hybridstruktur aus zwei 40 nm großen Gold-Nanopartikeln (AuNP), die an den großen Seiten eines dünnen DNA-Origami-Blocks verankert waren (Abb. 3.1)¹. Die AuNP waren mit thiolisierten DNA-Einzelsträngen funktionalisiert, über die sie im Zentrum der beiden großen Seiten des DNA-Gerüsts über komplementäre Stränge angebunden waren. Das DNA-Gerüst selbst bestand aus drei aufeinandergestapelten DNA-Schichten und hatte in Lösung eine Seitenlänge von $58 \times 30 \text{ nm}^2$ (s. Abschnitt 2.4.1). Der Abstand zwischen den beiden AuNP wurde von der Dicke des Origami und ihrer Oberflächenfunktionalisierung bestimmt. Das DNA-Gerüst füllte den Zwischen-

¹Die Synthese der DNA-Origami-Strukturen sowie deren TEM-Untersuchung erfolgte durch Robert Schreiber und Eva-Maria Roller aus der Gruppe von Tim Liedl (Ludwig-Maximilians-Universität München).

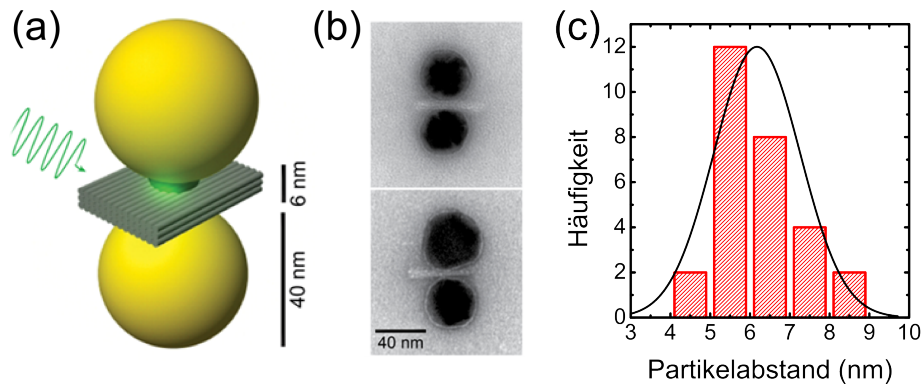


Abbildung 3.1. | Mit DNA-Origami hergestellte AuNP-Dimere. (a) Schema des AuNP-Dimers, das durch ein DNA-Origami-Gerüst zusammengehalten wird. Bei resonanter optischer Anregung entstehen große Feldverstärkungen in der Lücke zwischen den beiden Nanopartikeln, die sich für SERS nutzen lassen. (b) TEM-Aufnahmen zweier Dimere. Die feine Korona um die Nanopartikel (besonders im unteren Bild) stammt von DNA-Molekülen, die zur Oberflächenfunktionalisierung der AuNP dienten. (c) Statistische Verteilung des AuNP-Abstandes aus 28 TEM-Messungen. Der Mittelwert beträgt 6.1(10) nm. Nach [164].

raum der AuNP aus und bot dort die Möglichkeit, Moleküle gezielt im Bereich des plasmonischen Heißpunkts zu positionieren.

Bei der Synthese der Hybridstrukturen konnte eine sehr hohe Ausbeute von bis zu 72% an Dimeren erzielt werden, die durch Gel-Elektrophorese weitestgehend von Monomeren und größeren Clustern isoliert wurden. Abb. 3.1 b zeigt hochauflösende TEM-Aufnahmen der fertigen Strukturen. Der mittlere Abstand zwischen den AuNP betrug im getrockneten Zustand 6.1(10) nm (s. Abb. 3.1) und war damit etwas kleiner als die Dicke des DNA-Origami-Blocks in wässriger Lösung von 8 nm [173].

3.1.2. Optische Charakterisierung der Hybridstrukturen

Um die plasmonischen Eigenschaften der einzelnen Hybridstrukturen zu untersuchen, wurden diese in ausreichender räumlicher Separation auf ein Glassubstrat aufgetragen. Dazu wurden 50 μ L der Partikel in Pufferlösung auf ein gereinigtes Deckglas aufgebracht und dort 10 min ruhen gelassen, damit sich die Partikel auf der Glasoberfläche des Substrats absetzen konnten. Anschließend wurde die Probe durch Rotation auf einem Spin-Coater getrocknet. Abb. 3.2 a zeigt eine

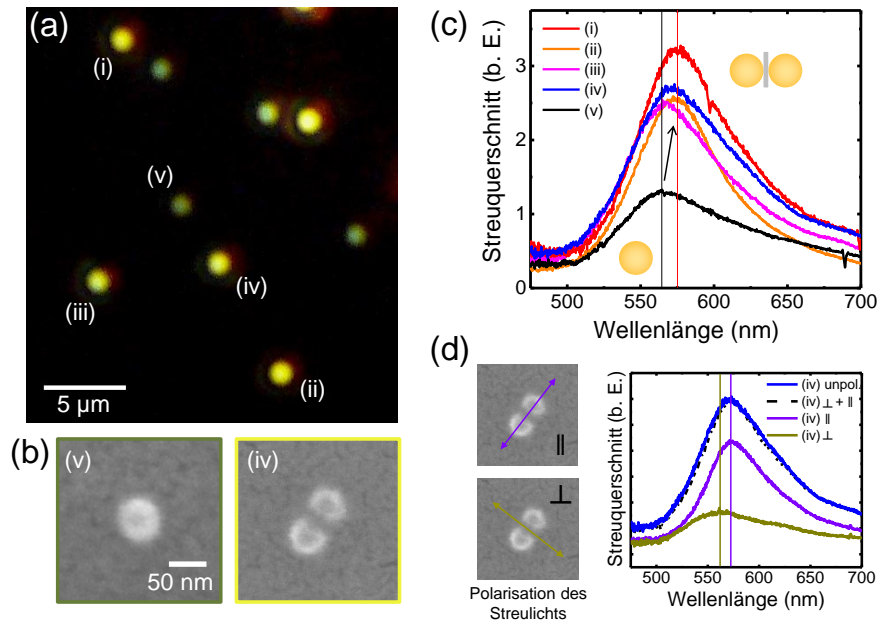


Abbildung 3.2. | Untersuchung der optischen Eigenschaften einzelner Nanoantennen auf einem Glassubstrat. (a) Dunkelfeldaufnahme (in Echtfarben) von einzelnen Dimeren (i)-(iv) und einem Monomer (v). (b) REM-Aufnahmen halfen bei der Unterscheidung zwischen Di- und Monomeren nach Abschluss der optischen Messungen. (c) Unpolarisierte Streuspektren der Dimere und des Monomers. Die Resonanzmaxima der Dimere liegen im Mittel bei 575.4 nm, das des Monomers bei 565.5 nm. (d) Vergleich zwischen polarisierten und unpolarisierten Streuspektren eines Goldpartikeldimers (iv). Das Streumaximum bei horizontaler bzw. vertikaler Polarisation (bzgl. der langen Dimerachse) lag bei 572.9 nm bzw. 562.2 nm. Nach [164].

Dunkelfeld-Aufnahme der Probenoberfläche in Echtfarben, auf der die zufällig verteilten Nanoantennen zu sehen sind. Zwischen den verschiedenen Partikeln sind zum Teil deutliche Farb- und Helligkeitsunterschiede zu sehen. Hochaufgelöste REM-Aufnahmen von diesen Positionen, die im Anschluss an die optische Charakterisierung gemacht wurden, stellten sicher, dass es sich dabei um einzelne Partikel handelt (Abb. 3.2 b) und ermöglichten die Unterscheidung der AuNP-Dimere (Abb. 3.2, Position (i-iv)) von Monomeren (Position (v)).

Abb. 3.2 c zeigt die unpolarisierten Streulichtspektren der in Bildteil a gezeigten Hybridstrukturen. Die Plasmonenresonanz der Dimerantennen ist im Vergleich zum Monomer um mittlere 12(3) nm rotverschoben. Die Rotverschiebung zeigt die Verringerung der Plasmonenenergie in Folge der plasmonischen Kopplung zwischen den beiden AuNP der Dimere (s. Abschnitt 1.1.3). Hierbei spiegelt sich

die Homogenität der Antennen in der relativ schmalen Verteilung der Resonanz-peaks wider, deren Position vom Abstand zwischen den beiden AuNP abhängt. Der Effekt der plasmonischen Kopplung zeigt sich auch am Beispiel einer polarisationsabhängigen Streulichtmessung 3.2 d: Bei einer Lichtpolarisation parallel zur langen Dimerachse ist die plasmonische Wechselwirkung zwischen den AuNP attraktiv, wodurch die Energie der zugehörigen „longitudinalen“ LOPR abgesenkt wird. Die zugehörige Resonanz ist daher im Vergleich zur senkrechten Polarisationsausrichtung um 10 nm rotverschoben. Werden beide Spektren addiert, ergibt sich wieder die unpolarisierte Antwort.

3.2. Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an SYBR Gold

Als nächstes wurden die Hybridstrukturen hinsichtlich ihres Potentials für oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie untersucht. Als Raman-Marker diente hierbei der Farbstoff SYBR Gold, welcher sich in den Doppelhelices des DNA-Gerüsts einbindet. Ein Teil der SYBR Gold-Moleküle befand sich damit genau im Bereich des plasmonischen Heißpunkts zwischen den beiden AuNP, der bei resonanter Anregung des Dimers erzeugt wird. Bei der Inkubation des Farbstoffs in die DNA-Origami-Antennen wurde die Farbstoffkonzentration so gewählt, dass das Verhältnis von Farbstoffmolekülen zu Basenpaaren im Origami 1 : 20 betrug. In einem Origami-Block befinden sich damit etwa 400 SYBR Gold-Moleküle.

Die Raman-Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 568 nm durchgeführt, welche sehr nahe an der longitudinalen LOPR der Dimere liegt (vgl. Abb. 3.2 c). Dies ist für die SERS-Messung wichtig, da bei resonanter Anregung die maximale elektrische Feldverstärkung erzielt wird (s. Abschnitt 1.2.2.2). In Abb. 3.3 b sind die SERS-Spektren dargestellt, die an den in Abb. 3.2 a gezeigten Hybridstrukturen gemessen wurden. Um ein Ausbleichen der SYBR Gold-Moleküle und die damit einhergehende chemische Veränderung möglichst zu vermeiden, fanden die Messungen bei einer Laserleistung von 23.5 μW bzw. einer Leistungsdichte von 2.4 kW cm^{-2} auf der Probe statt. Bei dieser Anregungsleistung nahm die Intensität der SERS-Peaks von SYBR Gold pro Messung à 100 s um etwa 15 % ab. Von den Messdaten wurde der spektral sehr breite SERS-Hin-

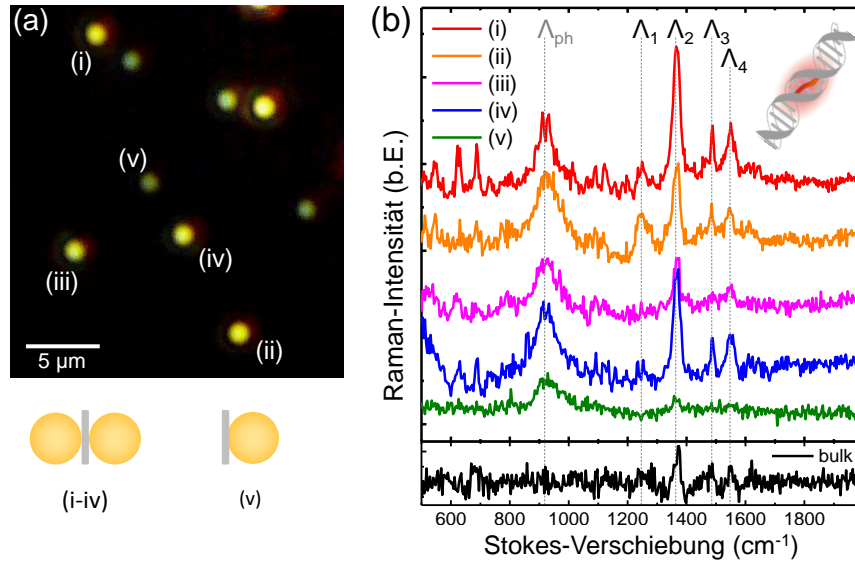


Abbildung 3.3. | SERS-Messungen an einzelnen Origami-Dimerantennen. (a) Aufnahme einzelner Dimerantennen auf einem Glassubstrat im Dunkelfeldmikroskop. (b) Unpolarisierte Raman-Spektren an den Nanoantennen ((i-iv): Dimere, (v): Monomer) von in das DNA-Origami interkalierten Farbstoffmolekülen (SYBR Gold), sowie von einer hochkonzentrierten Lösung des gleichen Farbstoffs (schwarze Kurve). Die Peaks liegen bei: $\Lambda_{ph} = 920 \text{ cm}^{-1}$, $\Lambda_1 = 1250 \text{ cm}^{-1}$, $\Lambda_2 = 1365 \text{ cm}^{-1}$, $\Lambda_3 = 1490 \text{ cm}^{-1}$, $\Lambda_4 = 1550 \text{ cm}^{-1}$. Nach [164].

tergrund abgezogen, wodurch nur die Stokes-verschobenen Ramansignale übrig blieben (s. Abschnitt 2.1.2). Um eine Zuordnung der beobachteten Peaks zu ermöglichen, wurden die SERS-Daten mit einer konventionellen Raman-Messung an einer stark konzentrierten SYBR Gold Lösung ($10^4 \times$) verglichen. Die SERS-Peaks bei $\Lambda_1 - \Lambda_4$ stimmten in Position und relativer Amplitude mit den Peaks aus der Bulk-Messung überein und ließen sich damit klar dem Farbstoff zuordnen. Bei der Messung an dem Monomer (v) war nur der Peak bei Λ_2 mit deutlich geringerer Intensität zu beobachten, was keine klare Zuordnung ermöglichte. Der in allen SERS-Messungen vertretene, relativ breite Peak bei $\Lambda_5 = 920 \text{ cm}^{-1}$ tauchte in der Bulk-Messung nicht auf, variierte zudem nur schwach zwischen den Messungen an verschiedenen Dimeren und war auch an Positionen zu messen, an denen sich keine AuNP befanden. Der Vergleich mit Literaturdaten bestätigte die sich daraus ergebende Vermutung, dass dieses Signal von Phosphat-Resten aus der Pufferlösung stammt [174].

Der SERS-Verstärkungsfaktor F_{sers}^{exp} wurde durch Vergleich zwischen den SERS-Messungen und der Bulk-Messung ermittelt. In seine Berechnung gehen die Peak-Intensitäten einer Ramanlinie, die Anzahl der der zum Messsignal beitragenden Moleküle, die Laserleistung und die Aufnahmedauer ein (s. Abschnitt 2.3.1). Die Aufnahmedauer betrug bei allen Messungen 100 s und die Laserleistung nach dem Objektiv 23.5 μW bei der SERS-Messung bzw. 198 μW bei der Bulk-Messung. Die Anzahl der SYBR Gold-Moleküle im Laserfokus konnte im Fall der Bulk-Messung aus der Konzentration der Lösung (10 mg mL^{-1} [175]) und dem Volumen des Laserspots berechnet werden und betrug 9×10^7 . Bei der SERS-Messung ergab sich die Anzahl der SYBR Gold-Moleküle im plasmonischen Heißpunkt aus dessen Größe sowie ihrer Verteilungsdichte. Die Größe des plasmonischen Heißpunkts wiederum wurde aus FDTD-Berechnungen der elektrischen Feldverteilung zwischen den AuNP ermittelt (Abb. 3.4, s. auch Abschnitt 2.3). Da die SERS mit der vierten Potenz des Feldverstärkungsfaktors skaliert, ist das Ergebnis der Berechnung als $|\mathbf{E}(\omega_{ex})|^2 |\mathbf{E}(\omega_{em})|^2 / (|\mathbf{E}_0(\omega_{ex})|^2 |\mathbf{E}_0(\omega_{em})|^2)$ dargestellt, wobei ω_{ex} die Anregungswellenlänge, ω_{em} die Stokes-verschobene Wellenlänge des Signals und $|\mathbf{E}_0|$ der Betrag des einfallenden Feldes in Abwesenheit der AuNP ist (Abb. 3.4). Der näherungsweise zylinderförmige plasmonische Heißpunkt (mit einer berech-

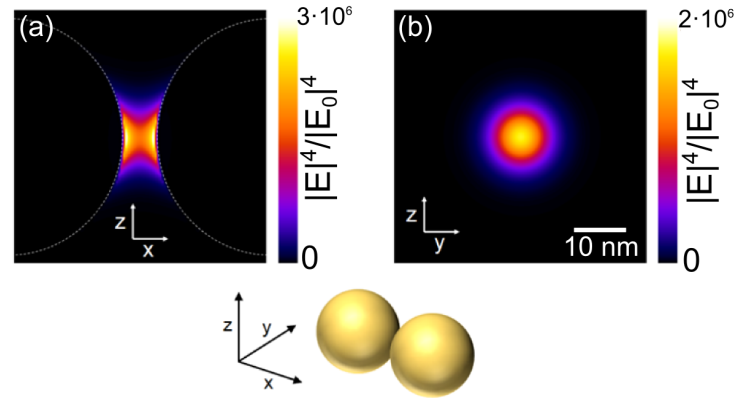


Abbildung 3.4. | FDTD-Berechnungen von der SERS-Verstärkung im Bereich zwischen zwei sphärischen AuNP (Durchmesser 40 nm, Abstand 6 nm) bei einer Anregungswellenlänge 570 nm (Polarisation entlang der langen Dimerachse/ x-Richtung). Die Verstärkung konzentriert sich auf einen $12 \times 6 \text{ nm}^2$ großen Bereich zwischen den beiden Partikeln. (a) Seitenansicht des Zwischenraums, zentriert auf den Symmetriemittelpunkt der Dimerstruktur. (b) Fläche senkrecht zur langen Dimerachse, ebenfalls auf den Mittelpunkt zentriert.

neten SERS-Verstärkung oberhalb eines Viertels des Maximalwerts) hatte einen Durchmesser von 12 nm und erstreckte sich über die 6 nm große Lücke zwischen den beiden AuNP. In diesem Bereich befanden sich durchschnittlich 25 SYBR Gold-Moleküle, welche zu dem gemessenen Raman-Signal beitragen. Mit diesen Werten ergab sich gemäß Gl. 2.2 ein $F_{sers}^{exp} = 3.1 \times 10^5$ für den Raman-Peak bei 1365 cm^{-1} .

Aus der FDTD-Berechnung ließ sich auch ein theoretischer Wert für den Verstärkungsfaktor berechnen (s. Abschnitt 1.2.2.2). Über den plasmonischen Heißpunkts (Durchmesser 12 nm) gemittelt ergab sich aus Abb. 3.4 b ein Wert von $F_{sers}^{theo} = 1.4 \times 10^5$. Der etwas größere Wert des experimentellen Verstärkungsfaktors lässt sich einerseits durch einen möglichen Beitrag der chemischen Verstärkung als auch durch den Signalbeitrag der Moleküle außerhalb des plasmonischen Heißpunkts, der bei der Berechnung von F_{sers}^{exp} nicht berücksichtigt wurde, erklären.

Um mögliche Auswirkungen geringer Schwankungen des AuNP-Abstands abzuschätzen, wurden die plasmonischen Heißpunkte in Dimeren mit einem Partikelabstand von 5 nm und 7 nm berechnet. Zwischen beiden Fällen veränderte sich F_{sers}^{theo} um Faktor Zwei. Diese Varianz war auch bei den experimentellen Daten zu beobachten (Abb. 3.3 b) und stimmte damit mit den Erwartungen, die sich aus den TEM-Messungen des AuNP-Abstands ergaben, überein.

Um zu überprüfen, ob auch das DNA-Gerüst selbst mit SERS detektiert werden kann, wurde eine Raman-Messung an Hybridstrukturen ohne SYBR Gold durchgeführt. Mit den gleichen Parametern wie in der vorherigen Messung war kein klares Signal zu beobachten. Erst bei einer vierfach größeren Laserleistung (bzw. einer Leistungsdichte von 9 kW cm^{-2}) ließ sich ein deutliches Raman-Spektrum erkennen (Abb. 3.5). Bei dieser Messung waren größere Peaks bei $\tilde{\Lambda}_1 = 998 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\Lambda}_2 = 1087 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\Lambda}_3 = 1587 \text{ cm}^{-1}$, sowie schwächere Signale bei $\tilde{\Lambda}_4 = 759 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\Lambda}_5 = 1028 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\Lambda}_6 = 1129 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Betrachtet man diese Positionen in den SERS-Messungen genauer, so lässt sich nicht ausschließen, dass die DNA-Peaks in den SERS-Spektren mit einer im Vergleich zu SYBR Gold deutlich niedrigeren Intensität vertreten sind.

Die beobachteten Peaks konnten den Thymin-Nukleotiden der DNA-Einzelstränge an den AuNP ($\tilde{\Lambda}_1$, $\tilde{\Lambda}_4$, $\tilde{\Lambda}_5$) [176], der konjugierten Adenin-Bindungssequenz am Origami-Block ($\tilde{\Lambda}_3$) [177] und dem Phosphodioxy-Band des DNA-

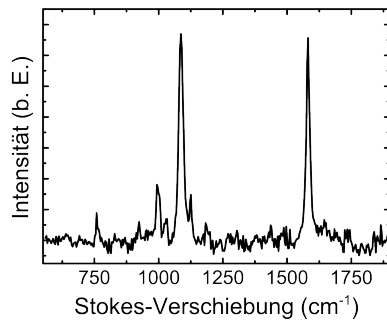


Abbildung 3.5 | SERS-Spektrum an einer DNA-Origami-Dimerantenne ohne Farbstoffmoleküle.

Blocks ($\tilde{\Lambda}_2$) [176, 177] zugeordnet werden. Es ist nicht überraschend, dass das Thymin-Signal das Raman-Spektrum dominierte, da Thymin-Moleküle zur Funktionalisierung der AuNP verwendet wurden. Sie bedecken daher die gesamte Oberfläche der AuNP, wo die Felderhöhung und damit die Raman-Verstärkung am größten ist. Man kann also auch ein Raman-Signal der DNA-Moleküle messen, was aber auf Grund des im Vergleich zu den fluoreszenten SYBR Gold-Molekülen wesentlich geringeren Raman-Streuquerschnitts eine deutlich höhere Laserleistung erfordert [28, 178–180]. Dies ist im Hinblick auf die thermische Stabilität des DNA-Origamis bei Laserintensitäten im Mikrowatt-Bereich zwar kein Problem [13, 181], kann sich aber bei Messungen an empfindlicheren Molekülen negativ auswirken. So war bei den Messungen in Abb. 3.4 schon bei der niedrigen Laserleistungsdichte von 2.4 kW cm^{-2} eine Abnahme der SERS-Peak-Intensitäten um ca. 15 % pro Messung zu beobachten. Da bei REM-Untersuchungen auch nach mehrfachen Raman-Messungen am selben Dimer keine Hinweise auf eine strukturelle Veränderung des DNA-Gerüsts zu finden war, ist die Signalabnahme bei sukzessiven Messungen der Beschädigung der SYBR Gold-Moleküle durch die hohen Intensitäten im plasmonischen Heißpunkt zuzuweisen.

Der Verwendung von DNA-Origami-Nanoantennen für SERS wurde zur Zeit der Veröffentlichung dieser Ergebnisse [164] ein großes Interesse zuteil. Parallel wurde von SERS-Messungen an ähnlichen Systemen berichtet [182, 183]. Die in diesen Publikationen untersuchten Strukturen unterschieden sich vor allem in der Position der DNA-Struktur, welches den Bereich zwischen den Partikeln nicht oder nur teilweise ausfüllte. Dadurch wurden zwar teilweise noch geringere Partikelabstände erzielt, allerdings auf die Positionierung der „externen“ detektierten Moleküle mit Hilfe des DNA-Gerüsts verzichtet.

3.2.1. Polarisationsabhängigkeit des SERS-Signals

Wie sich schon in der Untersuchung der optischen Eigenschaften der AuNP-Dimere zeigte, ist die Anregung ihrer LOPR polarisationsabhängig. Dies betrifft auch die elektrische Felderhöhung zwischen den AuNP und damit die erzielte SERS-Verstärkung. Zur Untersuchung dieser Polarisationseffekte wurde die Polarisationsrichtung des Lasers im Vergleich zur (aus den Streulichtmessungen bekannten) Ausrichtung der Dimere variiert und bei jeder Messung die Intensität der Stokes-verschobenen Ramanlinie bei $\lambda_2 = 1365 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet.

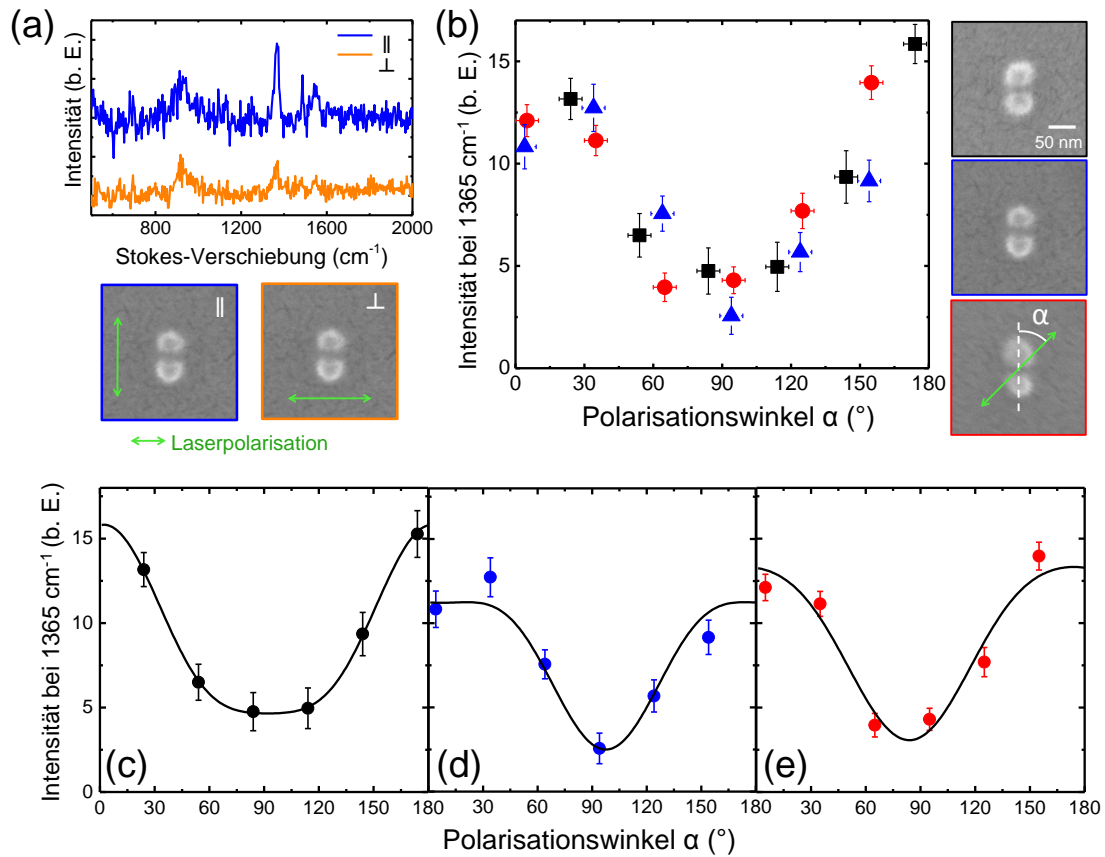


Abbildung 3.6. | Polarisationsabhängigkeit des SERS-Signals. (a) SERS-Spektren bei paralleler und senkrechter Polarisation des Lasers im Bezug auf die lange Dimerachse. (b) Intensität des SERS-Peaks bei 1365 cm^{-1} für verschiedene Polarisationen der Dimer-Antennen, die in den REM-Bildern rechts zu sehen sind. (c)-(e) Die Messdaten der Antennen mit Fits gemäß des E^4 -Modells. Die Integrationszeit betrug bei allen Raman-Messungen 100 s. Nach [164].

Ein Beispiel der dabei beobachteten Extremfälle ist in Abb. 3.6 a dargestellt: Bei paralleler Ausrichtung von Laserpolarisation und langer Dimerachse ($\alpha = 0^\circ$) war das Signal maximal, bei senkrechter Ausrichtung ($\alpha = 90^\circ$) wurde das Minimum erreicht. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung, dass die elektrische Felderhöhung und mit ihr die Ramanverstärkung zwischen den AuNP bei paralleler Ausrichtung zur Anregungspolarisation maximal wird [184].

Bei einer Veränderung des Winkels α zwischen langer Dimerachse und Polarisationsrichtung des Lasers in kleineren Schritten zeigt sich ein komplexeres Bild (Abb. 3.6 b). Zwar variierte der Maximalwert bei $\alpha = 0^\circ$ nur leicht zwischen den verschiedenen Dimeren, allerdings unterschied sich der polarisationsabhängige Verlauf der Werte beträchtlich.

Vergleichbare Ergebnisse, die an einem anders aufgebauten Dimersystem gemessen wurden, werden in [184] als Effekt unterschiedlich starker Felderhöhung in Abhängigkeit von der Anregungspolarisation interpretiert. Um die unterschiedlichen Verläufe an den verschiedenen Dimeren zu erklären, ist im Rahmen des E^4 -Modells auch die Ausrichtung des Dipolmoments der beteiligten Raman-Übergänge zu berücksichtigen [185]. Demnach lässt sich die Abhängigkeit der SERS-Intensität bei plasmonischen Antennen mit klarer Vorzugsrichtung von der Polarisationsrichtung α durch

$$I_{sers} \propto I^{\parallel} \cos^4(\alpha) + I^{\perp} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) \quad (3.1)$$

ausdrücken. Die Amplituden I^{\perp} und I^{\parallel} hängen von der Orientierung des Dipolmoments des entsprechenden Raman-Übergangs zur Vorzugsrichtung (in diesem Fall zur langen Dimerachse) ab und können als Fitparameter berechnet werden. Der Fit an die Messdaten (s. Abb. 3.6 c-e) erfolgte mit dem Ansatz

$$I_{sers} = I^{\parallel} \cos^4(\alpha + \alpha_0) + I^{\perp} \cos^2(\alpha + \alpha_0) \sin^2(\alpha + \alpha_0) + C, \quad (3.2)$$

wobei der Fitparameter $0^\circ \leq \alpha_0 \leq 5^\circ$ die durch die Schrittweite von α verursachte Messungenauigkeit abfängt, und C der Signalbeitrag der Moleküle ist, die sich nicht im plasmonischen Hotspot befinden. Aus dem Ergebnis für I^{\perp} und I^{\parallel} lassen sich im Rahmen dieses Interpretationsmodells Informationen über die Orientierung der Raman-aktiven Moleküle zwischen den beiden AuNP gewin-

nen. Demnach war in Abb. 3.6 c die Mehrzahl entlang der langen Dimerachse ausgerichtet ($I^{\parallel}/I^{\perp} = 8.6$), wohingegen bei d und e die Orientierungen eher voneinander abweichen ($I^{\parallel}/I^{\perp} = 0.47$ bzw. 0.64).

Ist $I^{\perp} = 0$ und I^{\parallel} am größten, so ist das Dipolmoment des Raman-Übergangs genau parallel mit der langen Dimerachse ausgerichtet. In der Folge werden bei $\alpha = 0$ gleichzeitig die elektromagnetische Felderhöhung und der Raman-Streuquerschnitt der Moleküle maximal, wodurch sich das größtmögliche SERS-Signal erzielen lässt. Der andere Extremfall ($I^{\parallel} = 0$ und I^{\perp} maximal) tritt ein, wenn das Dipolmoment des Raman-Übergangs senkrecht zu der Dimerachse steht. Zwar wird bei zur Antenne paralleler Laserpolarisation immer noch die höchste Felderhöhung erzeugt, das SERS-Signal ist aber insgesamt kleiner. Tatsächlich ist das Signalmaximum bei $\alpha = 0^{\circ}$ im Fall von Abb. 3.6 c, bei dem das Verhältnis I^{\parallel}/I^{\perp} am höchsten war, größer als in den anderen beiden Fällen d und e. Um auf Grund dieser Ergebnisse eine Aussage über die reale Orientierung der SYBR-Gold machen zu können, wäre eine Analyse ihrer chemischen Struktur notwendig. Diese ist aber leider Firmengeheimnis und nicht öffentlich zugänglich.

3.3. Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit DNA-Origami hergestellte, plasmonisch gekoppelte AuNP-Dimere zeigten sich als geeignetes System zur Verwendung für SERS. Ein wichtiger Faktor war dabei der geringe Abstand von 6 nm zwischen den AuNP bei gleichzeitig hoher Ergiebigkeit des Herstellungsprozesses. Streulichtmessungen an einzelnen Hybridstrukturen bestätigten die starke plasmonische Kopplung der Dimere. Das DNA-Gerüst erfüllte außerdem die Funktion, bestimmte Moleküle im plasmonischen Heißpunkt zwischen den plasmonischen Partikeln zu positionieren. Dies konnte zur Verstärkung des Raman-Signals von SYBR Gold-Molekülen genutzt werden, welche sich im DNA-Gerüst befanden. Die erzielte Verstärkung des Raman-Signals war mit 3×10^5 hoch genug, um die Detektion der Moleküle an einzelnen Dimeren zu erlauben und zeigte sich beim Vergleich verschiedener Partikel als sehr homogen.

Das untersuchte System mit dreilagigem DNA-Block und 6 nm Abstand wies gute Eigenschaften bezüglich Strukturstabilität, Homogenität und SERS-Verstär-

kung auf. Eine Möglichkeit zur Steigerung der SERS-Effektivität bestünde in der Verwendung eines dünneren DNA-Gerüsts auf Kosten der Strukturstabilität. Andere Designs, die auch bei geringerem Abstand ausreichende Stabilität und eine hohe Ergiebigkeit bei der Herstellung versprechen, sind aber denkbar und Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der große Gestaltungsspielraum bei der Synthese von Hybridstrukturen mit DNA-Origami bietet eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten für SERS-Messungen von Molekülen. So sind beispielsweise DNA-Gerüste denkbar, die über eine Aussparung im Bereich zwischen den AuNP verfügen. Mit spezifischen Andockstellen ließen sich dort gezielt Moleküle im plasmonischen Heißpunkt positionieren, was zur Detektion von Molekülen in extrem geringer Konzentration genutzt werden könnte. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anbindung von Molekülen an unterschiedlichen Positionen des plasmonischen Heißpunkts, um dessen SERS-Verstärkung nanometergenau zu kartieren.

4. Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie an Lipidmembranen

Biologische Membranen und ihre einzelnen Bestandteile wie Lipide und Proteine sind von elementarer Bedeutung für die Fähigkeit von Zellen, mit ihrer Umgebung zu kommunizieren und interagieren [132]. Das chemische und strukturelle Zusammenspiel verschiedener Moleküle ist ausschlaggebend für viele biochemische Prozesse, die an der Zellmembran stattfinden [139]. Die experimentelle Untersuchung von Membranen auf molekularer Ebene ist auf Grund ihrer dynamischen Eigenschaften, Heterogenität und geringen Dicke herausfordernd [133]. Dabei kommen vor allem fluoreszenzbasierte Methoden zum Einsatz, die zum Teil die Detektion einzelner Moleküle erlauben [141–144]. Im Allgemeinen erhält man mit diesen Methoden aber nur sehr begrenzte Informationen über die chemische Struktur der Membrankomponenten. Für diesbezügliche Messungen besser geeignet sind Methoden wie Raman- oder Infrarotspektroskopie, deren Messsignale von molekularen Schwingungszuständen stammen [186]. Besonders Ramanspektroskopie kann sehr gut in wässriger Lösung und damit zur Untersuchung biologischer Systeme eingesetzt werden [187, 188]. Ein limitierender Faktor der Methode besteht in den allgemein sehr geringen molekularen Raman-Streuquerschnitten, die sich im Bereich von 10^{-29} bis 10^{-30} cm² bewegen [26, 27]. Für Messungen an wenigen Molekülen, die in einem wenige Nanometer dicken System wie einer Lipidmembran verteilt sind, ist deshalb eine effektive Verstärkung des Raman-Signals erforderlich. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie in eine Lipidmembran eingebettete, plasmonische Nanoantennen für SERS an Molekülen in dieser Membran verwendet werden können.

4.1. SERS an Lipidmembranen

Zweilagige Lipidmembranen stellen als dynamisches, quasi-zweidimensionales System besondere Anforderungen an die zu ihrer Untersuchung eingesetzten Methoden (s. Abschnitt 1.4). Für Raman-Messungen ist dies in Verbindung mit den geringen Raman-Streuquerschnitten der meisten Moleküle eine besondere Herausforderung [22, 145]. Eine Möglichkeit der Signalverstärkung, beispielsweise für die mikroskopische Untersuchung der Bestandteile einer substratgebundenen Lipidmembran (SLB), besteht in der Nutzung von SERS. Die Eigenschaften einer SLB erfordern dabei ein spezielles Design der verwendeten Nanoantennen. Zum Einen dürfen die Metallstrukturen die Diffusion der Moleküle nicht zu stark einschränken, um die grundlegende Eigenschaft der SLB als dynamisches System zu erhalten. Zum Anderen müssen sich die plasmonischen Heißpunkte wegen der geringen Dicke einer SLB (≈ 5 nm [189]) direkt an der Substratoberfläche befinden. Im Gegensatz zu der in Kapitel 3 verwendeten Methode, die auf die (feste) Positionierung der zu detektierenden Moleküle zwischen zwei sphärischen AuNP abzielte, beruhte das hier untersuchte Konzept auf flachen Goldnanostrukturen, die sich in die Membran einbetten ließen. Eine dafür geeignete Geometrie stellen die in ihrer Form an eine Anzugfliege erinnernden, sogenannten „Bow-

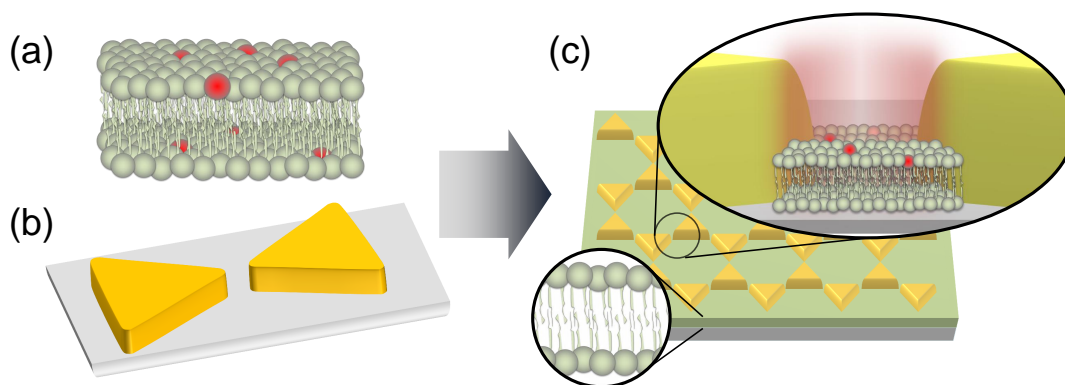


Abbildung 4.1. | Konzept für die SERS-Messung an Molekülen in einer zweilagigen Lipidmembran. (a) Zweilagige Lipidmembran mit einem geringen Anteil von zu detektierenden Molekülen. (b) *Bow-Tie*-Antenne aus zwei mit einer Spitze zueinander ausgerichteten Goldnanodreiecken. (c) Substrat mit hexagonal angeordneten *Bow-Tie*-Antennen, die in eine substratgebundene Lipidmembraneingebettet sind. Bei resonanter Anregung mit Licht entstehen zwischen den Spitzen der Golddreiecke plasmonische Heißpunkte, die für SERS genutzt werden können. Nach [190].

Tie“-Antennen (BTA) dar (s. Abschnitt 1.1.4). Sie bestehen aus zwei flachen, dreieckigen Metallnanoprismen („Dreiecken“), die mit einer Ecke aufeinander zeigen (Abb. 4.1 a). Mittels Kolloidlithografie (KL) lassen sich hexagonale Felder solcher Anordnungen in einem parallelen Prozess auf großflächigen Substraten herstellen [77, 78]. Bei dieser Methode wird eine Maske aus Kolloiden verwendet, um durch Aufdampfen des gewünschten Materials gitterförmige Nanostrukturen zu erzeugen (s. Abschnitt 2.4.2). Durch die dieser Technik immanente Anordnung und Ausrichtung bilden die mit ihr hergestellten Dreiecke paarweise BTA.

In eine SLB eingebettet, stellen metallische Strukturen eine Diffusionsbarriere für die Membranmoleküle dar [136, 137]. Auf einem Substrat mit Golddreiecken in einer SLB wird daher die zweidimensionale Diffusion der Moleküle zwischen deren Dreieckspitzen hindurchgeleitet [191]. Dabei können Barrierelücke mit einer Breite von bis zu 10 nm passiert werden [192]. Die elektrischen Felderhöhungen, die bei passender optischer Anregung in zwischen den Spitzen der Goldnanodreiecke entstehen, sollten in der folgenden Untersuchung für SERS an Membranmolekülen eingesetzt werden (Abb. 4.1 c).

4.2. Gitter aus Goldnanodreiecken für SERS an einer Lipidmembran

4.2.1. Herstellung unter Kontrolle des Spitzenabstandes

Für eine effektive Verstärkung des Ramansignals mit SERS ist auf eine passende Energie der LOPR sowie auf einen geringen Abstand zwischen den plasmonisch gekoppelten AuNP zu achten (s. Abschnitt 1.2.2.2). Die LOPR metallischer Nanodreiecke hängt von ihrer Seitenlänge und Dicke ab (s. Abschnitt 1.1.4), welche bei der Herstellung der mittels KL durch die Größe der als Maske benutzten Kolloide bzw. die aufgedampfte Schichtdicke des Metalls variiert werden können. Um den Spitzenabstand der Dreiecke gezielt verändern zu können, war hingegen ein zusätzlicher Prozessschritt vor dem Aufdampfen des Goldes nötig, bei dem die Maske aus Polystyrol-Kolloiden in einem Sauerstoffplasma geätzt wurde. Durch den Ätzprozess wird die Oberfläche der Kolloide abgetragen und dadurch die drei-

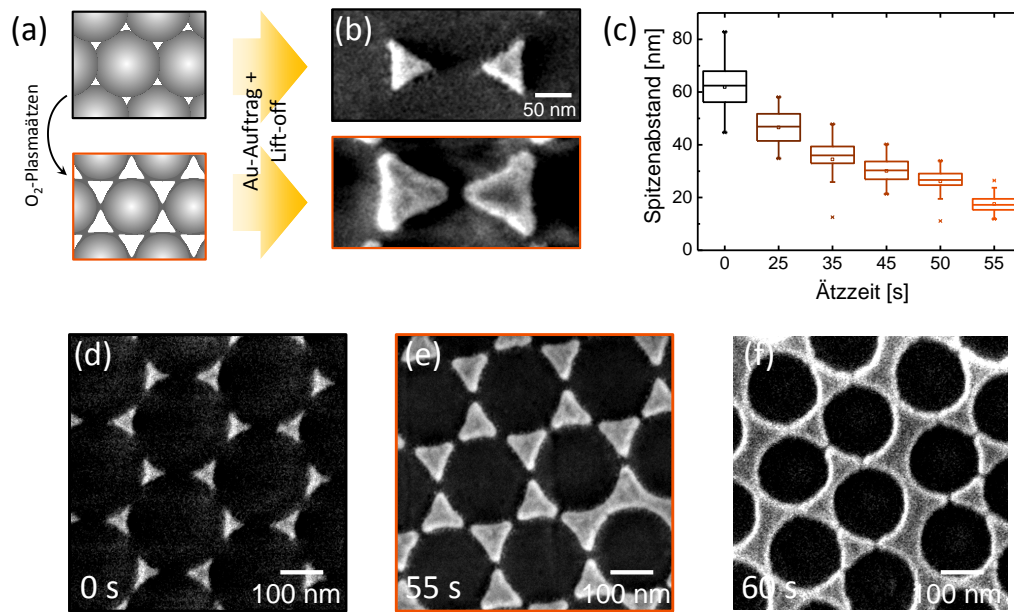


Abbildung 4.2. | Kolloidlithografie für die Herstellung von Goldnanodreiecken mit kontrolliertem Spitzenabstand. (a) Schematische Darstellung der Kolloidmaske vor und nach dem Ätzprozess mit Sauerstoffplasma. Die so behandelte Maske wird auf einem Glassubstrat aufgebracht, das in einem weiteren Schritt mit Gold bedampft wird. (b) REM-Aufnahme der Goldnanodreiecke nach Entfernung der Kolloidmaske. (c) Statistische Verteilung des Spitzenabstands benachbarter Nanodreiecke in Abhängigkeit von der Dauer des Plasmaätzens. (d)-(f) REM-Aufnahmen resultierender Goldstrukturen für verschiedene Ätzzeiten. Nach [190].

eckigen Löcher der Maske vergrößert, was eine Kontrolle des Abstands zwischen den beim Aufdampfen erzeugten Golddreiecken erlaubt (Abb. 4.2 a).

Nach dem Aufdampfen einer 30 nm dicken Goldschicht wurden die Kolloidmasken von den Substraten entfernt und die Proben mit einem REM untersucht. Die Golddreiecke waren mit steigender Ätzzeit größer und wiesen einen deutlich reduzierten Spitzenabstand auf (Abb. 4.2 b-e). Im Vergleich zur Herstellung ohne Plasmaätzen erhöhte sich bei einer Ätzzeit von 55 s die mittlere Seitenlänge der Golddreiecke von 67 nm auf 96 nm bei gleichzeitiger Verringerung des mittleren Spitzenabstands von 63 nm auf 18 nm. Nach 55 s langem Plasmaätzen lag der Spitzenabstand bei 25 % der BTA zudem unter 15 nm. Ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Ätzdauer wurden auf allen Proben auch Bereiche beobachtet,

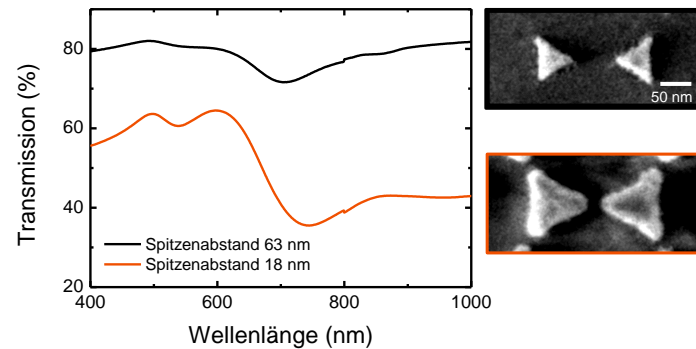


Abbildung 4.3. | Optische Transmission von Goldnanodreieck-Ensembles auf einem Glassubstrat für verschiedene Ätzzeiten bzw. Spitzenabstände. Nach [190].

die entweder von einem geschlossenen Goldfilm bedeckt oder frei von jeglichen Goldstrukturen waren.

Bei längerem Ätzen zeigte sich, an der Form der Golddreiecke deutlich erkennbar, die Bildung von kleinen „Stegen“ zwischen den Polystyrol-Kolloiden (Abb. 4.2 e). Diese entstehen, weil sich die relativ weichen Polystyrol-Kolloide in der Monolage leicht verformen und dabei größere Kontaktflächen bilden. Bei dem Ätzvorgang werden die Kolloide daher nicht sofort getrennt, sondern es wird zunächst der Bereich um ihre Kontaktfläche abgetragen. Beim Bedampfen mit Gold sorgen diese Verbindungen dafür, dass die erzeugten Dreiecke selbst bei längeren Ätzzeiten noch größtenteils separiert bleiben [191]. So waren bei einer Ätzzeit von 55s noch die Hälfte der Golddreiecke separiert (Abb. 4.2 e). Bei noch längerem Ätzen waren die Dreiecke dann größtenteils verbunden (Abb. 4.2 f). Die Verbindungen zwischen den Dreiecken sind hinsichtlich ihres Verwendung für SERS an einer SLB ungünstig, da sie die Entstehung von elektrischen Felderhöhungen deutlich mindern [193] und die Diffusion der Membranmoleküle behindern. Eine Ätzzeit von 55s stellte einen guten Kompromiss aus niedrigem Spitzenabstand und geringem Auftreten von verbundenen Dreiecken dar.

Die Auswirkungen des Ätzschrittes zeigten sich auch in den optischen Eigenschaften der Golddreieck- bzw. BTA-Felder (Abb. 4.3). Die Transmissionsminima der Substrate mit mittleren Spitzenabständen von 63 nm bzw. 18 nm lagen bei einer Wellenlänge von 704 nm bzw. 740 nm. Außerdem war die Transmission im

Fälle der kleineren Spitzenabstände bis 400 nm um etwa 30 %, ab 850 nm etwa um 60 % abgesenkt.

Die beobachteten Transmissionsminima zeigen die (inhomogen verbreiterten) LOPR der Nanoantennen-Ensembles, die sich in einer starken Absorption bzw. Streuung des einfallenden Lichts äußern (s. Abschnitt 1.1.3). Die unterschiedliche Energie der LOPR zwischen den beiden Proben erklärt sich daher durch eine Rotverschiebung in Folge der größeren Kantenlängen und reduzierten Spitzenabständen der mit Ätzen hergestellten Golddreiecke. Auch die stärkere Ausprägung des Transmissionsminimums ist auf eine Erhöhung des Extinktionsquerschnitts mit steigender Partikelgröße und stärkerer plasmonischer Kopplung zurückzuführen. Die wellenlängenunabhängig abgesenkte Transmission der geätzten Probe ist vermutlich Bereichen mit geschlossenem Goldfilm zuzuschreiben, die auf dieser Probe häufiger auftraten. Die zusätzliche Abnahme der Transmission oberhalb von 800 nm hingegen lässt sich als eine Folge des vermehrten Auftretens größerer Strukturen erklären, welche sich bei der Verbindung mehrerer Dreiecke bilden und deren LOPR im Nahinfraroten liegen.

4.2.2. Berechnung der elektrischen Feldverteilung

Die elektrische Feldverstärkung, die bei der optischen Anregung der BTA zu erwarten ist, wurden mit FDTD für verschiedene Spitzenabstände berechnet (s. Abschnitt 2.2). Die Dreiecke verfügten über abgerundete Ecken mit einem Krümmungsradius von 9 nm, um die in den REM-Untersuchungen beobachtete, reale Form der Nanostrukturen nachzubilden.

Abb. 4.4 a zeigt die Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes im Zentrum einer BTA mit einem Spitzenabstand von 20 nm. Bei genauerer Betrachtung lässt sich feststellen, dass das Intensitätsmaximum 4.8 nm über der Substratoberfläche und damit genau auf Höhe einer SLB (Dicke ≈ 5 nm [189]) liegt. Dieses Maximum wurde für verschiedene Spitzenabstände ausgewertet (Abb. 4.4 b), wobei sich eine starke Zunahme mit sinkendem Spitzenabstand feststellen ließ. So erhöhte sich der Wert des Intensitätsmaximums von 16.4 bei einem Spitzenabstand von 60 nm auf 156 bei einem Spitzenabstand 20 nm. Durch eine Abschätzung im Rahmen des E^4 -Modells ließ sich damit die durch den Ätzprozess erzielte Verbesserung auf einen $\approx 10^2$ -fach höheren SERS-Verstärkungsfaktor beziffern.

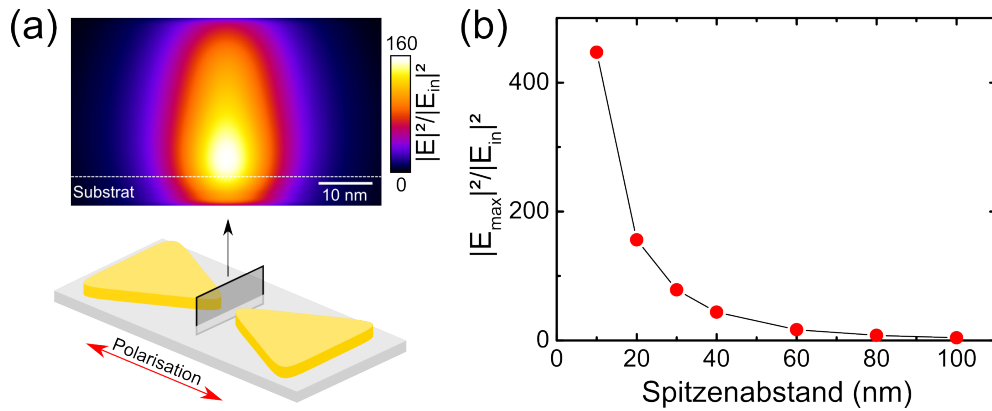


Abbildung 4.4. | FDTD-Berechnung der Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes in *Bow-Tie*-Antennen aus zwei Goldnanodreiecken (Seitenlänge 95 nm, Dicke 30 nm). (a) Verteilung des elektrischen Feldes bei einem Spitzenabstand von 20 nm und einer Wellenlänge von 647 nm. (b) Abstandsabhängigkeit der maximalen Intensitätserhöhung des in (a) gezeigten Bereichs. Nach [190].

4.3. SERS an Molekülen in einer substratgebundenen Lipidmembran

Für die SERS-Messung wurde auf dem BTA-Substrat mit 18 nm Spitzenabstand eine SLB erzeugt, die zu 99 mol % aus unmarkiertem DOPC und zu 1 mol % aus Rhodamin-B markierten Lipiden (L-RhB) bestand (s. Abschnitt 2.4.3).

Um sicherzustellen, dass sich auf dem Substrat eine intakte, flüssige Membran gebildet hatte, wurde die Probe vor der SERS-Messung mittels FRAP (*Fluorescence Recovery after Photobleaching*) untersucht (Abb. 4.5). Dabei wurden die Farbstoffe in einem begrenzten Bereich der Membran ausgebleicht und dann beobachtet, wie schnell sich die Intensität in diesem Bereich durch die Diffusion der Membranmoleküle wiederherstellte. Aus den Messdaten ergab sich im Bereich mit BTA ein Diffusionskoeffizient von $0.2 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, wohingegen in Bereichen ohne Goldstrukturen ein Wert von $2.72 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ gemessen wurde. Dieser Unterschied ist vermutlich eine Auswirkung der relativ engen „Kanäle“ zwischen den Golddreiecken, die die Wahrscheinlichkeit einer mesoskopischen Diffusion der Membranmoleküle reduziert [194].

Die SERS-Messung wurde mit einem konfokalen Mikroskop durchgeführt, bei dem die Probenoberfläche durch automatisierte Bewegungen des Probentischs

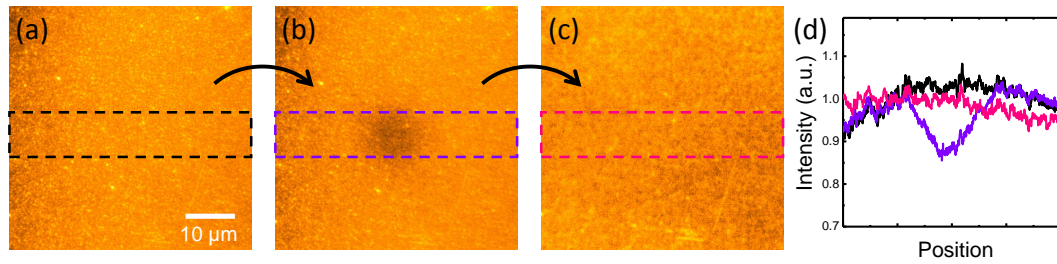


Abbildung 4.5. | FRAP-Messung an einer substratgebundenen Membran auf einem Substrat mit gitterförmig angeordneten Goldnanodreiecken. Nach [190].

abgerastert werden konnte (Abb. 4.6 a und Abschnitt 2.1.2). Zur Anregung diente die 647 nm-Linie eines Argon/Krypton-Lasers, welche außerhalb der Absorption von L-RhB liegt (Maximum bei 560 nm, Breite 20 nm (FWHM)). Bei den SERS-Messungen lagen etwa 90 BTA im Laserfokus (Abb. 4.6 b).

Abb. 4.7 a zeigt ein optisches Hellfeld-Bild der Substratoberfläche mit zwei verschiedenen Bereichen. Im linken Bildteil ist das BTA-Feld als rötliche Fläche zu sehen, im rechten die reine Glasoberfläche. Die Auflösungsbegrenzung erlaubt es nicht, einzelne Golddreiecke auszumachen. Beide Bereiche waren mit der schwach fluoreszierenden SLB bedeckt. In Abb. 4.7 b sind SERS-Spektren von verschiedenen Punkten des in Abb. Bildteil (a) markierten Bereichs dargestellt, wobei der SERS-Hintergrund bereits subtrahiert wurde (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Laser-

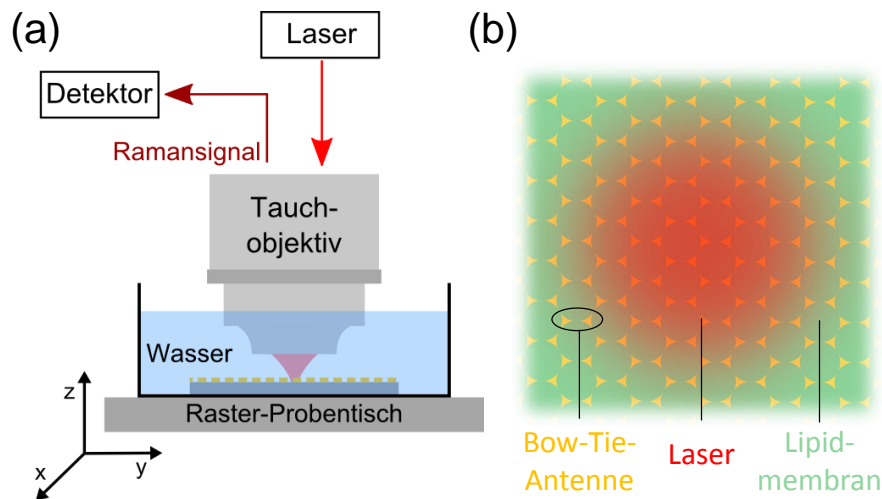


Abbildung 4.6. | Experimentelle Konfiguration der Raman-Messung. (a) Ein Tauchobjektiv ermöglicht die Untersuchung an der flüssigen, substratgebundenen Membran. (b) Im Laserfokus befanden sich ca. 90 *Bow-Tie*-Antennen. Nach [190].

leistung war bei dieser Messung mit $P_{SERS} = 80 \mu\text{W}$ (nach dem Objektiv) sehr niedrig gewählt, um ein Ausbleichen und die damit einhergehende chemische Veränderung der L-RhB-Moleküle zu vermeiden. Bei unempfindlicheren Molekülen könnten aber höhere Anregungsleistungen verwendet werden, wodurch sich die verwendete Integrationszeit von 5 s noch weiter reduzieren ließe.

In Abb. 4.7 c ist die SERS-Verstärkung F_{sers}^{exp} des L-RhB-Signals bei 1530 cm^{-1} kartiert. Die Verstärkung zeigte sich über den gesamten Bereich als sehr homogen. Auf der reinen Glasoberfläche ließ sich auch bei Laserleistungen von bis zu 3 mW kein Raman-Signal messen, das Membranmolekülen zugeordnet werden konnte.

Um die Zuordnung der Peaks zu erleichtern, wurde das in verschiedenen Bereichen des Substrats gemessene Raman-Signal über eine Fläche von $22.5 \times 4.5 \mu\text{m}^2$ gemittelt (Abb. 4.8 a). Während sich im Bereich des BTA-Feldes (I) ein klar erkennbares Raman-Spektrum ergab, waren weder in den Daten von der reinen Glasoberfläche noch von dem Goldfilm Raman-Peaks zu ermitteln. Für die Zuordnung der SERS-Peaks in (I) wurden diese mit Messdaten von Vesikeln aus

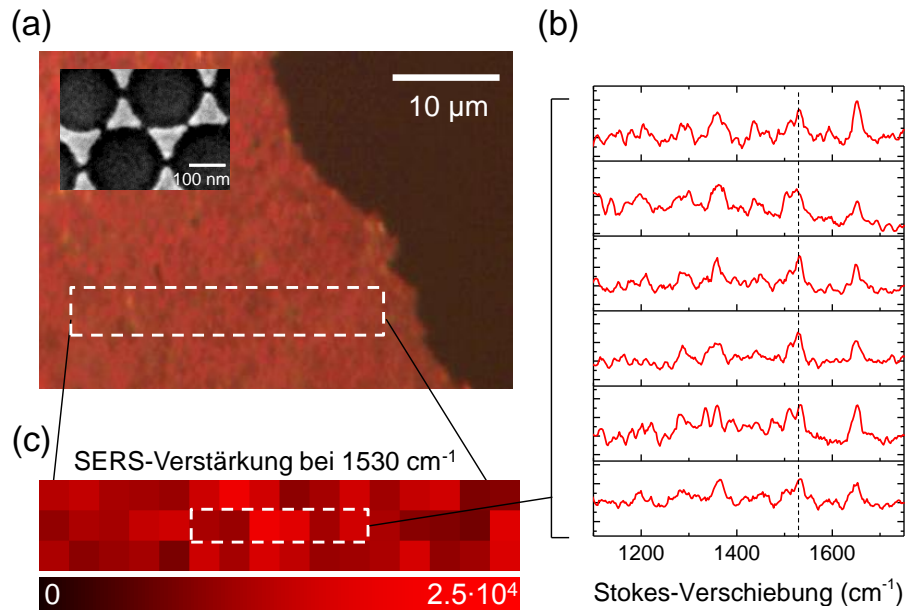


Abbildung 4.7. | SERS-Rastermessungen der SLB über einen größeren Bereich des Nanoantennenfeldes. (a) Hellfeld-Aufnahme der Substratoberfläche mit einem Bereich gekoppelter Au-Nanoantennen (ergänzendes Bild: REM-Aufnahme) auf der linken Seite und reinen Glasoberfläche rechts. (b) Raman-Signale aus Punktmessungen aus dem markierten Bereich bei einer Integrationszeit von 5 s. (c) Rasterkarte mit SERS-Verstärkung des markierten Bereichs. Nach [190].

reinem L-RhB (IV) und von einem Tropfen aus DOPC-Molekülen (V) verglichen (unterer Teil Abb. 4.8). Λ_1 , Λ_2 , Λ_4 und Λ_6 aus (I) stimmten in ihrer relativen Intensität und Energie mit (IV) überein und konnten somit als charakteristische L-RhB-Peaks identifiziert werden. Λ_3 fand sich nur im Spektrum von DOPCs wieder. Λ_5 und Λ_7 waren sowohl in (IV) als auch in (V) vertreten, wobei Λ_5 in Anbetracht seiner relativen SERS-Intensität eher L-RhB zuzuordnen war. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten (s. Tabelle 4.1).

Die Intensität des DOPC-Peaks Λ_3 war im SERS-Spektrum trotz der höheren DOPC-Konzentration in der Membran verhältnismäßig schwach ausgeprägt, was im Vergleich zu L-RhB auf einen um etwa Faktor 300 niedrigeren Raman-Streuquerschnitt der DOPC-Moleküle schließen ließ. Dieser Unterschied ergab sich auch bei einem Vergleich der (konventionellen) Raman-Signale von der L-RhB-Vesikellösung (V) mit Ergebnissen, die von Messungen an ungefärbten Membranen berichtet wurden [22].

Zur Berechnung des F_{sers}^{exp} gemäß Gl. 2.2 wurde das SERS-Signal mit dem Messwert der Bulk-Messung verglichen. So betrug die Signalstärke bei den gemittelten SERS-Messungen $I_{R,SERS} = 14.6$ Zähler/s bei einer Laserleistung von $P_{SERS} = 80 \mu\text{W}$. Die Anzahl der Moleküle, die zum SERS-Signal beitrugen, wurde als Anteil der Membranmoleküle berechnet, die sich zwischen den Spitzen benachbarter Goldnanodreiecke befanden. Die Flächendichte der L-RhB-Moleküle ergab sich aus ihrer Konzentration in der Membran von 1 % und der Dichte der DOPC-Moleküle, welche aus der Fläche ihres „Fußabdrucks“ von 0.72 nm^2 [200] berechnet wurde. Die Fläche eines plasmonischen Heißpunkts zwischen zwei Goldnanodreiecken wurde mit 180 nm^2 abgeschätzt. In einem Bereich dieser Größe befanden sich im Mittel zwei bis drei Moleküle. Da pro Messung wurden etwa 90 BTA im

Position	Zuordnung	Referenzen
$\Lambda_1 = 1200 \text{ cm}^{-1}$	L-RhB (Beugung C=H)	[195, 196]
$\Lambda_2 = 1280 \text{ cm}^{-1}$	L-RhB (Streckung C-C)	[195, 196]
$\Lambda_3 = 1300 \text{ cm}^{-1}$	DOPC (Verdrehung CH_2)	[197, 198]
$\Lambda_4 = 1360 \text{ cm}^{-1}$	L-RhB (Streckung C=C)	[195, 196]
$\Lambda_5 = 1440 \text{ cm}^{-1}$	L-RhB/DOPC (Beugung CH_2)	[195–198]
$\Lambda_6 = 1530 \text{ cm}^{-1}$	L-RhB	[195, 196]
$\Lambda_7 = 1650 \text{ cm}^{-1}$	L-RhB/DOPC (Streckung C=C)	[195, 196, 199]

Tabelle 4.1. | Zuordnung der Raman-Linien von L-RhB und DOPC.

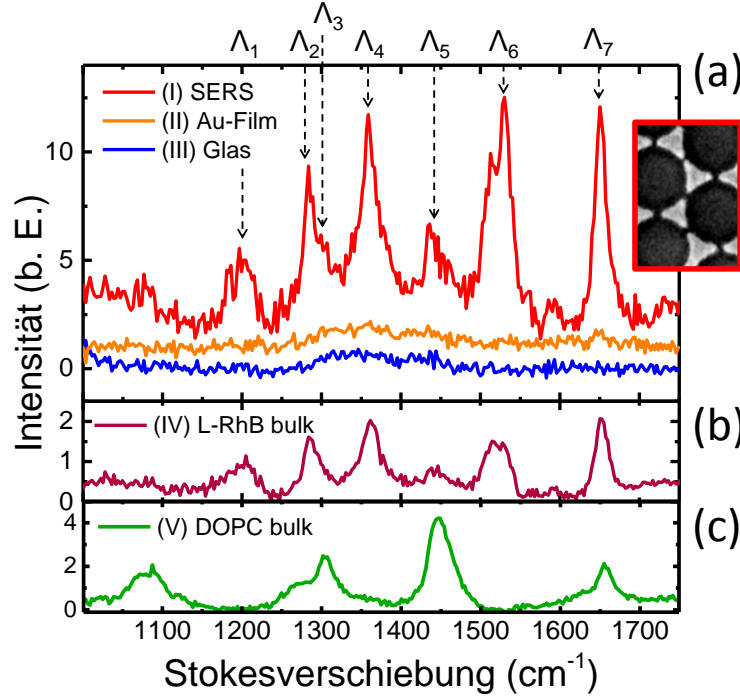


Abbildung 4.8. | SERS- und konventionelle Raman-Messungen an einer SLB mit 1% L-RhB (a) und konventionelle Bulkmessungen (b,c). (a) Raman-Spektrum der SLB aus dem Bereich mit Nanoantennen (rote Kurve, SERS), mit zusammenhängendem Goldfilm (orange) und auf der reinen Glasoberfläche (blau). (b) Raman-Spektrum einer L-RhB-Vesikellösung (Konzentration 1 mg mL^{-1}) bei einer Laserleistung von 2.1 mW . (c) Raman-Spektrum reiner DOPC-Moleküle. Nach [190].

Laserfokus lagen (Abb. 4.6), trugen $N_{\text{SERS}} = 240$ L-RhB-Moleküle zum SERS-Signal bei. Die Intensität des Peaks bei 1530 cm^{-1} bei den Bulk-Messungen betrug $I_{R,\text{bulk}} = 235$ Zähler/s bei einer Laserleistung von $P_{\text{SERS}} = 2.1 \text{ mW}$. Die Anzahl der beteiligten Moleküle wurde aus der mittleren Dichte der L-RhB-Moleküle in der Vesikellösung und dem fokalen Laservolumen zu $N_{\text{bulk}} = 2.5 \times 10^6$ berechnet. Insgesamt ergab sich damit ein Wert von $F_{\text{SERS}}^{\text{exp}} = 1.9 \cdot 10^4$.

Aus den FDTD-Berechnungen der Intensitätserhöhung in der Mittelebene der BTA (vgl. Abb. 4.4) ließ sich ein Mindestwert $F_{\text{SERS}}^{\text{theo}}$ abschätzen. Bei der Berechnung der Intensitäten war die Stokes-Verschiebung von der Anregungswellenlänge bei $\lambda_{\text{ex}} = 647 \text{ nm}$ um 1530 cm^{-1} auf $\lambda_{\text{em}} = 718 \text{ nm}$ zu berücksichtigen. Das Ergebnis

$$F_{\text{SERS}}^{\text{theo}} = \frac{|\mathbf{E}(\lambda_{\text{ex}})|^2 |\mathbf{E}(\lambda_{\text{em}})|^2}{|\mathbf{E}_0(\lambda_{\text{ex}})|^2 |\mathbf{E}_0(\lambda_{\text{em}})|^2} = 2.7 \cdot 10^4 \quad (4.1)$$

war etwas größer als der Messwert. Ein möglicher Grund für diese Abweichung ist, dass der Einfluss der Polarisation des Lasers bei der Berechnung von F_{sers}^{exp} nicht berücksichtigt wurde. Um diesen abzuschätzen, wurde die Intensitätserhöhung im Zentrum eines BTA für verschiedene Anregungspolarisationen berechnet (Abb. 4.9). Dabei ergab sich eine kosinusförmige Abhängigkeit der maximalen Intensitäten vom Polarisationswinkel θ bezüglich der langen BTA-Achse. Bei senkrechter Anregung ($\theta = 90^\circ$) fiel die Intensität auf einen Wert ab, der dem Effekt eines einzelnen Golddreiecks entsprach. Da die Golddreiecke in einem Fischer-Muster angeordnet waren und darin über verschiedene Ausrichtungen verfügen, können bei einer Messung nie alle im Laserfokus befindlichen BTA gleichzeitig ideal angeregt werden. Eine Mittelung über alle Ausrichtungen der BTA bei fester Polarisationsrichtung ergab eine SERS-Verstärkung, die der Hälfte des Maximalwertes bei idealer Anregung ($\theta = 0^\circ$) entsprach. Die für unterschiedliche θ berechneten Werte bewegten sich in einem Abweichungsrahmen von nur 10 %. Dabei zeigte sich die schwache Abhängigkeit von θ als Folge der 60° -Rotationssymmetrie des Fischer-Musters in Verbindung mit der kosinusförmigen Abhängigkeit der Intensitätsverstärkung. Die Feldverstärkungen in einem Fischer-Muster aus Goldnanodreiecken hängen also nur schwach von der Orientierung der Probe im Bezug auf die Laserpolarisation ab. Im Hinblick auf F_{sers}^{exp} können die Polarisationseffekte damit einfach durch einen entsprechenden Korrekturfaktor berücksichtigt werden.

Einen Weiteren ist der Anteil verbundener Dreiecke zu berücksichtigen, der bei der Probenherstellung zu beobachten war (Abb. 4.2). An die Stelle der elektrischen Felderhöhung zwischen den Spitzen tritt wegen der Verbindung ein Strom-

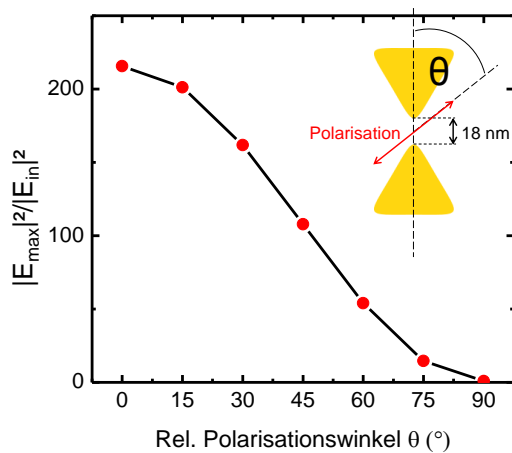


Abbildung 4.9 | FDTD-Berechnung der Verstärkung des elektrischen Feldes zwischen zwei Goldnanodreiecken mit einem Spitzenabstand von 17 nm für unterschiedliche Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichts. Nach [190].

fluss [193]. Zudem bilden verbundene Dreiecke eine größere Gesamtstruktur, deren plasmonische Dipolresonanz folglich deutlich rotverschoben ist [64]. Die verbundenen BTA tragen also deutlich weniger zur SERS-Verstärkung bei. Da etwa die Hälfte der BTA betroffen ist, ist der tatsächliche Verstärkungsfaktor der intakten Antennen doppelt so groß wie zuvor berechnet.

Unter Berücksichtigung der Polarisierungseffekte und Fehlerstellen in den BTA-Feldern ist $F_{sers}^{exp} = 7.6 \cdot 10^4$ und liegt damit deutlich über der Abschätzung aus den FDTD-Berechnungen. Diese ist allerdings in Anbetracht des ausgewerteten Bereichs (Abb. 4.4) als eine untere Schranke des über den gesamten plasmonischen Hotspot erzielten Wertes zu sehen, da die Felderhöhung in Richtung der Goldoberfläche an den Spitzen der Dreiecke noch weiter zunimmt. Der höhere experimentelle Wert erklärt sich damit durch die zur Messung beitragenden Moleküle, die sich näher an den Dreieckspitzen befinden.

Eine noch höhere Verstärkung könnte erzielt werden, indem die LOPR besser auf die SERS-Parameter abgestimmt wird. In den hier gezeigten Messungen erfolgte die SERS-Anregung am blauen Rand der LOPR der Nanoantennen. Dadurch wurde zwar nicht die maximal mögliche Anregungsverstärkung erzielt, dafür aber die Lage der Stokes-verschobenen Raman-Linien innerhalb der LOPR garantiert (vgl. Abschnitt 1.1.3 und Abb. 1.8). Gemäß einer Abschätzung aus FDTD-Daten ist mit einer optimaler Konfiguration (durch Anpassung der Anregungswellenlänge, für einen Raman-Übergang bei 1550 cm^{-1} und mit den hier verwendeten BTA) eine Erhöhung der SERS-Verstärkung um etwa eine Größenordnung möglich.

4.4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Das untersuchte System aus plasmonisch gekoppelten Goldnanodreiecken erlaubte die Detektion und Identifizierung von Molekülen in einer flüssigen, zweilagigen Lipidmembran. Ein dafür wichtiger Faktor war die Reduktion der Abstände zwischen den Spitzen der Golddreiecke durch ein Herstellungsverfahren, bei dem eine geätzte Kolloidmonolage als Bedampfungsmaske diente. Dies erlaubte die Realisierung von großflächigen Golddreieck-Feldern mit einem Spitzenabstand von unter 20 nm. Im Bereich zwischen den Goldstrukturen konnte eine flüssige, sub-

stratgebundene Lipidmembran gebildet werden, deren Moleküle durch das bei optischer Anregung entstehende Netzwerk plasmonischer Heißpunkte diffundierten. Die dabei erzielte SERS-Verstärkung erlaubte die Detektion von Molekülen, die nur 1 % der Membranbestandteile ausmachten. Anhand von Berechnungen der elektrischen Feldverteilung an den Nanoantennen wurde außerdem gezeigt, dass die Polarisierung des Anregungslasers nur geringe Auswirkungen auf die SERS-Verstärkung des Systems hat.

Mögliche Anwendungen dieser Methode liegen im Bereich der spektroskopischen Untersuchung biologischer Membranen auf mikroskopischer Ebene. Mit der substratgebundenen Lipidmembran bietet das verwendete System zudem eine geeignete Oberfläche für Messungen an lebenden Zellen. Die Goldstrukturen würden dabei sowohl zur Lenkung von Rezeptoren in der aufliegenden Zellmembran als auch zur spektroskopischen Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Zell- und substratgebundener Lipidmembran dienen. Dabei ließen sich neben der Struktur der Moleküle auch Informationen über ihre Konformation und ihre Wechselwirkung untereinander gewinnen.

5. Oberflächenverstärkte Photolumineszenz von aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln

Aufwärtskonvertierende Nanopartikel (UCNP, Upconverting nanoparticles) aus Lanthanoid-dotierten Nanokristallen wandeln nahinfrarote Strahlung in Licht mit optischer Wellenlänge um [146, 201, 202]. Diese Eigenschaft macht sie zu geeigneten Farbstoffen für Fluoreszenzmikroskopie in biologischen Proben, da ihr Signal nicht mit autofluoreszentem Hintergrund konkurriert [36–38]. UCNP sind zudem sehr photostabil und zeigen kein An-Aus-Verhalten [203]. Eine Herangehensweise zur Verbesserung ihrer relativ niedrigen Effizienz [159] besteht in der Verbindung der UCNP mit plasmonischen Strukturen [40, 41]. So wurde in verschiedenen Untersuchungen gezeigt, dass sich die aufwärtskonvertierte Lumineszenz an Metalloberflächen und Schichten aus plasmonischen Partikeln manipulieren lässt [204, 205]. In diesem Kapitel werden Felder aus Goldnanodreiecken dazu verwendet, aufwärtskonvertierte Emissionslinien bestimmter UCNP gezielt zu verstärken und so das Lumineszenzspektrum der Partikel zu verformen.

5.1. Verstärkung der aufwärtskonvertierten Lumineszenz mit plasmonischen Antennen

Wird ein aufwärtskonvertierendes Nanopartikel (UCNP, *Upconverting nanoparticle*) in das optische Nahfeld einer plasmonischen Nanoantenne gebracht, so ist abhängig von deren LOPR eine Veränderung der Absorption und Emission des UCNP zu erwarten (s. Abschnitt 1.2). Die Stärke und Art des Effekts hängt sowohl von der Energie als auch von der Natur des beteiligten UCNP-Übergangs ab. So kann die elektrische Feldverstärkung, die bei der optischen Anregung einer *Bow-Tie*-Antenne (BTA) zwischen den Dreieckspitzen entsteht, abhängig von ihrer LOPR sowohl zur Verstärkung der Absorption als auch zur Erhöhung der spontanen Emissionsrate eines Übergangs mit elektrischem Dipolmoment in einem entsprechend platzierten UCNP führen (Abb. 5.1 a).

Bei den hier untersuchten UCNP handelte es sich um hexagonale NaYF₄-Nanokristalle mit einem Durchmesser von 14 nm, die zu 2 % mit Erbium- und zu 20 % mit Ytterbium-Ionen dotiert waren¹. Der Ablauf des aufwärtskonvertierenden Prozesses in diesen UCNP ist in Abb. 5.1 b dargestellt. Die Anregung erfolgt hauptsächlich über den $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ -Übergang der hochkonzentrierten Yb-Ionen bei 980 nm. Im angeregten Zustand können diese ihre Energie per Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die Erbium-Ionen übertragen (Prozesse 2-4). Erfolgen zwei solcher Prozesse in kurzer Abfolge, so wird das Erbium-Ion in den Zustand $^4F_{7/2}$ angeregt. Von dort aus führen verschiedene Kombinationen aus strahlenden und nicht-strahlenden Übergängen in den Grundzustand zurück. Am wichtigsten für diese Untersuchung sind die beiden („aufwärtskonvertierten“) strahlenden Übergänge (7) von $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ bzw. $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ und $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ mit elektrischer Dipolcharakteristik, bei denen ein Photon mit 540 nm bzw. 660 nm emittiert wird. Durch ihre Lage im optischen Bereich sind diese im Vergleich zu den Stokes-verschobenen Emissionslinien im Infraroten sehr leicht zu detektieren.

¹UCNP wurden von Emory Chan im Rahmen einer Kooperation mit James Schucks Gruppe an der Molecular Foundry (Lawrence Berkeley National Lab, Kalifornien) zur Verfügung gestellt.

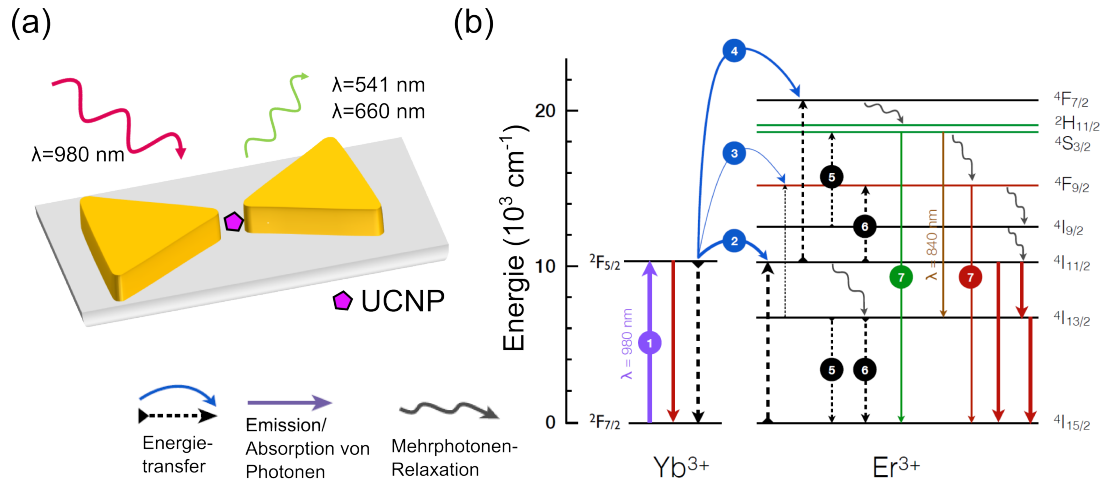


Abbildung 5.1. | (a) Schema einer plasmonischen *Bow-Tie*- (links) bzw. „Diabolo“-Antenne (rechts) mit UCNPs (nach [193]). (b) Jablonski-Schema eines mit Erbium und Ytterbium dotierten NaYF_4 -Nanokristalls bei Anregung mit einer Wellenlänge von 980 nm. Die Linienstärke der Pfeile entspricht der logarithmischen Übergangswahrscheinlichkeit (nach [148]).

5.2. Gitter aus Goldnanodreiecken mit aufwärtskonvertierenden Nanopartikeln

Die Herstellung von BTA-Feldern aus Gold erfolgte mit der bereits in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methode. Das Ätzen der Polystyrolkolloidmaske wurde hier dazu genutzt, die LOPR sowie die plasmonische Kopplung der Nanoantennen gezielt zu variieren. Zudem erlaubten die Großflächigkeit und Dichte der Nanoantennen-Felder ein einfaches Aufbringen der UCNP-Lösung mittels Rotationsbeschichtung.

Abb. 5.2 zeigt REM-Aufnahmen der erzeugten BTA-Felder. Mit steigender Ätzzeit vergrößerte sich die Seitenlänge der Golddreiecke bei gleichzeitig sinkendem Spitzenabstand (Abb. 5.2 a-d), bis immer mehr Golddreiecke an ihren Ecken verbunden („kurzgeschlossen“) waren (Abb. 5.2 d). Bei der längsten Ätzzeit bestand die erzeugte Struktur aus hexagonal angeordneten Löchern in einem ansonsten durchgehend verbundenen Goldfilm (Abb. 5.2 e). Dies hatte Auswirkungen auf die LOPR der BTA-Felder, welche sich im Transmissionsspektrum der Proben a bis d als Minimum zwischen 600 und 700 nm zeigte (Abb. 5.2 f). Während die Vergrößerung der Dreiecke zusammen mit der Reduktion ihrer Spitzenabstände

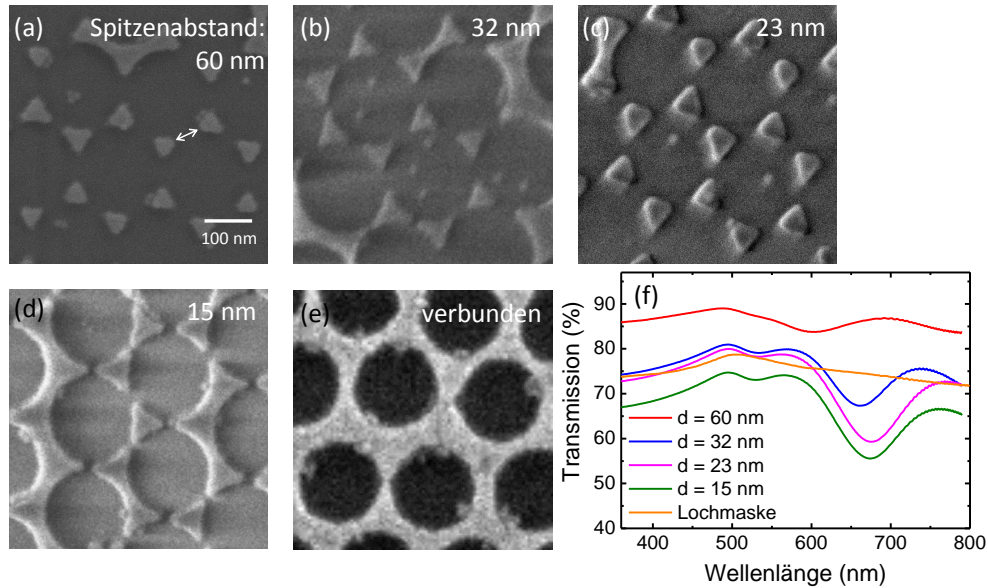


Abbildung 5.2. | (a)-(e) REM-Aufnahmen von gitterförmigen Anordnungen von 30 nm dicken Au-Dreiecken auf einem Glassubstrat nach der Herstellung mit Kolloidlithografie. Die Kolloidmasken wurden vor dem Bedampfen mit Gold unterschiedlich lange mit Sauerstoffplasma behandelt, wodurch die unterschiedlich großen Dreiecke und Spitzenabstände entstehen. (f) Optische Transmission der Proben.

eine Rotverschiebung von 605 nm auf 672 nm bewirkte, war bei der Lochstruktur im ausgewählten Spektralbereich keine LOPR mehr sichtbar.

In der Lochstruktur sind „Leerstellen“-Plasmonen zu erwarten, welche man sich als LOP der inversen Struktur, d. h. eines hexagonalen Gitters aus zylinderförmigen Scheiben vorstellen kann [206, 207]. Anstelle der elektrischen Felderhöhungen, wie sie in einer *Bow-Tie*-Struktur auftreten, verursachen die Dipolschwingungen in den Leerstellen Ringströme durch die umgebene Metallstruktur auf, die an den Engstellen magnetische Felderhöhungen verursachen [193, 208]. Auf Grund ihrer Größe sind die zugehörigen Dipolresonanzen jedoch vermutlich deutlich weiter in den Infrarotbereich verschoben [207].

Für die Oberflächenverstärkung der plasmonischen Partikel ist es wichtig, dass sich die zu beeinflussenden Luminophore im Nahfeldbereich der Nanoantennen befinden (s. Abschnitt 1.2.1). Nach dem Auftragen der UCNP-Suspension mittels Rotationsbeschichtung wurden die Proben daher mit einem REM untersucht (Abb. 5.3). Die 14 nm großen Nanokristalle lagerten sich mehrheitlich an den Goldstrukturen, teilweise aber auch auf der Glasoberfläche ab. Stellenweise war

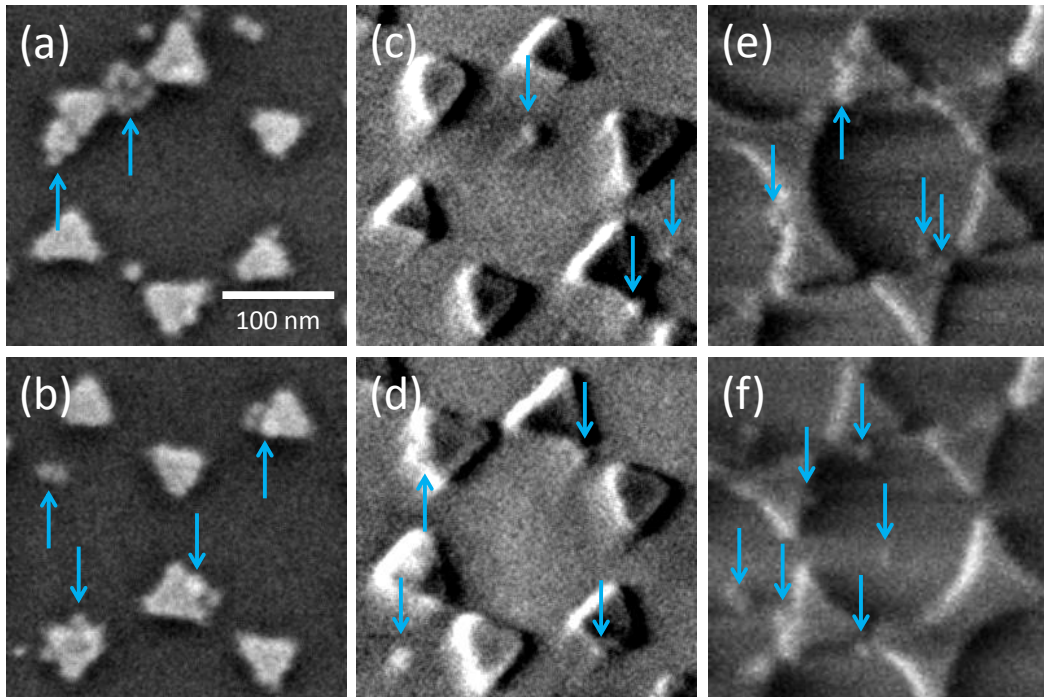


Abbildung 5.3. | REM-Aufnahmen der mit UCNP dekorierten Nanoantennen-Substrate. Die mittleren Spitzenabstände der BTA betragen: (a), (b) 60 nm; (c), (d) 32 nm; (e), (f) 15 nm.

eine Akkumulation der UCNP, vorzugsweise an den Rändern der Nanoantennen, zu beobachten (Abb. 5.3 a). Für diese Untersuchung ist eine solche Clusterbildung durchaus günstig, da sich durch sie mehr UCNP in den plasmonischen Heißpunkten der Nanoantennen befinden und somit von der Oberflächenverstärkung stärker beeinflusst sind.

5.3. Manipulation der aufwärtskonvertierten Emission

Die Untersuchung der Anti-Stokes-verschobenen PL auf den verschiedenen Proben erfolgte mit einem Mikroskopaufbau mit verschiedenen Detektoren (Abb. 5.4 a). Neben einem Spektrometer gehörten dazu zwei bildgebende Detektionsmöglichkeiten, nämlich eine CCD-Kamera für eine Durchlicht-Aufnahme (nicht dargestellt) und eine Lawinenphotodiode (APD, engl. *avalanche photo-diod*), mit der

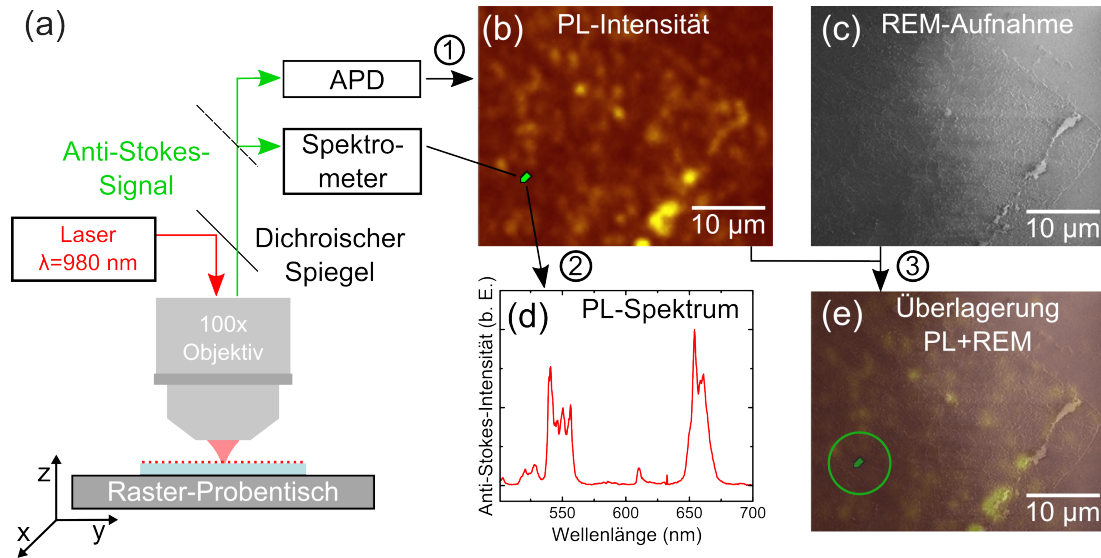


Abbildung 5.4. | Versuchsaufbau und Messschema für die Messung der aufwärts-konvertierten Emission von UCNP auf einem Nanoantennen-Substrat. (a) Schematischer Versuchsaufbau. (b) Raster-Lumineszenzaufnahme der Probenoberfläche. Die grüne Markierung zeigt die ausgewählte Messposition. (c) REM-Aufnahme der Probenoberfläche. (d) Emissionsspektrum an der ausgewählten Stelle. (e) Durch das Über-einanderlegen von Lumineszenzkarte und REM-Aufnahme konnten die plasmonischen Nanoantennen an der Messposition genauer untersucht werden.

in Verbindung mit dem steuerbaren Raster-Probentisch eine Lumineszenzkarte der Probenoberfläche aufgenommen werden konnte. Mit einem dichroischen Kurzpassfilter wurde dabei das aufwärtskonvertierte Signal von dem Laserlicht und anderen stokes-verschobenen Signalen getrennt. Eine Laserdiode diente zur Anregung bei einer Wellenlänge von 980 nm , für die das in Abb. 5.1 gezeigte Termschema gilt.

Abb. 5.4 b zeigt die aufwärtskonvertierte Lumineszenz eines mit UCNP dekorierten BTA-Feldes mit einem mittleren Spitzenabstand von 60 nm . Anhand dieser Karte ließ sich sowohl die Verteilung der UCNP als auch der Rand des Nanoantennen-Feldes erkennen. Dessen Kontrast lässt sich sowohl durch die im vorigen Abschnitt beobachtete Tendenz der UCNP, sich an den Nanoantennen anzulagern, als auch durch die Oberflächenverstärkung der UCNP-Lumineszenz erklären. Anhand der Lumineszenzkarte wurden verschiedene Positionen ausgewählt, an denen dann das aufwärtskonvertierte PL-Spektrum aufgenommen wurde (Abb. 5.4 c). Da das optische Auflösungsvermögen nicht ausreichte, um ein-

zelne Nanoantennen zu erkennen, wurde der Messbereich anschließend mit einem REM (Abb. 5.4 d, e) untersucht. Dadurch ließen sich Messergebnisse von Positionen ausschließen, an denen sich größere UCNP-Cluster oder eine Häufung von Strukturfehlern des BTA-Feldes befanden. Die dazu nötige Orientierung wurde durch eine Unterteilung der Nanoantennenfelder in 80 µm große Quadrate ermöglicht, die mit einem TEM-Netzchen bei der Bedampfung des Substrats erzeugt worden waren. Die Positionsgenauigkeit war allerdings nicht ausreichend, um die exakte Anzahl (und Position) der UCNP im Messbereich zu ermitteln.

Abb 5.5 a zeigt das im Bereich der BTA-Felder gemessene aufwärtskonvertierte Lumineszenzspektrum als Mittelwert von jeweils 10 Positionen. Um die Auswirkungen der unterschiedlichen Anzahl von UCNP im Laserfokus zu eliminieren, wurden alle Spektren auf ihren Maximalwert bei 540 nm normiert. Aus den Ergebnissen ließen sich daher nur Aussagen über die Veränderung relativer Intensitätsunterschiede zwischen den detektierten Emissionslinien machen.

Generell veränderten die BTA-Felder das Intensitätsverhältnis

$$\zeta = \frac{I(\lambda = 660\text{nm})}{I(\lambda = 540\text{nm})} \quad (5.1)$$

zugunsten des Übergangs bei 660 nm, wobei eine Zunahme dieses Effekts mit sinkendem Spitzenabstand d zu beobachten war. So stieg ζ von 1.31 (Glas) über 1.50 ($d = 60$ nm) schließlich auf 2.82 ($d = 15$ nm). Sobald die Nanoantennen zu einem Lochgitter verbunden waren, sank ζ auf den Wert der UCNP auf reiner Glasoberfläche zurück.

Die Veränderungen von ζ durch die Nanoantennen können sowohl durch Verstärkung der roten als auch durch Lumineszenzauslöschung der grünen Linie verursacht werden. Vergleicht man das PL-Verhalten mit den Transmissionsspektren der BTA-Felder (Abb. 5.5 c), lässt sich jedoch ein deutlicher Zusammenhang zwischen ζ und der Lage der Plasmonenresonanz erkennen. Demnach wirkt sich die Energie und Stärke der LOPR der Nanoantennen auf die spontanen Emissionsraten der UCNP aus (s. Abschnitt 1.2.1). Dabei haben die geometrischen Unterschiede der BTA-Felder einen doppelten Effekt: Erstens verschiebt sich die LOPR mit steigender Seitenlänge der Dreiecke in Richtung des Übergangs bei 660 nm. Zweitens führt die Verringerung des Spitzenabstands zu größeren elektrischen Felderhöhungen zwischen den Dreiecken und damit zu einer höheren Emissions-

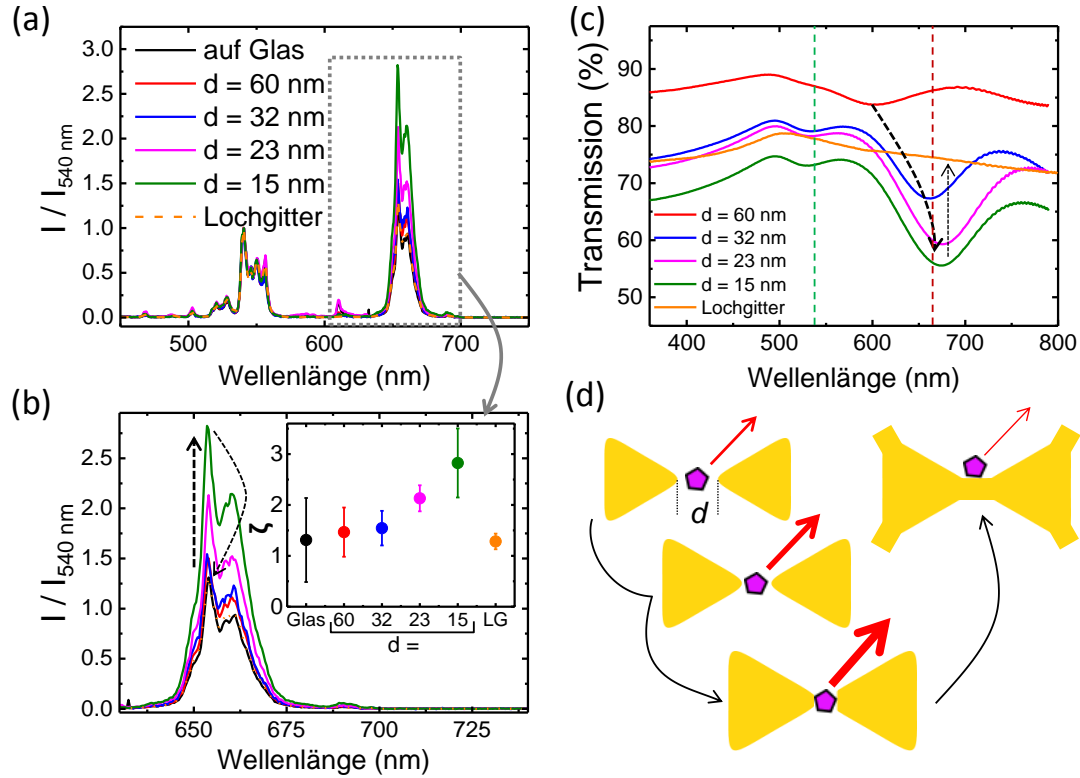


Abbildung 5.5. | Einfluss der plasmonischen Antennen auf die aufwärtskonvertierte Emission der UCNPs. (a) Aufwärtskonvertiertes Lumineszenzsspektrum von UCNPs auf der reinen Glassoberfläche und im Bereich von BTA-Feldern mit verschiedenen Spitzenabständen d sowie einem Goldfilm mit hexagonal angeordneten Löchern. (b) Vergrößerter Bereich aus (a). Der Einsatz zeigt das Verhältnis der Intensitäten bei 660 nm und 540 nm. (c) Optische Transmission der BTA-Felder. (d) Skizze zum Einfluss der Nanoantennen auf die UCNPs.

rate der UCNPs in diesem Bereich. Der Übergang ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}$ bei 660 nm (vgl. Abb. 5.1 b) profitiert von diesem Effekt mehr, da er besser mit der LOPR überlappt (Abb. 5.5 d). Der Übergang ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{15/2}$ bei 540 nm ist hingegen weniger stark beeinflusst. Sind die Goldstrukturen schließlich zu einem Lochgitter verbunden, so verschwindet die LOPR und damit auch ihr Effekt auf die Lumineszenz der UCNPs.

Diese Zusammenhänge weisen deutlich auf die Emissionsverstärkung als Ursache für die Veränderung von θ hin, schließen aber nicht das Auftreten von Lumineszenzauslöschung aus. Quantitative Aussagen über die Stärke der beiden Effekte wären aber durch eine Messung der Lebensdauer der jeweiligen Zustän-

de, möglichst an einzelnen UCNP an spezifischen Positionen der Nanoantennen, möglich und sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

5.4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass plasmonischen Nanoantennen die selektive Emissionsverstärkung der aufwärtskonvertierten Lumineszenz von Er/Yb-dotierten Nanokristallen ermöglichen. Das untersuchte System bestand aus Feldern plasmonisch gekoppelter Goldnanodreiecken, die mit den Nanokristallen dekoriert waren. Der Spitzenabstand zwischen den Dreiecken hatte zusammen mit der Energie ihrer Plasmonenresonanz einen starken Einfluss auf die aufwärtskonvertierte Emission der Nanokristalle. Bei der Überlagerung der Plasmonenresonanz mit dem aufwärtskonvertierten Übergang bei 660 nm erhöhte sich die abgestrahlte Intensität bei dieser Wellenlänge im Vergleich zu dem zweiten aufwärtskonvertierten Übergangs bei 540 nm um bis zu Faktor 2.3. Waren die Goldstrukturen zu einem Lochgitter verbunden, so war auch kein Effekt auf das Verhältnis der beiden Emissionslinien mehr zu beobachten.

Die Emissionsverstärkung an den plasmonischen Partikeln ist direkt vom Termeschema der beeinflussten UCNP abhängig. Das untersuchte System war in dieser Hinsicht ein einfaches, da sich die beiden aufwärtskonvertierenden Übergänge kein angeregtes Niveau teilen. Weitere Möglichkeiten würden daher UCNP mit einem komplexeren Energieschema bieten. So wäre etwa bei Erbium/Thulium-dotierten UCNP eine indirekte Manipulation der UCNp-Lumineszenz durch die (De-)Population eines bei der Anregung beteiligten Zwischenzustandes denkbar [148].

Die Nutzung der Oberflächenverstärkung an plasmonischen Partikeln zur Steigerung der Effizienz plasmonischer Partikel findet derzeit wachsendes Interesse [205, 209–212]. In den meisten Untersuchungen wird der Effekt dabei zur Steigerung der UCNP-Absorption verwendet. Mit AuNP-Anordnungen, deren Plasmonenresonanz auf die Emission der UCNP abgestimmt sind, eröffnen sich hingegen Möglichkeiten zur gezielten Verformung ihres aufwärtskonvertierten Lumineszenzspektrums. In diesem Zusammenhang wäre auch die Nutzung von Polarisierungseffekten an anisotropen plasmonischen Partikeln interessant [213].

Umgekehrt könnten UCNP auch als Sonden für elektromagnetische Nahfeldverteilungen an plasmonischen Strukturen eingesetzt werden. Da in Lanthanoid-Ionen vergleichsweise starke Übergänge mit magnetischem Dipolcharakter vorkommen [214], wären UCNP dabei vor allem zur Detektion der anderweitig schwer zugänglichen magnetischen Nahfelder geeignet [204, 215]. Dies ließe sich beispielsweise zur experimentellen Untersuchung von magnetischen Feldverstärkungen an plasmonischen Strukturen [193, 208] und optischen Metamaterialien [216–218] einsetzen.

6. Zusammenfassung

In den ersten beiden Teilen dieser Arbeit wurde gezeigt, wie sich mit bestimmten Konfigurationen plasmonisch gekoppelter Goldnanopartikel neue Möglichkeiten für oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie erschließen lassen. Eines der beiden dazu untersuchten Konzepte beruhte auf der festen Positionierung der zu detektierenden Moleküle im plasmonischen Heißpunkt. Dabei wurden mit DNA-Origami erzeugte Goldnanopartikeldimere verwendet. Die Hybridstrukturen zeichneten sich neben hoher Stabilität und Homogenität durch einen geringen Abstand von wenigen Nanometern zwischen den Goldpartikeln aus, einer Voraussetzung für hohe elektrische Feldverstärkungen bei optischer Anregung plasmonisch gekoppelter Nanoantennen. Das DNA-Gerüst erfüllte zudem den Zweck der Positionierung externer Farbstoffmoleküle im Bereich dieser Feldverstärkungen, was die Messung ihres oberflächenverstärkten Ramansignals an einzelnen Dimeren erlaubte. Solche Einzelpartikelmessungen ermöglichten zudem die Untersuchung von Polarisationsseffekten, aus denen sich Informationen über die Orientierung der Moleküle gewinnen lassen.

Die Stärke dieses Systems liegt in dem großen Gestaltungsspielraum bei der Herstellung mit DNA-Origami in Verbindung mit der Möglichkeit, Moleküle gezielt im DNA-Gerüst zu positionieren. So sind Hybridstrukturen denkbar, die eine Kartierung des plasmonischen Heißpunkts ermöglichen oder sich zur Detektion von gelösten Molekülen in extrem geringer Konzentration einsetzen ließen.

Das zweite Konzept war auf die Verwendung von oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie in einer flüssigen Lipidmembran ausgerichtet, bei der die Fixierung einzelner Bestandteile einen Eingriff in grundlegenden Eigenschaften des untersuchten Systems darstellen. Hier wurden großflächige Felder aus Goldnanodreiecken verwendet, die in eine substratgebundene Lipidmembran eingebettet waren. Die Goldstrukturen lenkten die Diffusion der Membranmoleküle durch die Bereiche zwischen den Dreieckspitzen, in denen sich bei optischer Anregung

plasmonische Heißpunkte bilden. Die dortige Oberflächenverstärkung des Raman-signals erlaubte die Detektion und Identifizierung in der Membran befindlicher Moleküle.

Mit der substratgebundene Lipidmembran bietet dieses System eine geeignete Oberfläche für Messungen an lebenden Zellen. Die Goldstrukturen würden dabei sowohl zur Lenkung von Rezeptoren in der aufliegenden Zellmembran als auch zur spektroskopischen Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Zell- und substratgebundener Lipidmembran dienen.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, dass plasmonischen Nanoantennen die selektive Emissionsverstärkung der aufwärtskonvertierten Lumineszenz von Er/Yb-dotierten Nanokristallen ermöglichen. Dabei wurden Felder aus Goldnanodreiecken verschiedener Größe untersucht, die mit den Nanokristallen dekoriert wurden. Bei Überlagerung mit der Plasmonenresonanz zeigte sich eine selektive Verstärkung der Emissionslinien der Nanokristalle, was zu einer Verformung des aufwärtskonvertierten Lumineszenzspektrum führte.

Mit plasmonischen Strukturen, deren Plasmonenresonanz auf die Emission der Nanokristalle abgestimmt sind, eröffnen sich neue Möglichkeiten für die Untersuchung der Oberflächenverstärkung aufwärtskonvertierter Prozesse. Interessant wären hierbei die Messung von Polarisationsseffekten an einzelnen Aufwärtskonverter oder auch die plasmonischen Beeinflussung von Aufwärtskonvertern mit einem komplexeren Übergangsschema. Umgekehrt könnte die Emissionsverstärkung außerdem zur Detektion magnetischer Nahfelder eingesetzt werden.

A. Anhang

A.1. Abkürzungen

- Au - Gold
- AuNP - Gold-Nanopartikel
- APD - engl. *Avalanche photo-diod*, Lawinenphotodiode
- b. E. - beliebige Einheiten
- DFM - Dunkelfeldmikroskop
- DOPC - 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (Phospholipid), s. 1.4.1
- DNA - engl. *Deoxyribonucleic acid*, Desoxyribonukleinsäure
- ESL - Elektronenstrahlolithografie
- ETU - engl. *Energy transfer upconversion*, Aufwärtskonversion durch Energietransfer, s. Abschnitt 1.5.
- FWHM - engl. *Full-width at half maximum*, Bezeichnung für die volle Breite eines Peaks bei der Hälfte seiner Amplitude
- FDTD - engl. *Finite-difference time-domain*, Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich
- FRAP - engl. *Fluorescence Recovery after Photobleaching*
- LOP - lokale Oberflächenplasmonen
- LOPR - lokale Oberflächenplasmonen-Resonanz
- MS - engl. *Mesh size*, Gitterzellengröße, siehe Abschnitt 2.2
- PML - engl. *Perfectly matched layer*, Berechnungsvolumenabschluss in FDTD-Berechnungen, s. 2.2

- REM - Rasterelektronenmikroskop
- SERS - engl. *Surface-enhanced Raman spectroscopy*, oberflächenverstärkte Raman-Streuung
- SLB - engl. *Supported lipid membrane*, substratgebundene zweilagige Lipidmembran
- SUV - engl. *Small unilamellar vesicle*, kleine unilamellare Vesikel
- TEM - Transmissionselektronenmikroskop
- TFSF - engl. *Total-field scattered-field*, eine Lichtquelle in FDTD-Berechnungen, s. 2.2
- TIR - engl. *Total internal reflection*, interne Totalreflektion
- UCNP - engl. *Upconverting nanoparticle*, aufwärtskonvertierende Nanopartikel

Literaturverzeichnis

- [1] Michael Faraday. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147:145–181, 1857. 01923. [→ Seite 1]
- [2] Henry Siedentopf and Richard Zsigmondy. Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser. *Annalen der Physik*, 315(1):1–39, 1902. 00225. [→ Seite 1]
- [3] Louis Lorenz. *Lysbevægelsen i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle*. na, 1890. 00173. [→ Seite 1]
- [4] Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908. [→ Seiten 1,5]
- [5] David Bohm and David Pines. A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas. *Physical Review*, 92(3):609–625, November 1953. 01401. [→ Seite 1]
- [6] Stefan Alexander Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media, 2007. 03915. [→ Seiten 1, 6,8]
- [7] S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed. Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3073–3077, April 1999. 01136. [→ Seite 1]
- [8] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Physical Review Letters*, 88(7), January 2002. 00002. [→ Seiten 1,22]
- [9] Prashant K. Jain, Kyeong Seok Lee, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14):7238–7248, April 2006. 01885. [→ Seite 1]
- [10] R. Elghanian. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles. *Science*, 277(5329):1078–1081, August 1997. 03676. [→ Seite 1]
- [11] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sönnichsen, T. A. Klar, J. Feldmann, A. Nichtl, and K. Kürzinger. Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering. *Nano letters*, 3(7):935–938, 2003. 00635. [→ Seiten 1,12]
- [12] Alexander O. Govorov and Hugh H. Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, 2(1):30–38, February 2007. 00380. [→ Seite 1]
- [13] Joachim Stehr, Calin Hrelescu, Ralph A. Sperling, Gunnar Raschke, Michael Wunderlich, Alfons Nichtl, Dieter Heindl, Konrad Kürzinger, Wolfgang J. Parak, Tho-

- mas A. Klar, and Jochen Feldmann. Gold NanoStoves for Microsecond DNA Melting Analysis. *Nano Letters*, 8(2):619–623, February 2008. 00089. [→ Seiten 1,61]
- [14] Michael Fedoruk, Marco Meixner, Sol Carretero-Palacios, Theobald Lohmüller, and Jochen Feldmann. Nanolithography by Plasmonic Heating and Optical Manipulation of Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, 7(9):7648–7653, September 2013. 00017. [→ Seite 1]
- [15] A. S. Urban, M. Fedoruk, M. R. Horton, J. O. Rädler, F. D. Stefani, and J. Feldmann. Controlled Nanometric Phase Transitions of Phospholipid Membranes by Plasmonic Heating of Single Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, 9(8):2903–2908, August 2009. 00077. [→ Seite 1]
- [16] Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, Wei Qian, and Mostafa A. El-Sayed. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6):2115–2120, February 2006. 02511. [→ Seite 1]
- [17] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Letters*, 4(5):899–903, May 2004. 00825. [→ Seiten 1, 15,16]
- [18] Viktor Myroshnychenko, Jessica Rodríguez-Fernández, Isabel Pastoriza-Santos, Alison M. Funston, Carolina Novo, Paul Mulvaney, Luis M. Liz-Marzán, and F. Javier García de Abajo. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 37(9):1792, 2008. 00487. [→ Seiten 1, 15, 24,43]
- [19] Tolga Atay, Jung-Hoon Song, and Arto V. Nurmikko. Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole-Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime. *Nano Letters*, 4(9):1627–1631, September 2004. 00477. [→ Seiten 1,16]
- [20] Joerg Kottmann and Olivier Martin. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires. *Optics Express*, 8(12):655, June 2001. 00304. [→ Seite 1]
- [21] Martin Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 57(3):783–826, July 1985. 04431. [→ Seiten 1,27]
- [22] Chongsoo Lee and Colin D. Bain. Raman spectra of planar supported lipid bilayers. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1711(1):59–71, June 2005. Cited by 0041. [→ Seiten 1, 27, 34, 68,76]
- [23] Christy L. Haynes, Adam D. McFarland, and Richard P. Van Duyne. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 77(17):338 A–346 A, 2005. 00632. [→ Seiten 1, 2,27]
- [24] Gábor Keresztury. Raman Spectroscopy: Theory. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. 00387. [→ Seite 1]
- [25] Norman Colthup. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier, 2012. 06347. [→ Seiten 1,26]
- [26] Yoshiaki Kato and Hiroshi Takuma. Absolute Measurement of Raman-Scattering Cross Sections of Liquids. *Journal of the Optical Society of America*, 61(3):347, March 1971. 00104. [→ Seiten 1, 27,67]
- [27] V. F. Gamalii. Measurement of the raman scattering cross-section by an intracavity method. *Journal of Applied Spectroscopy*, 62(6):1001–1003, 1995. 00007. [→ Seiten 1, 27,67]

-
- [28] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev Perelman, Irving Itzkan, Ramachandra Dasari, and Michael Feld. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Physical Review Letters*, 78(9):1667–1670, March 1997. [→ Seiten 2,61]
- [29] S. Nie. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science*, 275(5303):1102–1106, February 1997. 06475. [→ Seite 2]
- [30] S.J. Lee, Z. Guan, H. Xu, and M. Moskovits. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Nanogeometry: The Plasmonic Origin of SERS. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(49):17985–17988, December 2007. [→ Seite 2]
- [31] Martin Moskovits. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6-7):485–496, June 2005. 00911. [→ Seiten 2,28]
- [32] Sergei Kühn, Ulf Håkanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical review letters*, 97(1):017402, 2006. 01016. [→ Seite 2]
- [33] E. Dulkeith, A. C. Morteau, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller, and D. I. Gittins. Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. *Physical Review Letters*, 89(20), October 2002. 00831. [→ Seiten 2,25]
- [34] M. Ringler, A. Schwemer, M. Wunderlich, A. Nichtl, K. Kürzinger, T. Klar, and J. Feldmann. Shaping Emission Spectra of Fluorescent Molecules with Single Plasmonic Nanoresonators. *Physical Review Letters*, 100(20), May 2008. 00198. [→ Seiten 2, 23,25]
- [35] Anika Kinkhabwala, Zongfu Yu, Shanhui Fan, Yuri Avlasevich, Klaus Müllen, and W. E. Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3(11):654–657, November 2009. 00655. [→ Seite 2]
- [36] Feng Wang, Wee Beng Tan, Yong Zhang, Xianping Fan, and Minquan Wang. Luminescent nanomaterials for biological labelling. *Nanotechnology*, 17(1):R1–R13, January 2006. 00411. [→ Seiten 2, 35,81]
- [37] Frans van de Rijke, Henry Zijlmans, Shang Li, Tim Vail, Anton K. Raap, R. Sam Niedbala, and Hans J. Tanke. Up-converting phosphor reporters for nucleic acid microarrays. *Nat Biotech*, 19(3):273–276, March 2001. 00383. [→ Seiten 2, 35,81]
- [38] R. Sam Niedbala, Hans Feindt, Keith Kardos, Timothy Vail, Jarrett Burton, Barbara Bielska, Shang Li, David Milunic, Peter Bourdelle, and Remo Vallejo. Detection of Analytes by Immunoassay Using Up-Converting Phosphor Technology. *Analytical Biochemistry*, 293(1):22–30, June 2001. 00268. [→ Seiten 2, 35,81]
- [39] Vineet Kumar Rai, Leonardo de S. Menezes, Cid B. de Araújo, Luciana R. P. Kassab, Davinson M. da Silva, and Renata A. Kobayashi. Surface-plasmon-enhanced frequency upconversion in Pr³⁺ doped tellurium-oxide glasses containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 103(9):093526, 2008. 00000. [→ Seiten 2,36]

- [40] L. Sudheendra, Volkan Ortalan, Sanchita Dey, Nigel D. Browning, and Ian M. Kennedy. Plasmonic Enhanced Emissions from Cubic $\text{NaYF}_4:\text{Yb:Er/Tm}$ Nanophosphors. *Chemistry of Materials*, 23(11):2987–2993, June 2011. 00000. [→ Seiten 2, 36,81]
- [41] Hua Zhang, Yujing Li, Ivan A. Ivanov, Yongquan Qu, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Plasmonic Modulation of the Upconversion Fluorescence in $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Tm}$ Hexaplate Nanocrystals Using Gold Nanoparticles or Nanoshells. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(16):2865–2868, April 2010. 00183. [→ Seiten 2, 36,81]
- [42] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel, and J. Feldmann. Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Physical Review Letters*, 80(19):4249–4252, May 1998. 00648. [→ Seite 5]
- [43] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(3):409–453, July 2000. 01290. [→ Seiten 5,22]
- [44] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3):668–677, January 2003. 05225. [→ Seiten 5, 6,18]
- [45] Katherine A. Willets and Richard P. Van Duyne. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):267–297, May 2007. 01876. [→ Seite 5]
- [46] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306(3):566–613, 1900. 00758. [→ Seite 7]
- [47] Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 4., verb. Aufl. edition, 2013. 00216. [→ Seite 7]
- [48] John David Jackson and Ronald F. Fox. Classical electrodynamics. *American Journal of Physics*, 67(9):841–842, 1999. 00128. [→ Seiten 7, 10, 11, 13,21]
- [49] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, December 1972. Cited by 7283. [→ Seiten 7, 8, 45,46]
- [50] Marcos M. Alvarez, Joseph T. Khoury, T. Gregory Schaaff, Marat N. Shafigullin, Igor Vezmar, and Robert L. Whetten. Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19):3706–3712, May 1997. 01106. [→ Seite 8]
- [51] Alexandre Vial, Anne-Sophie Grimault, Demetrio Macías, Dominique Barchiesi, and Marc de la Chapelle. Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. *Physical Review B*, 71(8), February 2005. 00324. [→ Seiten 8,9]
- [52] N. Egede Christensen and B. O. Seraphin. Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold. *Physical Review B*, 4(10):3321–3344, November 1971. 00370. [→ Seite 8]
- [53] Aleksandar D. Rakic, Aleksandra B. Djurišić, Jovan M. Elazar, and Marian L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied optics*, 37(22):5271–5283, 1998. 01161. [→ Seite 9]

-
- [54] Leslie Allen and Joseph H. Eberly. *Optical resonance and two-level atoms*. Courier Corporation, 2012. 04835. [→ Seite 11]
 - [55] Hitoshi Kuwata, Hiroharu Tamaru, Kunio Esumi, and Kenjiro Miyano. Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation. *Applied Physics Letters*, 83(22):4625, 2003. 00235. [→ Seite 12]
 - [56] Jeffrey N. Anker, W. Paige Hall, Olga Lyandres, Nilam C. Shah, Jing Zhao, and Richard P. Van Duyne. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*, 7(6):442–453, June 2008. 02411. [→ Seite 12]
 - [57] Encai Hao, George C. Schatz, and Joseph T. Hupp. Synthesis and Optical Properties of Anisotropic Metal Nanoparticles. *Journal of Fluorescence*, 14(4):331–341, July 2004. [→ Seiten 13, 18,19]
 - [58] Pandian Senthil Kumar, Isabel Pastoriza-Santos, Benito Rodríguez-González, F Javier García de Abajo, and Luis M Liz-Marzán. High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology*, 19(1):015606, January 2008. 00287. [→ Seite 13]
 - [59] Feng Hao, Colleen L. Nehl, Jason H. Hafner, and Peter Nordlander. Plasmon Resonances of a Gold Nanostar. *Nano Letters*, 7(3):729–732, March 2007. 00390. [→ Seite 13]
 - [60] Prashant K. Jain, Wenyu Huang, and Mostafa A. El-Sayed. On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation. *Nano Letters*, 7(7):2080–2088, July 2007. 00747. [→ Seiten 14, 15,16]
 - [61] N. Liu, M. Hentschel, T. Weiss, A. P. Alivisatos, and H. Giessen. Three-Dimensional Plasmon Rulers. *Science*, 332(6036):1407–1410, June 2011. 00260. [→ Seite 15]
 - [62] Michael Kasha. Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates. *Radiation research*, 20(1):55–70, 1963. 00996. [→ Seite 15]
 - [63] Beverly Z. Packard, Dmitri D. Topygin, Akira Komoriya, and Ludwig Brand. Intramolecular Resonance Dipole-Dipole Interactions in a Profluorescent Protease Substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(4):752–758, January 1998. 00029. [→ Seite 16]
 - [64] Isabel Romero, Javier Aizpurua, Garnett W. Bryant, and F. Javier García De Abajo. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers. *Optics Express*, 14(21):9988, 2006. 00000. [→ Seiten 16,79]
 - [65] J. Aizpurua, Garnett W. Bryant, Lee J. Richter, F. J. García de Abajo, Brian K. Kelley, and T. Mallouk. Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy. *Physical Review B*, 71(23), June 2005. 00454. [→ Seite 16]
 - [66] Carsten Sönnichsen, Björn M Reinhard, Jan Liphardt, and A Paul Alivisatos. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nature Biotechnology*, 23(6):741–745, June 2005. 00924. [→ Seite 16]
 - [67] Linda Gunnarsson, Tomas Rindzevicius, Juris Prikulis, Bengt Kasemo, Mikael Käll, Shengli Zou, and George C. Schatz. Confined Plasmons in Nanofabricated Single Silver Particle Pairs: Experimental Observations of Strong Interparticle

- Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(3):1079–1087, January 2005. 00393. [→ Seite 16]
- [68] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner. Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. *Physical Review Letters*, 94(1), January 2005. 00786. [→ Seiten 17,20]
- [69] Arvind Sundaramurthy, K. Crozier, G. Kino, D. Fromm, P. Schuck, and W. Moerner. Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles. *Physical Review B*, 72, October 2005. [→ Seite 18]
- [70] Kevin L. Shuford, Mark A. Ratner, and George C. Schatz. Multipolar excitation in triangular nanoprisms. *The Journal of Chemical Physics*, 123(11):114713, 2005. [→ Seiten 18, 19,24]
- [71] Jaysen Nelayah, Mathieu Kociak, Odile Stéphan, F. Javier García de Abajo, Marcel Tencé, Luc Henrard, Dario Taverna, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Christian Colliex. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, 3(5):348–353, May 2007. 00562. [→ Seite 18]
- [72] Matthias Rang, Andrew C. Jones, Fei Zhou, Zhi-Yuan Li, Benjamin J. Wiley, Younan Xia, and Markus B. Raschke. Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms. *Nano Letters*, 8(10):3357–3363, October 2008. 00155. [→ Seite 18]
- [73] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and C. Colliex. Two-Dimensional Quasistatic Stationary Short Range Surface Plasmons in Flat Nanoprisms. *Nano Letters*, 10(3):902–907, March 2010. [→ Seiten 19,48]
- [74] Jörg Merlein, Matthias Kahl, Annika Zuschlag, Alexander Sell, Andreas Halm, Johannes Boneberg, Paul Leiderer, Alfred Leitenstorfer, and Rudolf Bratschitsch. Nanomechanical control of an optical antenna. *Nature Photonics*, 2(4):230–233, March 2008. [→ Seite 20]
- [75] David P. Fromm, Arvind Sundaramurthy, P. James Schuck, Gordon Kino, and W. E. Moerner. Gap-Dependent Optical Coupling of Single “Bowtie” Nanoantennas Resonant in the Visible. *Nano Letters*, 4(5):957–961, May 2004. 00466. [→ Seite 20]
- [76] Holger Fischer and Olivier J. F. Martin. Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas. *Optics Express*, 16(12):9144–9154, June 2008. [→ Seite 20]
- [77] John C. Hulteen. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3):1553, May 1995. 01203. [→ Seiten 20, 48,69]
- [78] U. Ch. Fischer. Submicroscopic pattern replication with visible light. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(4):881, November 1981. 00378. [→ Seiten 20, 48,69]
- [79] Joel Gersten and Abraham Nitzan. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. *The Journal of Chemical Physics*, 75(3):1139, 1981. 00619. [→ Seiten 21, 23,25]
- [80] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D. Gittins, K. Mayya, and F. Caruso. Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles.

- Physical Review B*, 70(20), November 2004. 00241. [→ Seite 22]
- [81] Hailong Hu, Huigao Duan, Joel K. W. Yang, and Ze Xiang Shen. Plasmon-Modulated Photoluminescence of Individual Gold Nanostructures. *ACS Nano*, 6(11):10147–10155, November 2012. 00028. [→ Seite 22]
- [82] Alexei Tcherniak, Sergio Dominguez-Medina, Wei-Shun Chang, Pattanawit Swanglap, Liane S. Slaughter, Christy F. Landes, and Stephan Link. One-Photon Plasmon Luminescence and Its Application to Correlation Spectroscopy as a Probe for Rotational and Translational Dynamics of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(32):15938–15949, August 2011. [→ Seite 22]
- [83] Mona B. Mohamed, Victor Volkov, Stephan Link, and Mostafa A. El-Sayed. The ‘lightning’ gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chemical Physics Letters*, 317(6):517–523, February 2000. 00000. [→ Seite 22]
- [84] Tigran V. Shahbazyan. Theory of Plasmon-Enhanced Metal Photoluminescence. *Nano Letters*, 13(1):194–198, January 2013. 00016. [→ Seite 22]
- [85] E.C. LeRu, Blackie.E., M. Meyer, and P.G. Etchegoin. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(37):13794–13803, September 2007. Cited by 0000. [→ Seiten 22,29]
- [86] J.P. Heritage, J.G. Bergman, A. Pinczuk, and J.M. Worlock. Surface picosecond raman gain spectroscopy of a cyanide monolayer on silver. *Chemical Physics Letters*, 67(2-3):229–232, November 1979. 00111. [→ Seiten 22,29]
- [87] U Kreibig and M Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer-Verlag, 1995. 07066. [→ Seite 22]
- [88] E. J. Heilweil and R. M. Hochstrasser. Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. *The Journal of Chemical Physics*, 82(11):4762, 1985. 00152. [→ Seite 22]
- [89] Enrico Fermi. *Nuclear physics*. Univ. of Chicago Press, Chicago, rev. ed., reprint edition, 1974. 00432. [→ Seite 23]
- [90] Edward M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69:681, 1946. 03337. [→ Seite 23]
- [91] Moritz Ringler. *Plasmonische Nahfeldresonatoren aus zwei biokonjugierten Goldnanopartikeln*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, München, May 2008. 00000. [→ Seite 23]
- [92] G. Sun and J. B. Khurgin. Origin of giant difference between fluorescence, resonance, and nonresonance Raman scattering enhancement by surface plasmons. *Physical Review A*, 85(6), June 2012. 00018. [→ Seiten 23,29]
- [93] G. Sun, J. B. Khurgin, and C. C. Yang. Impact of high-order surface plasmon modes of metal nanoparticles on enhancement of optical emission. *Applied Physics Letters*, 95(17):171103, 2009. 00042. [→ Seite 24]
- [94] E. Dulkeith, M. Ringler, T. A. Klar, J. Feldmann, A. Muñoz Javier, and W. J. Parak. Gold Nanoparticles Quench Fluorescence by Phase Induced Radiative Rate Suppression. *Nano Letters*, 5(4):585–589, April 2005. 00481. [→ Seite 25]

- [95] Pascal Anger, Palash Bharadwaj, and Lukas Novotny. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11), March 2006. 01517. [→ Seite 25]
- [96] O. G. Tovmachenko, C. Graf, D. J. van den Heuvel, A. van Blaaderen, and H. C. Gerritsen. Fluorescence Enhancement by Metal-Core/Silica-Shell Nanoparticles. *Advanced Materials*, 18(1):91–95, January 2006. 00224. [→ Seite 25]
- [97] Derek A. Long. *The Raman Effect*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, April 2002. 00100. [→ Seite 26]
- [98] Laurence A. Nafie. INFRARED AND RAMAN VIBRATIONAL OPTICAL ACTIVITY: Theoretical and Experimental Aspects. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48(1):357–386, October 1997. 00254. [→ Seite 26]
- [99] Hans Naus and Wim Ubachs. Experimental verification of Rayleigh scattering cross sections. *Optics Letters*, 25(5):347–349, 2000. 00097. [→ Seite 27]
- [100] P. D. Maker and R. W. Terhune. Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in the Electric Field Strength. *Physical Review*, 137(3A):A801–A818, February 1965. 01293. [→ Seite 27]
- [101] Conor L. Evans and X. Sunney Xie. Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: Chemical Imaging for Biology and Medicine. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1(1):883–909, July 2008. 00544. [→ Seite 27]
- [102] R. M. Martin and L. M. Falicov. Resonant raman scattering. In *Light scattering in Solids I*, pages 79–145. Springer, 1983. 00065. [→ Seite 27]
- [103] A. Otto. Surface-enhanced Raman scattering of adsorbates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22(12):743–752, December 1991. 00196. [→ Seite 27]
- [104] George C. Schatz and Richard P. Van Duyne. Electromagnetic Mechanism of Surface-Enhanced Spectroscopy. In John M. Chalmers and Peter R. Griffiths, editors, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, August 2006. 00000. [→ Seite 27]
- [105] H. Chew, P. J. McNulty, and M. Kerker. Model for Raman and fluorescent scattering by molecules embedded in small particles. *Physical Review A*, 13(1):396–404, January 1976. 00239. [→ Seite 27]
- [106] Max Karl Ernst Ludwig Planck. Zur theorie des gesetzes der energieverteilung im normalspectrum. *Verhandl. Dtsch. Phys. Ges.*, 2:237, 1900. 00524. [→ Seite 28]
- [107] T.E. Furtak and J. Reyes. A critical analysis of theoretical models for the giant Raman effect from adsorbed molecules. *Surface Science*, 93(2-3):351–382, March 1980. 00289. [→ Seite 28]
- [108] A. Otto, J. Timper, J. Billmann, G. Kovacs, and I. Pockrand. Surface roughness induced electronic Raman scattering. *Surface Science*, 92(1):L55–L57, February 1980. 00096. [→ Seite 28]
- [109] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen. Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation. *Physical Review Letters*, 46(2):145–148, January 1981. 00494. [→ Seite 28]
- [110] Sumeet Mahajan, Robin M. Cole, Jonathon D. Speed, Suzanne H. Pelfrey, Andrea E. Russell, Philip N. Bartlett, Stephen M. Barnett, and Jeremy J. Baumberg. Understanding the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy “Background”

- [†]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(16):7242–7250, April 2010. 00000. [→ Seite 29]
- [111] Junghuei Chen and Nadrian C. Seeman. Synthesis from DNA of a molecule with the connectivity of a cube. *Nature*, 350(6319):631–633, April 1991. 00879. [→ Seiten 29,53]
- [112] Paul W. K. Rothemund. Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns. *Nature*, 440(7082):297–302, March 2006. 02227. [→ Seiten 29, 30,53]
- [113] Shawn M. Douglas, Hendrik Dietz, Tim Liedl, Björn Högberg, Franziska Graf, and William M. Shih. Self-assembly of DNA into nanoscale three-dimensional shapes. *Nature*, 459(7245):414–418, May 2009. 00668. [→ Seiten 29,53]
- [114] Nadrian C. Seeman. Nanomaterials Based on DNA. *Annual Review of Biochemistry*, 79(1):65–87, June 2010. 00371. [→ Seiten 29, 30,31]
- [115] Dmytro Nykypanchuk, Mathew M. Maye, Daniel van der Lelie, and Oleg Gang. DNA-guided crystallization of colloidal nanoparticles. *Nature*, 451(7178):549–552, January 2008. 00666. [→ Seiten 30, 31,53]
- [116] A. Paul Alivisatos, Kai P. Johnsson, Xiaogang Peng, Troy E. Wilson, Colin J. Loweth, Marcel P. Bruchez, and Peter G. Schultz. Organization of ‘nanocrystal molecules’ using DNA. *Nature*, 382(6592):609–611, August 1996. 02414. [→ Seiten 30, 31,53]
- [117] Xiaoyang Xu, Nathaniel L. Rosi, Yuhuang Wang, Fengwei Huo, and Chad A. Mirkin. Asymmetric Functionalization of Gold Nanoparticles with Oligonucleotides. *Journal of the American Chemical Society*, 128(29):9286–9287, July 2006. 00215. [→ Seiten 30, 31,53]
- [118] Jiwen Zheng, Pamela E. Constantinou, Christine Micheel, A. Paul Alivisatos, Richard A. Kiehl, and Nadrian C. Seeman. Two-Dimensional Nanoparticle Arrays Show the Organizational Power of Robust DNA Motifs. *Nano Letters*, 6(7):1502–1504, July 2006. 00290. [→ Seiten 30, 31,53]
- [119] Yi Chen and Wenlong Cheng. DNA-based plasmonic nanoarchitectures: from structural design to emerging applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 4(6):587–604, November 2012. 00004. [→ Seiten 30,31]
- [120] Baoquan Ding, Zhengtao Deng, Hao Yan, Stefano Cabrini, Ronald N. Zuckermann, and Jeffrey Bokor. Gold Nanoparticle Self-Similar Chain Structure Organized by DNA Origami. *Journal of the American Chemical Society*, 132(10):3248–3249, March 2010. 00203. [→ Seiten 30, 31,53]
- [121] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, and F. Capasso. Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters. *Science*, 328(5982):1135–1138, May 2010. 00569. [→ Seiten 30, 31,53]
- [122] Anton Kuzyk, Robert Schreiber, Zhiyuan Fan, Günther Pardatscher, Eva-Maria Roller, Alexander Högele, Friedrich C. Simmel, Alexander O. Govorov, and Tim Liedl. DNA-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response. *Nature*, 483(7389):311–314, March 2012. 00302. [→ Seiten 30,31]
- [123] Alexander J. Mastroianni, Shelley A. Claridge, and A. Paul Alivisatos. Pyramidal and Chiral Groupings of Gold Nanocrystals Assembled Using DNA Scaffolds.

- Journal of the American Chemical Society*, 131(24):8455–8459, June 2009. 00213. [→ Seiten 30, 31,53]
- [124] Xibo Shen, Chen Song, Jinye Wang, Dangwei Shi, Zhengang Wang, Na Liu, and Baoquan Ding. Rolling Up Gold Nanoparticle-Dressed DNA Origami into Three-Dimensional Plasmonic Chiral Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 134(1):146–149, January 2012. 00000. [→ Seiten 30,31]
- [125] Luis M. Liz-Marzán. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir*, 22(1):32–41, January 2006. 00953. [→ Seiten 30,31]
- [126] G. P. Acuna, F. M. Moller, P. Holzmeister, S. Beater, B. Lalkens, and P. Tinnefeld. Fluorescence Enhancement at Docking Sites of DNA-Directed Self-Assembled Nanoantennas. *Science*, 338(6106):506–510, October 2012. 00103. [→ Seiten 31,53]
- [127] Carlos Ernesto Castro, Fabian Kilchherr, Do-Nyun Kim, Enrique Lin Shiao, Tobias Wauer, Philipp Wortmann, Mark Bathe, and Hendrik Dietz. A primer to scaffolded DNA origami. *Nature Methods*, 8(3):221–229, March 2011. 00189. [→ Seite 31]
- [128] Paul WK Rothmund. Design of DNA origami. In *Proceedings of the 2005 IEEE/ACM International conference on Computer-aided design*, pages 471–478. IEEE Computer Society, 2005. 00041. [→ Seite 31]
- [129] Adrian Parsegian. Energy of an Ion crossing a Low Dielectric Membrane: Solutions to Four Relevant Electrostatic Problems. *Nature*, 221(5183):844–846, March 1969. 00747. [→ Seite 32]
- [130] L.K. Tamm and H.M. McConnell. Supported phospholipid bilayers. *Biophysical Journal*, 47(1):105–113, January 1985. 00965. [→ Seite 32]
- [131] Alexey Sharonov, Rakeshwar Bandichhor, Kevin Burgess, Anca D. Petrescu, Friedhelm Schroeder, Ann B. Kier, and Robin M. Hochstrasser. Lipid Diffusion from Single Molecules of a Labeled Protein Undergoing Dynamic Association with Giant Unilamellar Vesicles and Supported Bilayers. *Langmuir*, 24(3):844–850, February 2008. [→ Seite 32]
- [132] Mark S. Bretscher. Asymmetrical Lipid Bilayer Structure for Biological Membranes. *Nature New Biology*, 236(61):11–12, March 1972. Cited by 0439. [→ Seiten 32,67]
- [133] S. J. Singer and G. L. Nicolson. The Fluid Mosaic Model of the Structure of Cell Membranes. *Science*, 175(4023):720–731, February 1972. Cited by 7177. [→ Seiten 33,67]
- [134] E. Sackmann. Supported Membranes: Scientific and Practical Applications. *Science*, 271(5245):43–48, January 1996. [→ Seite 33]
- [135] Duncan J. McGillivray, Gintaras Valincius, Frank Heinrich, Joseph W.F. Robertson, David J. Vanderah, Wilma Febo-Ayala, Ilja Ignatjev, Mathias Lösche, and John J. Kasianowicz. Structure of Functional *Staphylococcus aureus* α -Hemolysin Channels in Tethered Bilayer Lipid Membranes. *Biophysical Journal*, 96(4):1547–1553, February 2009. 00071. [→ Seite 33]
- [136] Jay T. Groves, Nick Ulman, and Steven G. Boxer. Micropatterning Fluid Lipid Bilayers on Solid Supports. *Science*, 275(5300):651–653, January 1997. Cited by

0464. [→ Seiten 33,69]
- [137] Hideki Nabika, Atsushi Sasaki, Baku Takimoto, Yoshitaka Sawai, Shengtai He, and Kei Murakoshi. Controlling Molecular Diffusion in Self-Spreading Lipid Bilayer Using Periodic Array of Ultra-Small Metallic Architecture on Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 127(48):16786–16787, December 2005. Cited by 0042. [→ Seiten 33,69]
- [138] Theobald Lohmüller, Sara Triffo, Geoff P. O’Donoghue, Qian Xu, Michael P. Coyle, and Jay T. Groves. Supported Membranes Embedded with Fixed Arrays of Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, page 111011130133001, October 2011. [→ Seiten 33,48]
- [139] Jay T Groves and John Kuriyan. Molecular mechanisms in signal transduction at the membrane. *Nature Structural & Molecular Biology*, 17(6):659–665, May 2010. Cited by 0061. [→ Seiten 33,67]
- [140] Jean-Luc Guerquin-Kern, Ting-Di Wu, Carmen Quintana, and Alain Croisy. Progress in analytical imaging of the cell by dynamic secondary ion mass spectrometry (SIMS microscopy). *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1724(3):228–238, August 2005. 00173. [→ Seite 33]
- [141] Daniel Axelrod. Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy in Cell Biology. *Traffic*, 2(11):764–774, November 2001. Cited by 0541. [→ Seiten 33,67]
- [142] Jonathan M. Crane, Volker Kiessling, and Lukas K. Tamm. Measuring Lipid Asymmetry in Planar Supported Bilayers by Fluorescence Interference Contrast Microscopy. *Langmuir*, 21(4):1377–1388, February 2005. Cited by 0069. [→ Seiten 33,67]
- [143] A. P. Wong. Molecular topography imaging by intermembrane fluorescence resonance energy transfer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(22):14147–14152, October 2002. Cited by 0035. [→ Seiten 33,67]
- [144] Ana J. García-Sáez, Dolores C. Carrer, and Petra Schwille. Fluorescence Correlation Spectroscopy for the Study of Membrane Dynamics and Organization in Giant Unilamellar Vesicles. In Volkmar Weissig, editor, *Liposomes*, volume 606, pages 493–508. Humana Press, Totowa, NJ, 2010. Cited by 0000. [→ Seiten 33,67]
- [145] F. Lhert, D. Blaudez, C. Heywang, and J.-M. Turlet. Free-Standing Black Films: An Alternative to Langmuir Monolayers for the Study by Raman Spectroscopy of Peptide-Phospholipid Interaction in Ultrathin Films. *Langmuir*, 18(2):512–518, January 2002. [→ Seiten 34,68]
- [146] Feng Wang and Xiaogang Liu. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society Reviews*, 38(4):976–989, 2009. 01110. [→ Seiten 35,81]
- [147] P.J. Schuck, K.A. Willets, D.P. Fromm, R.J. Twieg, and W.E. Moerner. A novel fluorophore for two-photon-excited single-molecule fluorescence. *Molecular Nanoscience In honour of Daniel S. Chemla on his 65th birthday*, 318(1-2):7–11, November 2005. 00025. [→ Seite 35]
- [148] Emory M. Chan. Combinatorial approaches for developing upconverting nanomaterials: high-throughput screening, modeling, and applications. *Chemical Society Reviews*, 2015. 00001. [→ Seiten 35, 83,89]

- [149] Guanying Chen, Hailong Qiu, Paras N. Prasad, and Xiaoyuan Chen. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chemical Reviews*, 114(10):5161–5214, May 2014. 00127. [→ Seite 35]
- [150] N. Menyuk. NaYF₄ : Yb,Er—an efficient upconversion phosphor. *Applied Physics Letters*, 21(4):159, 1972. 00195. [→ Seite 35]
- [151] Rufaihah Abdul Jalil and Yong Zhang. Biocompatibility of silica coated NaYF₄ upconversion fluorescent nanocrystals. *Biomaterials*, 29(30):4122–4128, October 2008. 00000. [→ Seite 35]
- [152] Marcin Nyk, Rajiv Kumar, Tymish Y. Ohulchanskyy, Earl J. Bergey, and Paras N. Prasad. High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Doped Fluoride Nanophosphors. *Nano Letters*, 8(11):3834–3838, November 2008. 00000. [→ Seite 35]
- [153] M. A Green. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006. 00079. [→ Seite 35]
- [154] Xiaoyong Huang, Sanyang Han, Wei Huang, and Xiaogang Liu. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.*, 42(1):173–201, 2013. 00287. [→ Seite 35]
- [155] Yiqing Lu, Jiangbo Zhao, Run Zhang, Yujia Liu, Deming Liu, Ewa M. Goldys, Xusan Yang, Peng Xi, Anwar Sunna, Jie Lu, Yu Shi, Robert C. Leif, Yujing Huo, Jian Shen, James A. Piper, J. Paul Robinson, and Dayong Jin. Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals. *Nature Photonics*, 8(1):32–36, December 2013. 00043. [→ Seite 35]
- [156] Jiseok Lee, Paul W. Bisso, Rathi L. Srinivas, Jae Jung Kim, Albert J. Swiston, and Patrick S. Doyle. Universal process-inert encoding architecture for polymer microparticles. *Nature Materials*, 13(5):524–529, April 2014. 00025. [→ Seite 35]
- [157] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, and R. Macfarlane. A Three-Color, Solid-State, Three-Dimensional Display. *Science*, 273(5279):1185–1189, August 1996. 00000. [→ Seite 35]
- [158] Feng Wang, Yu Han, Chin Seong Lim, Yunhao Lu, Juan Wang, Jun Xu, Hongyu Chen, Chun Zhang, Minghui Hong, and Xiaogang Liu. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. *Nature*, 463(7284):1061–1065, February 2010. 01085. [→ Seite 35]
- [159] John-Christopher Boyer and Frank C. J. M. van Veggel. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. *Nanoscale*, 2(8):1417, 2010. 00000. [→ Seiten 36,81]
- [160] Christian Girard and Alain Dereux. Near-field optics theories. *Reports on Progress in Physics*, 59(5):657–699, May 1996. 00452. [→ Seite 43]
- [161] Jasmin Smajic, Christian Hafner, Ludmila Raguin, Kakhabe Tavzarashvili, and Matthew Mishrikey. Comparison of Numerical Methods for the Analysis of Plasmonic Structures. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6(3):763–774, March 2009. 00038. [→ Seite 43]
- [162] Kane Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media. *Antennas and Propagation, IEEE Transacti-*

- ons on, 14(3):302–307, 1966. 11877. [→ Seite 43]
- [163] Edward Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, Orlando, 1985. [→ Seiten 45,46]
- [164] Paul Kühler, Eva-Maria Roller, Robert Schreiber, Tim Liedl, Theobald Lohmüller, and Jochen Feldmann. Plasmonic DNA-Origami Nanoantennas for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 14(5):2914–2919, May 2014. 00000. [→ Seiten 48, 55, 56, 58, 61,62]
- [165] Per Hanarp, Duncan S Sutherland, Julie Gold, and Bengt Kasemo. Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3):23–36, March 2003. 00227. [→ Seite 48]
- [166] Chiseki Haginoya, Masayoshi Ishibashi, and Kazuyuki Koike. Nanostructure array fabrication with a size-controllable natural lithography. *Applied Physics Letters*, 71(20):2934, 1997. [→ Seite 48]
- [167] Adam Kosiorek, Witold Kandulski, Hanna Glaczynska, and Michael Giersig. Fabrication of Nanoscale Rings, Dots, and Rods by Combining Shadow Nanosphere Lithography and Annealed Polystyrene Nanosphere Masks. *Small*, 1(4):439–444, April 2005. [→ Seite 48]
- [168] Seung Man Yang, Se Gyu Jang, Dae Geun Choi, Sarah Kim, and Hyung Kyun Yu. Nanomachining by Colloidal Lithography. *Small*, 2(4):458–475, April 2006. 00405. [→ Seite 48]
- [169] Piotr Patoka and Michael Giersig. Self-assembly of latex particles for the creation of nanostructures with tunable plasmonic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21(42):16783, 2011. 00012. [→ Seite 49]
- [170] Wan-Chen Lin, Cheng-Han Yu, Sara Triffo, and Jay T. Groves. Supported membrane formation, characterization, functionalization, and patterning for application in biological science and technology. *Current protocols in chemical biology*, pages 235–269, 2010. 00018. [→ Seite 51]
- [171] Sherri Rinker, Yonggang Ke, Yan Liu, Rahul Chhabra, and Hao Yan. Self-assembled DNA nanostructures for distance-dependent multivalent ligand–protein binding. *Nature Nanotechnology*, 3(7):418–422, July 2008. 00222. [→ Seite 53]
- [172] Jürgen J. Schmied, Carsten Forthmann, Enrico Pibiri, Birka Lalkens, Philipp Nickels, Tim Liedl, and Philip Tinnefeld. DNA Origami Nanopillars as Standards for Three-Dimensional Superresolution Microscopy. *Nano Letters*, 13(2):781–785, February 2013. 00015. [→ Seite 53]
- [173] Ingo H. Stein, Verena Schüller, Philip Böhm, Philip Tinnefeld, and Tim Liedl. Single-Molecule FRET Ruler Based on Rigid DNA Origami Blocks. *ChemPhysChem*, 12(3):689–695, February 2011. 00055. [→ Seite 55]
- [174] Cory C. Pye and Wolfram W. Rudolph. An ab Initio, Infrared, and Raman Investigation of Phosphate Ion Hydration. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(41):8746–8755, October 2003. 00040. [→ Seite 58]
- [175] H. Zipper. Investigations on DNA intercalation and surface binding by SYBR Green I, its structure determination and methodological implications. *Nucleic Acids Research*, 32(12):e103–e103, July 2004. 00444. [→ Seite 59]

- [176] Liviu Movileanu, James M. Benevides, and George J. Thomas. Temperature dependence of the raman spectrum of DNA. Part I—Raman signatures of pre-melting and melting transitions of poly(dA-dT)·poly(dA-dT). *Journal of Raman Spectroscopy*, 30(8):637–649, August 1999. 00071. [→ Seiten 60,61]
- [177] Aoune Barhoumi, Dongmao Zhang, Felicia Tam, and Naomi J. Halas. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of DNA. *Journal of the American Chemical Society*, 130(16):5523–5529, April 2008. 00229. [→ Seiten 60,61]
- [178] D. A. Weitz. The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface. *The Journal of Chemical Physics*, 78(9):5324, 1983. 00458. [→ Seite 61]
- [179] Therese M. Cotton, Jae-Ho Kim, and George D. Chumanov. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy to biological systems. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22(12):729–742, December 1991. 00183. [→ Seite 61]
- [180] Robert J. Hinde, Michael J. Sepaniak, Robert N. Compton, John Nordling, and Nickolay Lavrik. Surface-enhanced resonance Raman scattering of adsorbates under liquid nitrogen. *Chemical Physics Letters*, 339(3-4):167–173, May 2001. 00022. [→ Seite 61]
- [181] Jaekwon Do, Robert Schreiber, Andrey A. Lutich, Tim Liedl, Jessica Rodríguez-Fernández, and Jochen Feldmann. Design and Optical Trapping of a Biocompatible Propeller-like Nanoscale Hybrid. *Nano Letters*, 12(9):5008–5013, September 2012. 00006. [→ Seite 61]
- [182] M. Pilo-Pais, A. Watson, S. Demers, T. H. LaBean, and G. Finkelstein. Surface-Enhanced Raman Scattering Plasmonic Enhancement Using DNA Origami-Based Complex Metallic Nanostructures. *Nano Letters*, 14(4):2099–2104, April 2014. 00012. [→ Seite 61]
- [183] Vivek V. Thacker, Lars O. Herrmann, Daniel O. Sigle, Tao Zhang, Tim Liedl, Jeremy J. Baumberg, and Ulrich F. Keyser. DNA origami based assembly of gold nanoparticle dimers for surface-enhanced Raman scattering. *Nat Commun*, 5, March 2014. 00025. [→ Seite 61]
- [184] M. Ringler, T. A. Klar, A. Schwemer, A. S. Sussha, J. Stehr, G. Raschke, S. Funk, M. Borowski, A. Nichtl, K. Kürzinger, R. T. Phillips, and J. Feldmann. Moving Nanoparticles with Raman Scattering. *Nano Letters*, 7(9):2753–2757, September 2007. 00059. [→ Seite 63]
- [185] Barbara Fazio, Cristiano D’Andrea, Francesco Bonaccorso, Alessia Irrera, Giuseppe Calogero, Cirino Vasi, Pietro Giuseppe Gucciardi, Maria Allegrini, Andrea Toma, Daniele Chiappe, Christian Martella, and Francesco Buatier de Mongeot. Re-radiation Enhancement in Polarized Surface-Enhanced Resonant Raman Scattering of Randomly Oriented Molecules on Self-Organized Gold Nanowires. *ACS Nano*, 5(7):5945–5956, July 2011. 00038. [→ Seite 63]
- [186] H. Luecke. Structural Changes in Bacteriorhodopsin During Ion Transport at 2 Ångström Resolution. *Science*, 286(5438):255–260, October 1999. 00563. [→ Seite 67]
- [187] P. J. Caspers, G. W. Lucassen, R. Wolthuis, H. A. Bruining, and G. J. Puppels. In vitro and in vivo Raman spectroscopy of human skin. *BIOSPECTROSCOPY-*

- NEW YORK-, 4:S31–S40, 1998. 00233. [→ Seite 67]
- [188] E B Hanlon, R Manoharan, T-W Koo, K E Shafer, J T Motz, M Fitzmaurice, J R Kramer, I Itzkan, R R Dasari, and M S Feld. Prospects for in vivo Raman spectroscopy. *Physics in Medicine and Biology*, 45(2):R1–R59, February 2000. 00000. [→ Seite 67]
- [189] Russell E. Jacobs and Stephen H. White. The nature of the hydrophobic binding of small peptides at the bilayer interface: implications for the insertion of transbilayer helices. *Biochemistry*, 28(8):3421–3437, April 1989. [→ Seiten 68,72]
- [190] Paul Kühler, Max Weber, and Theobald Lohmüller. Plasmonic Nanoantenna Arrays for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Lipid Molecules Embedded in a Bilayer Membrane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(12):8947–8952, June 2014. 00000. [→ Seiten 68, 70, 71, 73, 74, 75, 77,78]
- [191] T. Lohmüller, L. Iversen, M. Schmidt, C. Rhodes, H.-L. Tu, W.-C. Lin, and J. T. Groves. Single Molecule Tracking on Supported Membranes with Arrays of Optical Nanoantennas. *Nano Letters*, 12(3):1717–1721, March 2012. 00027. [→ Seiten 69,71]
- [192] Yoshiaki Kashimura, Kazuaki Furukawa, and Keiichi Torimitsu. Electrostatic Control of Lipid Bilayer Self-Spreading Using a Nanogap Gate on a Solid Support. *Journal of the American Chemical Society*, 133(16):6118–6121, April 2011. Cited by 0003. [→ Seite 69]
- [193] T. Grosjean, M. Mivelle, F. I. Baida, G. W. Burr, and U. C. Fischer. Diabolo Nanoantenna for Enhancing and Confining the Magnetic Optical Field. *Nano Letters*, 11(3):1009–1013, March 2011. 00030. [→ Seiten 71, 79, 83, 84,90]
- [194] Waldemar Schrimpf, Paul Kühler, Theobald Lohmueller, Jochen Feldmann, and Don Lamb. Investigation of Diffusion in Structured Samples using Fluorescence Pair Cross Correlation. *Biophysical Journal*, 106(2):197a, January 2014. 00000. [→ Seite 73]
- [195] Jiatao Zhang, Xiaolin Li, Xiaoming Sun, and Yadong Li. Surface Enhanced Raman Scattering Effects of Silver Colloids with Different Shapes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(25):12544–12548, June 2005. [→ Seite 76]
- [196] Peter Hildebrandt and Manfred Stockburger. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6g adsorbed on colloidal silver. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(24):5935–5944, November 1984. 00949. [→ Seite 76]
- [197] Kenneth G. Brown, Warner L. Peticolos, and Ellen Brown. Raman studies of conformational changes in model membrane systems. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 54(1):358–364, September 1973. 00087. [→ Seite 76]
- [198] Bruce P. Gaber and Warner L. Peticolas. On the quantitative interpretation of biomembrane structure by Raman spectroscopy. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 465(2):260–274, March 1977. 00497. [→ Seite 76]
- [199] Burton J. Litman, E. Neil Lewis, and Ira W. Levin. Packing characteristics of highly unsaturated bilayer lipids: Raman spectroscopic studies of multilamellar phosphatidylcholine dispersions. *Biochemistry*, 30(2):313–319, January 1991. 00084. [→ Seite 76]

- [200] William J. Galush, Jeffrey A. Nye, and Jay T. Groves. Quantitative Fluorescence Microscopy Using Supported Lipid Bilayer Standards. *Biophysical Journal*, 95(5):2512–2519, September 2008. Cited by 0032. [→ Seite 76]
- [201] S. Heer, K. Kömpe, H.-U. Güdel, and M. Haase. Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanocrystals. *Advanced Materials*, 16(23-24):2102–2105, 2004. 00788. [→ Seite 81]
- [202] Hao-Xin Mai, Ya-Wen Zhang, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan. Highly Efficient Multicolor Up-Conversion Emissions and Their Mechanisms of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Core and Core/Shell-Structured Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37):13721–13729, September 2007. 00322. [→ Seite 81]
- [203] S. Wu, G. Han, D. J. Milliron, S. Aloni, V. Altoe, D. V. Talapin, B. E. Cohen, and P. J. Schuck. Non-blinking and photostable upconverted luminescence from single lanthanide-doped nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(27):10917–10921, June 2009. [→ Seite 81]
- [204] Sinan Karaveli and Rashid Zia. Strong enhancement of magnetic dipole emission in a multilevel electronic system. *Optics Letters*, 35(20):3318, October 2010. 00021. [→ Seiten 81,90]
- [205] Marjan Saboktakin, Xingchen Ye, Soong Ju Oh, Sung-Hoon Hong, Aaron T. Fafarman, Uday K. Chettiar, Nader Engheta, Christopher B. Murray, and Cherie R. Kagan. Metal-Enhanced Upconversion Luminescence Tunable through Metal Nanoparticle-Nanophosphor Separation. *ACS Nano*, 6(10):8758–8766, October 2012. 00088. [→ Seiten 81,89]
- [206] Hideki Masuda and Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216):1466–1468, 1995. 04316. [→ Seite 84]
- [207] Tomas Rindzevicius, Yury Alaverdyan, Borja Sepulveda, Tavakol Pakizeh, Mikael Käll, Rainer Hillenbrand, Javier Aizpurua, and F. Javier García de Abajo. Nanohole Plasmons in Optically Thin Gold Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(3):1207–1212, January 2007. 00111. [→ Seite 84]
- [208] Nan Zhou, Edward C. Kinzel, and Xianfan Xu. Complementary bowtie aperture for localizing and enhancing optical magnetic field. *Optics Letters*, 36(15):2764, August 2011. 00019. [→ Seiten 84,90]
- [209] Di M. Wu, Aitzol García-Etxarri, Alberto Salleo, and Jennifer A. Dionne. Plasmon-Enhanced Upconversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(22):4020–4031, November 2014. 00007. [→ Seite 89]
- [210] Weihua Zhang, Fei Ding, and Stephen Y. Chou. Large Enhancement of Upconversion Luminescence of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ Nanocrystal by 3d Plasmonic Nano-Antennas. *Advanced Materials*, 24(35):OP236–OP241, 2012. 00033. [→ Seite 89]
- [211] Stefan Fischer, Florian Hallermann, Toni Eichelkraut, Gero von Plessen, Karl W. Krämer, Daniel Biner, Heiko Steinkemper, Martin Hermle, and Jan C. Goldschmidt. Plasmon enhanced upconversion luminescence near gold nanoparticles—simulation and analysis of the interactions. *Optics Express*, 20(1):271, January 2012. 00044. [→ Seite 89]

- [212] Kianoosh Poorkazem, Amelia V. Hesketh, and Timothy L. Kelly. Plasmon-Enhanced Triplet-Triplet Annihilation Using Silver Nanoplates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(12):6398–6404, March 2014. 00006. [→ Seite 89]
- [213] Nicholas J. Greybush, Marjan Saboktakin, Xingchen Ye, Cristian Della Giovampaola, Soong Ju Oh, Nathaniel E. Berry, Nader Engheta, Christopher B. Murray, and Cherie R. Kagan. Plasmon-Enhanced Upconversion Luminescence in Single Nanophosphor-Nanorod Heterodimers Formed through Template-Assisted Self-Assembly. *ACS Nano*, 8(9):9482–9491, September 2014. 00006. [→ Seite 89]
- [214] Christopher M. Dodson and Rashid Zia. Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths. *Physical Review B*, 86(12), September 2012. 00016. [→ Seite 90]
- [215] Denitza Denkova, Niels Verellen, Alejandro V. Silhanek, Ventsislav K. Valev, Pol Van Dorpe, and Victor V. Moshchalkov. Mapping Magnetic Near-Field Distributions of Plasmonic Nanoantennas. *ACS Nano*, 7(4):3168–3176, April 2013. [→ Seite 90]
- [216] C. J. Tang, P. Zhan, Z. S. Cao, J. Pan, Z. Chen, and Z. L. Wang. Magnetic field enhancement at optical frequencies through diffraction coupling of magnetic plasmon resonances in metamaterials. *Physical Review B*, 83(4):041402, January 2011. 00018. [→ Seite 90]
- [217] Vladimir M. Shalaev. Optical negative-index metamaterials. *Nat Photon*, 1(1):41–48, January 2007. 01686. [→ Seite 90]
- [218] Jason Valentine, Shuang Zhang, Thomas Zentgraf, Erick Ulin-Avila, Dentcho A. Genov, Guy Bartal, and Xiang Zhang. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index. *Nature*, 455(7211):376–379, September 2008. 01120. [→ Seite 90]

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet und unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Professor Jochen Feldmann, der mir ermöglichte, diese Arbeit in seiner Gruppe unter exzellenten Rahmenbedingungen anfertigen zu können. Die große wissenschaftliche Vielfalt und Expertise in den verschiedenen Bereichen empfand ich als sehr bereichernd. Ihm verdanke ich auch die Freiheit, eigene Ideen umsetzen zu können und mich dadurch zu einem unabhängigen Wissenschaftler zu entwickeln.

Auch Theobald Lohmüller möchte ich für seine Unterstützung danken. Seine Expertise in der Biophysik und seine Begeisterungsfähigkeit waren Grundlage einer sehr fruchtbaren Zusammenarbeit.

Des Weiteren möchte ich meinen Kollaborationspartnern danken, ohne die große Teile dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären. Professor Tim Liedl, Eva-Maria Roller und Robert Schreiber möchte ich für exzellente und ertragreiche Zusammenarbeit danken. James Schuck, in dessen Gruppe am LBNL ich zu Gast sein durfte, verdanke ich zudem einen Einblick in die amerikanische Wissenschaftsarbeit.

Der Nanoinitiative München danke ich für die Ermöglichung meines Auslandsaufenthalts im Rahmen des *NIM Seed Fundings*. Insbesondere möchte ich Peter Sonntag für seine Unterstützung bei organisatorischen Fragen danken.

Die Zeit meiner Promotion war von der großartigen Atmosphäre in der gesamten Gruppe geprägt, in der freundschaftliche Beziehung gedeihen konnten. Besonders möchte ich Spas Nedev und Sol Carretero Palacios danken, mit denen mich auch die Arbeit an gemeinsamen Projekten verbindet. Weitere wichtige Wegbegleiter waren Michael Fedoruk, Jae Kwon Do, Silke Kirchner, Ilka Kriegel und Lidiya Osinkina.

Alexander Urban danke ich für wertvolle Diskussionen spitzfindiger Fragen der Plasmonik. Ihm, Michael Fedoruk und Theobald Lohmüller gilt außerdem spezieller Dank für Korrekturen an meiner Arbeit. Den Löwenanteil der Rechtschreibkorrekturen verdanke ich meiner Familie und allen voran meiner Schwester Katharina Luisa Kühler.

Wertvolle Erfahrungen bei der Anleitung anderer verdanke ich Alexej Klushyn, Sebastian Scherg, Max F. Weber, Maria Casademont i Caverio und André Goncalves.

Gerlinde Adam, Stefan Niedermeier und Christian Holopierek gilt mein Dank für ihre Hilfe bei bürokratischen und technischen Fragen. Auch Klaus Steinberger möchte ich danken, ohne den wohl meine Berechnungen auf dem Linux-Cluster nie gelaufen wären.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Simone Kühler, meinen Eltern Astrid Hermesmeyer-Kühler und Thomas Kühler und meinen Großeltern Ida und Hugo Hermesmeyer. Ihre Unterstützung und Liebe in guten und in schweren Zeiten ermöglichten mir sowohl wichtige persönliche Entwicklungsschritte als auch die Entfaltung meiner fachlichen Leistungsfähigkeit, deren Resultat diese Arbeit ist.