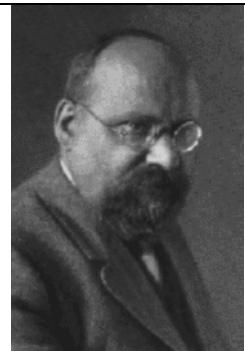


Mie-Streuung an Nano-kolloidalem Gold

Einleitung: Gustav Mie (geb. 1868, gest. 1957) war von 1902-1917 Professor in Greifswald. In dieser Zeit veröffentlichte er eine wesentliche Arbeit zur Lichtstreuung (Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Annalen der Physik, Vierte Folge, Band 25, 1908, No. 3, S. 377-445.) Diese Arbeit wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt (2002) über 2600 mal in der wissenschaftlichen Literatur zitiert. Der vorliegende Versuch verwendet die Mie-Streuung in einer approximativen Form zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von 2-dimensionalen Schichten von Goldpartikeln und basiert auf aktuellen Arbeiten im Arbeitskreis Helm. Kolloidale Goldnanopartikel sind seit über 1000 Jahren bekannt. Neben Anwendungen in der antiken und mittelalterlichen Medizin, wurden sie zur Rotfärbung von Kirchenfenstern und Weinpokalen verwendet. Später waren ihre optischen Eigenschaften Thema der Untersuchungen bekannter Physiker wie Faraday. Das auffälligste Merkmal einer kolloidalen Gold-Lösung ist ihre leuchtend rote Färbung (ähnlich einem Bordeaux-Wein), während massives Gold einen typisch metallisch gelben Glanz aufweist.



Gustav Mie

Die optischen Eigenschaften von massivem Gold:

Nach der klassischen Modellvorstellung können die freien Ladungsträger in einem Metall durch ein äußeres Wechselfeld zu sogenannten Plasmaschwingungen angeregt werden. Nach dem Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell gilt für die dielektrische Funktion eines Metalls (freie Leitungselektronen):

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma\omega}$$

Hierbei ist ω_p die Plasmafrequenz und Γ die Dämpfungskonstante der erzwungenen Schwingung, dies ist im Fall eines Metalles die Streuung der Elektronen an anderen Elektronen. Für die Plasmafrequenz gilt mit N als Anzahl der Elektronen pro Volumen:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}}$$

während die Dämpfungskonstante durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_b und die Fermigeschwindigkeit v_F bestimmt ist:

$$\Gamma = \frac{v_F}{l_b}$$

Die dielektrische Funktion eines Metalles ist demnach eine komplexe Größe deren Realteil $\varepsilon_{Re} = \text{Re}(\varepsilon(\omega))$ die Polarisation aufgrund des Feldes beschreibt und deren Imaginärteil $\varepsilon_{Im} = \text{Im}(\varepsilon(\omega))$ die Absorption ausdrückt.

Nach der Maxwell-Beziehung gilt für den Brechungsindex einer nichtmagnetischen Substanz:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$$

Demnach ist auch der Brechungsindex eine komplexe Größe in dieser Darstellung und kann in zwei Anteile aufgespalten werden:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

Diese können aufgrund der Maxwell-Beziehung über die dielektrische Funktion dargestellt werden:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon_{Re}(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_{Re}(\omega)^2 + \epsilon_{Im}(\omega)^2}}{2}} \quad (1)$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{-\frac{\epsilon_{Re}(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_{Re}(\omega)^2 + \epsilon_{Im}(\omega)^2}}{2}}$$

Wie oben beschrieben sind die optischen Eigenschaften eines Metalles, die durch den Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten κ charakterisiert werden, von der dielektrischen Funktion des Materials abhängig. Diese Werte sind beispielsweise im CRC-Handbook tabelliert.

Eine einfache einführende Darstellung der optischen Eigenschaften von Metallen können Sie auch finden in: Gehrtsen, Kneser, Vogel: Physik, 15. Auflage
Die komplexe Darstellung der Dielektrizitätskonstanten wird beispielsweise ausführlich gezeigt in: Greiner, Theoretische Physik, Bd.3, Klassische Elektrodynamik Kp. 16.

Spektroskopische Größen:

Der Extinktionskoeffizient γ ist ein Maß für die Intensitätsabschwächung einer Lichtwelle beim Durchlaufen eines Mediums der Schichtdicke D . Wenn ein Lichtstrahl der Wellenlänge λ und der Intensität I_0 auf die Probe auftrifft, wird nach dem Durchlaufen der Strecke D noch ein Lichtstrahl der Intensität I transmittiert (Lambert-Beer-Gesetz):

$$I = I_0 e^{-\gamma D}$$

Hierbei ist γ die sogenannte Extinktionskonstante ein Maß für die Intensitätsabschwächung. Unter Verwendung des komplexen Brechungsindex \tilde{n} erhält man:

$$\gamma(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad \left(\text{bzw.} \quad \gamma(\lambda) = \frac{1}{D} \ln \frac{I_0}{I} \right) \quad (2)$$

Bei einem UV/Vis-Spektrometer wird das Verhältnis aus transmittierter Intensität I_0 durch eine nicht-absorbierende Referenzprobe zur transmittierten Intensität I durch die interessierende Probe gemessen. Der Ausgabewert ist üblicherweise der dekadische Logarithmus, so daß bei bekannter Probendicke der Extinktionskoeffizient berechnet werden kann.

Die optischen Eigenschaften können auch in Form von Absorptionsquerschnitten σ_{Abs} und Streuquerschnitten σ_{Str} dargestellt werden und als Extinktionsquerschnitt zusammengefasst werden:

$$I = I_0 e^{-N\sigma_{Ext}D} \quad \text{mit} \quad \sigma_{Ext} = \sigma_{Abs} + \sigma_{Str}$$

und N als Volumendichte der Streu- bzw. Absorptionszentren.

Die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldpartikel:

Einzelnes Kolloid in einer stark verdünnten Lösung: Zunächst soll ein einzelnes Metallkolloid betrachtet werden. Die zugrundeliegende Theorie geht auf Mie zurück, der die Absorption und Streuung an einem einzelnen kugelförmigen Metallteilchen berechnete. Die zentrale Größe in seinem Modell ist der Extinktionsquerschnitt σ_{Ext} . Für kleine Teilchen tritt neben der Absorption auch Streuung auf, d.h. $\sigma_{Ext} = \sigma_{Abs} + \sigma_{Str}$.

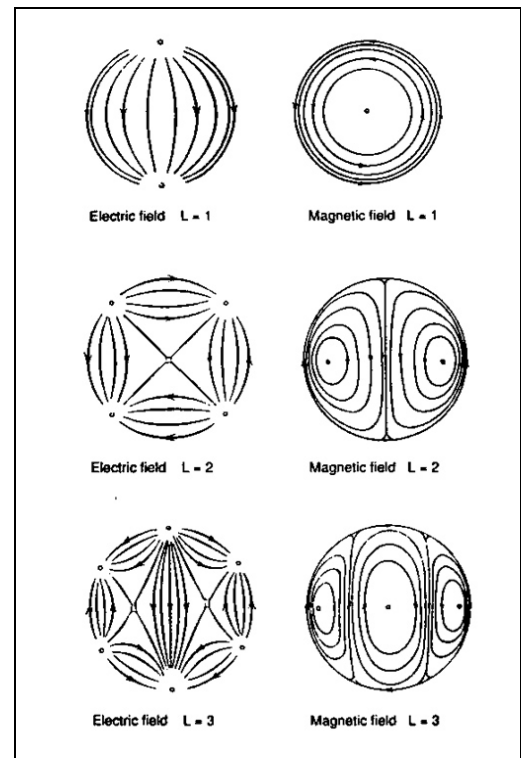
Um die Extinktion eines einzelnen Metallkolloids zu berechnen löste Mie die Maxwell-Gleichungen für eine aus dem unendlichen kommende ebene Welle, die auf die Teilchenoberfläche auftrifft. Die Welle, die durch das Teilchen gestreut wird, besteht aus einer Reihe von Partialwellen, die von den elektrischen und magnetischen Multipolschwingungen innerhalb des Teilchens verursacht werden. Für die Extinktions-, Streu- und Absorptionsquerschnitte erhielt Mie:

$$\sigma_{Ext}(\lambda) = \frac{\lambda^2}{2\pi\epsilon_m} \sum_{L=1}^{\infty} (-1)^L \text{Im}(a_L - b_L)$$

$$\sigma_{Str}(\lambda) = \frac{\lambda^2}{2\pi\epsilon_m} \sum_{L=1}^{\infty} \frac{|a_L|^2 - |b_L|^2}{2L+1}$$

$$\sigma_{Abs}(\lambda) = \sigma_{Ext}(\lambda) - \sigma_{Str}(\lambda)$$

Hierbei ist ϵ_m die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums, welche als wellenlängenunabhängig angenommen wird. Die Größen a_L und b_L geben den Beitrag der L -ten elektrischen bzw. magnetischen Multipolschwingung an. Der Index L numeriert die Ordnung der sphärischen harmonischen Multipolschwingungen im Teilchen.



Für den Fall von kleinen Teilchen mit einem Radius $R \ll \lambda$ gilt für a_L und b_L :

$$a_L = (-1)^L \frac{L+1}{L} \frac{\alpha_R^{2L+1}}{[(2L-1)!]^2} \frac{\epsilon(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon(\lambda) + \frac{L+1}{L} \epsilon_m}$$

$$b_L = (-1)^L \frac{\alpha_R^{2L+3}}{[(2L-1)!]^2} \frac{\epsilon(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_m (2L+3)(2L+1)}$$

$$\text{mit } \alpha_R = 2\pi \frac{R}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$$

wobei R der Teilchenradius ist.

Für den Fall, daß $\alpha_R \ll 1$ ist, d.h. in der Regel für Teilchen, deren Radius sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge des Lichtes, wird die Extinktion durch den elektrischen Streukoeffizienten a_L der dipolaren Partialwelle dominiert. Die Streuung von Lichtwellen an den Kolloiden sowie die in den Kolloiden angeregten magnetischen Moden können vernachlässigt werden ($\sigma_{Str}(\lambda) \approx 0$). In diesem Fall gilt für den Extinktionsquerschnitt der dipolaren Absorption:

$$\sigma_{Ext}^{DIP}(\lambda) = \frac{24\pi^2 R^3}{\lambda} \frac{\epsilon_m^{3/2} \epsilon_{Im}(\lambda)}{(\epsilon_{Re}(\lambda) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_{Im}(\lambda)^2} \quad (3)$$

Die optischen Eigenschaften eines kugelförmigen Metallkolloids können also über seine Größe und aus den optischen (bzw. dielektrischen) Eigenschaften des Bulkmaterials berechnet werden. Diese Gleichung sagt ein Resonanzverhalten für den Extinktionsquerschnitt voraus, wenn der Nenner minimal wird.

Bei dieser Näherung ist die Hauptannahme, daß die Kolloide sehr klein gegenüber der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind ($R/\lambda \ll 1$). Dies führt zu einer quasistatischen Theorie: Statisch im Hinblick auf die Wechselwirkung der Kolloide mit Licht (eine direkte Konsequenz aus $R/\lambda \ll 1$) und dynamisch im Hinblick auf die dielektrischen Eigenschaften der freien Elektronen im Metall. Dies ist auch noch einmal graphisch in Abbildung 2 dargestellt.

Ein solches quasistatisches Modell wird auch bei der Herleitung der Clausius-Mossotti bzw. Lorentz-Lorentz Formel verwendet.

Die oben erwähnte Resonanzbedingung folgt auch direkt aus einem klassischen Beispiel der Elektrostatik, in dem die Polarisierbarkeit eines kugelförmigen Hohlraumes mit einer Dielektrizitätskonstanten ϵ und einem Radius R in einem homogenen Dielektrikum mit ϵ_m betrachtet wird. Man erhält

$$\alpha \propto R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}$$

Dies führt mit $\epsilon = \epsilon_{Re}(\omega) + i\epsilon_{Im}(\omega)$ auf die gleiche Resonanzbedingung:

$$|\epsilon + 2\epsilon_m| = \min. \quad \Leftrightarrow \quad (\epsilon_{Re}(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_{Im}(\omega)^2 = \min. \quad (*)$$

Aufgrund der quasistatischen Näherung muß die Resonanzbedingung unabhängig vom Radius der Kolloide sein, allerdings gilt dies nicht für den Extinktionsquerschnitt !

Eine Herleitung der Mie-Streuung findet man in dem klassischen Buch von Born: Optik

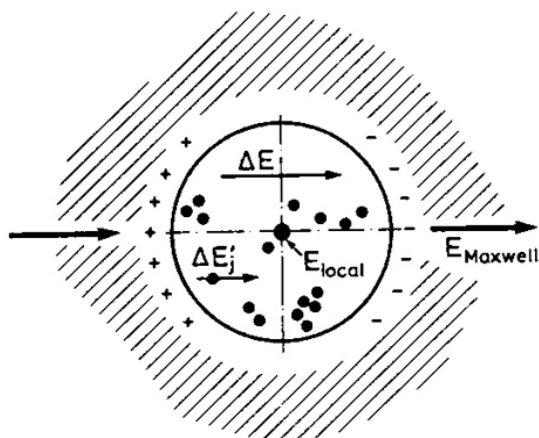
Bitte beachten Sie: Die Herleitung müssen Sie **nicht** für das Praktikum vorbereiten und dieser Hinweis ist nur der Vollständigkeit wegen eingefügt!

Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium: Wie im obigen Abschnitt gezeigt können die optischen Eigenschaften eines kugelförmigen Metallkolloids aus seiner Größe und aus den dielektrischen Eigenschaften seines Bulkmaterials berechnet werden. Die dielektrischen Eigenschaften des Dispersionsmediums (d.h. des Mediums in dem die Teilchen gelöst sind) beeinflussen aufgrund der Randbedingungen für die Plasmonenschwingungen ebenfalls die optischen Eigenschaften. Die Mie-Theorie gilt jedoch nur für ein einzelnes Kolloid bzw. für Proben bei denen der Abstand zwischen den einzelnen Kolloiden so groß ist, daß die Wechselwirkungen zwischen ihnen vernachlässigt werden können.

Um reale Proben beschreiben zu können, wird ein Maß für die Konzentration, der sogenannte Füllfaktor f , eingeführt:

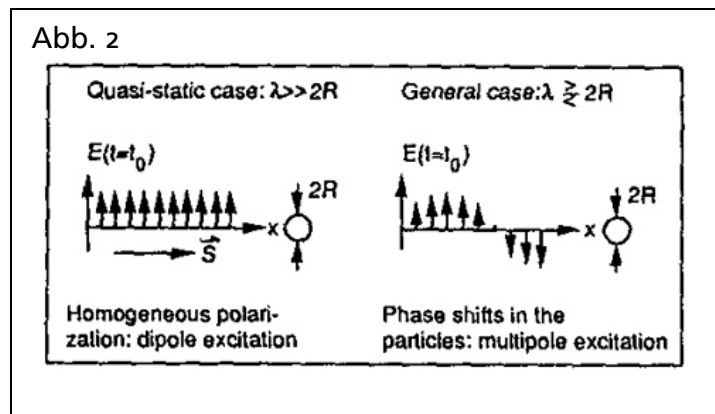
$$f = V_0 N = \frac{4}{3} \pi R^3 N \quad (4)$$

Bei einer Volumendichte N der Teilchen im Medium, wobei jedes von ihnen ein Volumen V_0 einnimmt, gibt der Füllfaktor f das Volumenverhältnis der Partikel zum Gesamtvolumen an.



Bei zunehmender Konzentration wird der mittlere Abstand der Kolloide immer kleiner und die elektrischen Wechselwirkungen der Teilchen untereinander können nicht mehr vernachlässigt werden. Die Umgebung eines Kolloides wird in zwei verschiedene Bereiche unterteilt. Die Wechselwirkung nah benachbarter Kolloide mit dem betrachteten Kolloid müssen detailliert behandelt werden (d.h. Streufelder und räumliche Verteilung). Der Einfluß weiter entfernter Kolloide wird durch eine Polarisationsladung an einer fiktiven Kugel

Abb. 2



um das betrachtete Kolloid, der sogenannten sogenannten Lorentz-Kugel, ersetzt. Der Radius dieser Kugel wird dabei so groß gewählt, daß die Umgebung außerhalb der Kugel als homogen (für das gewählte Kolloid!) betrachtet werden kann. Dies erlaubt die Einführung eines effektiven Feldes, in welcher das Mischmedium (Bereich innerhalb bzw. außerhalb der Lorentzkugel) als quasikontinuierlich mit einer effektiven dielektrischen Funktion $\varepsilon_{eff}(\lambda)$ beschrieben werden kann.

Für kleine Füllfaktoren ($f < 10^{-3}$) können die elektrischen Wechselwirkungen der Kolloide untereinander vernachlässigt werden und das effektiv auf ein Kolloid wirkende Feld ist gleich dem auf die Probe wirkenden Feld. Der kollektive Effekt der Probe entspricht dann dem N -fachen Effekt eines einzelnen Teilchens. Für diesen Grenzfall kann das Ergebnis der Mie-Theorie verwendet werden, mit einer Extinktion:

$$\gamma(\lambda) = N \sigma_{Ext}^{DIP}(\lambda) = \frac{18\pi}{\lambda} f \frac{\varepsilon_m^{3/2} \varepsilon_{Im}(\lambda)}{(\varepsilon_{Re}(\lambda) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{Im}(\lambda)^2} \quad (5)$$

Bei größeren Füllfaktoren wird zwar angenommen, daß sich keine anderen Kolloide innerhalb der Lorentzkugel befinden bzw. sich die Wechselwirkungen aufgrund der statistischen Anordnung gegenseitig aufheben, jedoch wird der Beitrag der Kolloide außerhalb der Lorentzkugel in die Betrachtung einbezogen. Unter der Voraussetzung kugelförmiger Teilchen erhielten Maxwell und Garnett einen Ausdruck für $\varepsilon_{eff}(\lambda)$:

$$\frac{\varepsilon_{eff}(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff}(\lambda) + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m}$$

Über die Einführung einer normalisierten Teilchenpolarisierbarkeit $\Lambda_{MG}(\lambda)$:

$$\Lambda_{MG}(\lambda) = \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda) + 2\varepsilon_m} \quad (6)$$

erhält man aus der obigen Gleichung die effektive Dielektrizitätsfunktion:

$$\varepsilon_{eff}(\lambda) = \varepsilon_m \frac{1 + 2f \Lambda_{MG}(\lambda)}{1 - f \Lambda_{MG}(\lambda)} \quad (7)$$

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der optischen Eigenschaften bei höheren Füllfaktoren: Man berechnet anhand von (6) und (7) die effektive Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{eff}(\lambda)$ für einen gegebenen Füllfaktor f . Anhand der Maxwell-Beziehung wird über (1) der Absorptionskoeffizient $\kappa(\lambda)$ berechnet aus welchem über Glg. (2) direkt der experimentell bestimmbare Extinktionskoeffizient $\gamma(\lambda)$ folgt.

Vergleicht man auf diese Weise simulierte Spektren bei großen Füllfaktoren ($f > 10^{-3}$) mit experimentellen Resultaten, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung der bezüglich der Maximapositionen, jedoch nicht bezüglich der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden. Diese Abweichungen ergeben sich beispielsweise aufgrund der Polydispersität der Kolloide, Defekten in den Kolloiden und insbesondere durch Abweichungen von der Kugelform. Weiterhin beeinflussen natürlich adsorbierte Schichten auf den Partikeln die Randbedingung und führen damit zu Abweichungen.

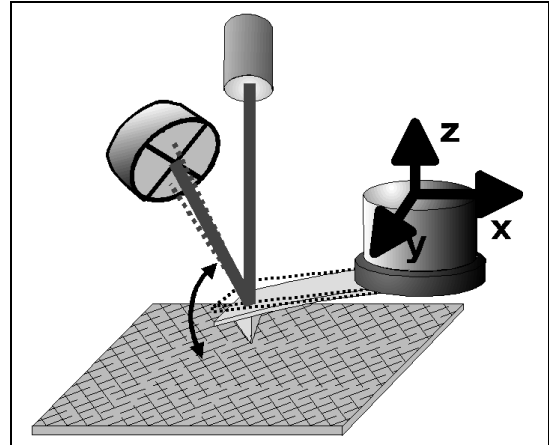
Die Lorentzkugel wird in mehreren Büchern über theoretischen Elektrodynamik im Rahmen molekularer Modelle der Polarisierbarkeit besprochen, so beispielsweise in Greiner: Theoretische Physik Bd.3 Klassische Elektrodynamik in einem gleichlautenden Kapitel.

Die hier besprochenen Näherungen, viele weitergehende experimentelle und theoretische Ansätze finden Sie in dem Buch: Kreibitz, Vollmer, Optical Properties of Metall Clusters, Springer Series in Materials Science 25. Dieses Buch ist in zwei Exemplaren in der Universitätsbibliothek ausleihbar, allerdings ist der in diesem Buch behandelte Stoff zu weitgehend für das Praktikum => nur zum blättern!

Im folgenden werden zwei oberflächenanalytische Techniken vorgestellt, die verwendet werden können um die Radien der Goldpartikel zu bestimmen und im Fall der Rasterkraftmikroskopie auch den Füllfaktor unabhängig von den spektroskopischen Messungen zu bestimmen.

Rasterkraftmikroskopie

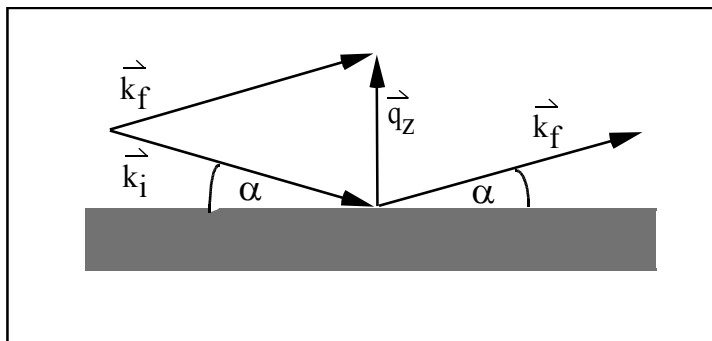
Die Struktur der adsorbierten Schichten können mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) untersucht werden. Die Probenoberfläche wird hierbei punktweise mit einer feinen Spitze (Krümmungsradius $\sim 10\text{nm}$) abgetastet und die Auslenkung der Balkenfeder über eine Lichtzeigeranordnung registriert. Im einfachsten Modus, dem sogenannten Kontaktmodus, wird die Auslenkung der Sondenspitze konstant gehalten, indem über einen PID-Regler das Piezostellelement bewegt wird. Der Nachteil dieses Modus ist, daß Scherkräfte auf die Probe ausgeübt werden.



Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß die Kolloidpartikel verschoben werden. Für weiche Probe wird deshalb im allgemeinen der sogenannte Tapping-Modus verwendet. Hierbei wird die Balkenfeder in der Nähe ihrer Resonanzfrequenz ($\sim 300\text{kHz}$) durch eine kleinen Piezo angeregt. Die an der Balkenfeder befestigte Sondenspitze wird dann so nah an die Probe gebracht, daß sie im unteren Teil der angeregten Schwingung die Probenoberfläche berührt. Durch diesen Kontakt wird die ursprüngliche Schwingungsamplitude reduziert und im folgenden auf eine konstante Dämpfung geregelt. Trifft die Sondenspitze beispielsweise während der Rasterbewegung auf eine Erhöhung, so wird die zusätzliche Dämpfung durch einen kleinen Rückzug des Z-Piezos ausgeglichen. Die Auftragung der Z-Piezo Werte gegen den Ort ergibt somit eine Abbildung der Oberflächentopographie

Röntgenreflexion

Bei der Röntgenoptik ist der Brechungsindex $n=1-r_0\rho\lambda^2/2\pi$, mit $\lambda=1.54\text{\AA}$ der Wellenlänge des Röntgenlichts (eine Cu-K α Röhre, $r_0=2.8\times 10^{-5}\text{\AA}$ dem Thompson-Radius des Elektrons, und ρ der Elektronendichte des Materials. Also ist der Brechungsindex um ca. 10^{-5} kleiner als 1 (was einige Näherungen rechtfertigt), und läßt sich aus Strukturdaten



berechnen. Daher hat Luft für Röntgenstrahlung einen höheren Brechungsindex als Glas oder Gold, und für kleine Einfallswinkel α tritt Totalreflektion auf. Oberhalb α_c , dem Winkel der Totalreflektion, fällt die Fresnelreflektivität R_F einer einfachen Grenzfläche sehr stark ab, nämlich wie $(\alpha/\alpha_c)^4$. Die Fresnelreflektivität wird

moduliert durch Interferenzen an der Oberflächenschicht aus nanokolloidalem Gold, die am einfachsten als Funktion des Wellenvektortransfers $q_z=4\pi/\lambda*\sin\alpha$ quantifiziert werden können. Ist der Abstand zwischen zwei Minima Δq_z , dann ist die Filmdicke $d=2\pi/\Delta q_z$, wobei die Filmdicke der Durchmesser der Nanokolloide ist.

Versuchsanleitung:

Vorbereitung:

Neben dem Material der Anleitung: Lichtstreuung allg. , Aufbau und Funktion von UV-Vis Spektrometer, AFM und Röntgenreflektometer.

In diesem Versuch arbeiten Sie an Apparaturen welche im AK Helm für die Forschung verwendet werden. Wir sind der Ansicht, daß Sie als Teilnehmer am Fortgeschrittenen-Praktikum über die Voraussetzungen verfügen, dies in verantwortungsvoller Weise durchzuführen. Jede Beschädigung der Apparaturen behindert auch unsere Arbeit, aber nicht nur deshalb werden die verantwortlichen Betreuer und die anderen Mitglieder des Arbeitskreises Ihnen gerne bei Fragen zur Verfügung stehen. Machen Sie hiervon bitte Gebrauch bei Unklarheiten! Für die Versuchsteile am AFM und an der Röntgenapparatur werden Sie direkt betreut und wir erwarten von Ihnen, daß Sie nur die Ihnen aufgetragenen Arbeiten durchführen (Wildes Herumprobieren wird böse Folgen für die Apparaturen und Sie haben!). Für alle Versuchsteile verwenden Sie bitte nur die grün gekennzeichneten Chemikalien.

1.Tag

An diesem Tag führen Sie die Präparation verschiedener Proben und die Messungen am UV-Vis Spektrometer durch. Bitte beachten Sie, daß Sie einige Arbeiten parallel ausführen müssen, da die Präparation der verschiedenen Monoschichten relativ lange dauert und sie in der gleichen Zeit weitere Messungen bereits präparierter Proben durchführen müssen.

1) **Präparation der Monoschichten kolloidaler Goldpartikel**

- a) Positiv geladene Substrate für die spätere Adsorption der (negativ geladenen) Goldkolloide werden Ihnen vom Betreuer zur Verfügung gestellt. Hierfür wurden aminoterminierte Silane aus der Gasphase kovalent an die Glasoberfläche gebunden.
- b) Präparieren Sie durch Adsorption Proben mit einer Monoschicht aus kolloidalem Gold und unterschiedlichen Füllfaktoren auf die Substrate:
- c) P1: 45 Min. in Lösung
P2: 90 Min. in Lösung
P3: mind. 150 Min. in Lösung

2) **Messung des Absorptionsspektrums einer kolloidalen Goldlösung**

Pipettieren Sie von der bereitgestellten kolloidalen Goldlösung einige ml in eine Plastikkuvette, machen Sie sich mit dem UV-Vis Spektrometer vertraut und messen Sie das Absorptionsspektrum der Lösung (Achtung: Referenzkuvette mit Wasser nicht vergessen!).

3) **Messung der Absorptionsspektren auf festen Trägern**

Sowie die erste Probe (P1) fertig präpariert ist, messen Sie das Absorptionsspektrum dieser Probe an Luft. Entsprechendes gilt für Probe P2. Die Probe P2 wird zusätzlich in folgenden Lösungsmitteln gemessen:

- a) In einer Plastikkuvette in Wasser, nach dem Trocknen der Probe mit einer Druckluftpistole, werden Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt:

- b) Nitromethan, Brombenzol und Toluol, hierzu verwenden Sie bitte die bereitgestellten Glasküvetten (Einweisung durch Betreuer!)

(**ACHTUNG:** Arbeiten mit den Lösungsmitteln nur am Abzug, mit Schutzbrille, Kittel) Die Küvetten anschließend mit Deckel verschließen. (Entsorgen der Lösungsmittel in die markierten Gefäße).

- c) Anschließend eine letzte Messung mit dieser Probe in Propandiol in einer Plastikkuvette.

Die Probe P₃ wird nur Luft gemessen.

Nicht vergessen:

Alle Spektren auf eine Diskette speichern !

Die Proben in verschlossenen Schnappdeckelgläsern lagern

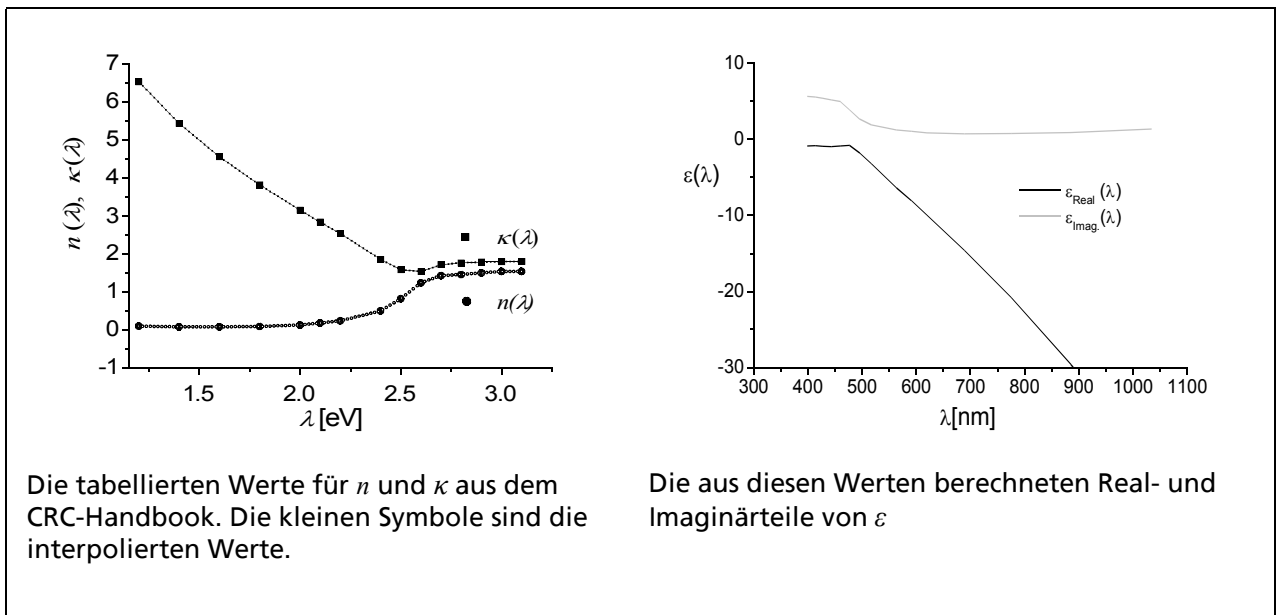
2.Tag

- 1) Röntgenreflektion an der Probe P₃
Ihr Betreuer wird Sie am Röntgenreflektometer einweisen
- 2) AFM an Probe P₂
Ihr Betreuer wird Sie am AFM einweisen und Sie werden unter seiner Aufsicht die Oberflächentopographie der entsprechenden Proben messen.
Drucken Sie mindestens ein Bild der Topographie aus. Versuchen Sie ein isoliert liegendes Kolloid zu finden und möglichst gut abzubilden. Machen Sie einen Querschnitt durch diese Aufnahme im Zentrum des Partikels und speichern Sie diese ab.
- 3) Nehmen Sie Ihre sorgfältig präparierte Probe P₃ und drücken Sie auf eine Seite vorsichtig mit einem Spatel oder Ihrem Daumen gegen die Probe. Halten Sie die Probe gegen das Licht, was sehen Sie und warum?

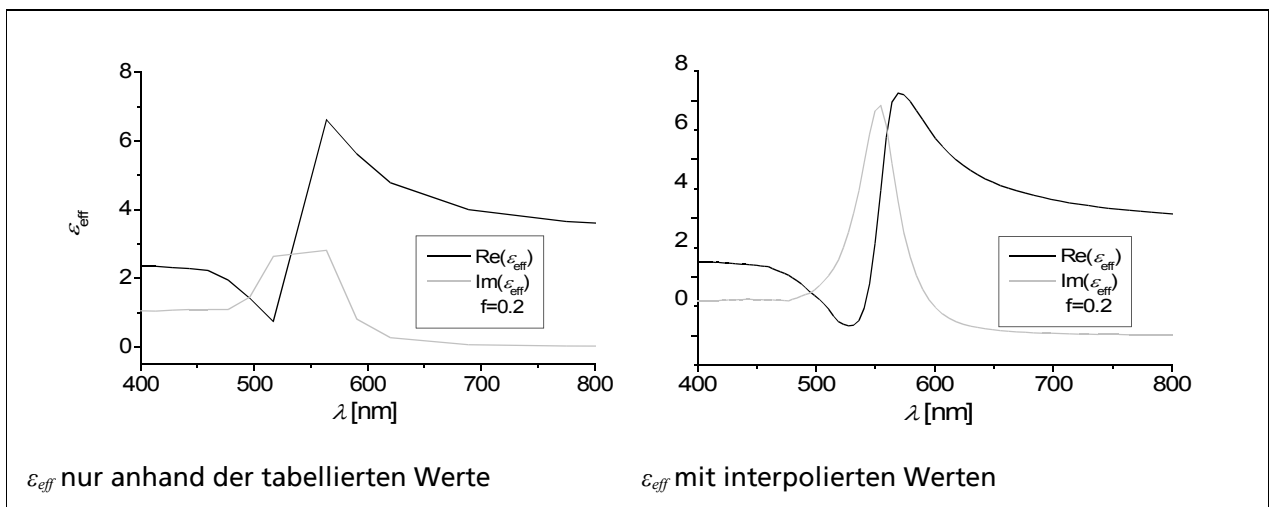
Versuchsauswertung:

Im Rahmen dieses Versuches wird davon ausgegangen, daß Sie als Physikstudent entweder einen privaten Computer besitzen oder Zugang zu einem Computer haben (Computer Pools der Universität). Sie sollen im folgenden Ihre gemessenen Spektren mit von Ihnen berechneten Spektren vergleichen. Die durchzuführenden Berechnungen können mit einer einfachen Tabellenkalkulation, einem winzigen Programm in irgendeiner Programmiersprache oder einem Programmpaket wie Origin, Mathematica oder Matlab bewerkstelligt werden. Es zählen hier nur die Ergebnisse!

1. Theoretischer Teil: Im CRC-Handbook sind die optischen Eigenschaften von Gold tabelliert (eine entsprechende Kopie ist beigelegt). Anhand dieser Daten können Sie den Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante berechnen (vgl. Sie hierzu die beiden unten aufgeführten Abbildungen):



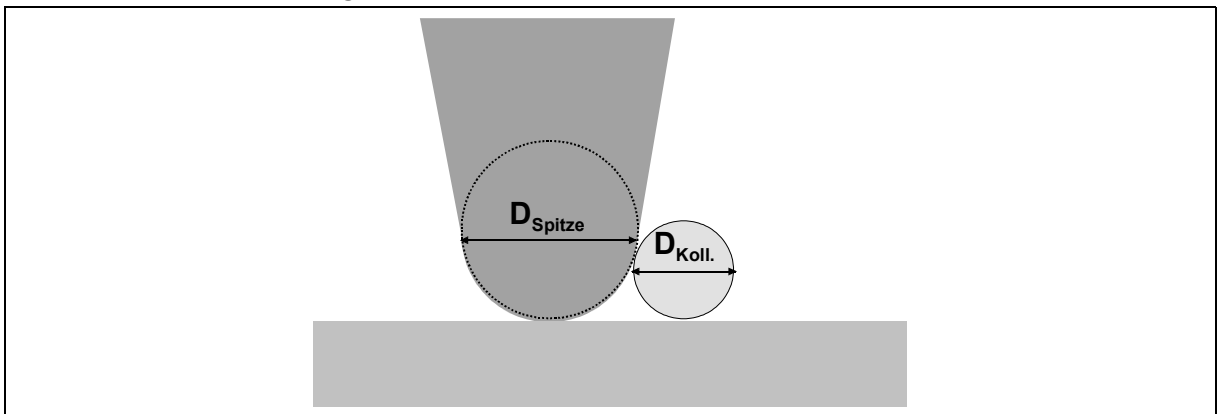
Wenn Sie nun beachten, daß Λ in Formel (6) eine komplexe Größe ist und Sie diese symbolisch in ihren Real- und Imaginärteil aufspalten, können Sie die wiederum komplexe Größe ϵ_{eff} (\Rightarrow wieder aufspalten in Real- und Imaginärteil) einfach für die tabellierten Werte in Abhängigkeit von λ berechnen.



Wenn Sie die Real- und Imaginärteile für ϵ_{eff} berechnet haben, ist es einfach die Resonanzbedingung (*) in Abhängigkeit von ϵ_m zu untersuchen bzw. über $\kappa(\lambda)$ (d.h. Formel (2)) den Extinktionskoeffizienten $\gamma(\lambda)$ und damit die Form von Absorptionsspektren zu berechnen.

Beachten Sie: Sie untersuchen eine Resonanzbedingung und haben nur wenige tabellierte Werte zu Verfügung! Somit sollten Sie in dem interessierenden Teil einige zusätzliche Werte interpolieren, indem Sie annehmen daß sich $n(\lambda)$, $\kappa(\lambda)$ zwischen den Tabellenwerten linear approximieren lassen!

2. Vergleich des gemessenen UV-Vis-Spektrums der Kolloid-Lösung mit den theoretisch zu erwartenden Werten. Bestimmen Sie das gemessene Absorptionsmaximum sowie die zugehörige Wellenlänge und schätzen Sie die nach dem Modell zu erwartenden Werte ab. **Beachten Sie:** Sie messen in einer wässrigen Lösung, müssen aber $\epsilon_m=1.77$ wählen (warum?). Die Partikel-Konzentration der Lösung ist $c_0 \sim 2.4 \text{ nmol/L}$. Wie groß ist der Füllfaktor? Welche Rolle spielt dieser?
3. Bestimmen Sie den Radius der kolloidalen Partikel, zum einen aus den Röntgenreflektionsmessungen ($R=\pi/\Delta q_z$) und zum anderen aus den AFM-Daten. Warum muß bei den AFM-Messungen die Höhe verwendet werden? Was können Sie aus Ihren Messungen für den Spitzenradius folgern? Als Hilfe betrachten Sie hierzu folgende Skizze:



4. Bestimmen Sie anhand der AFM-Messungen den Füllfaktor für die gemessene Probe, was müssen Sie beachten (Tip: siehe Pkt.2)?
5. Diskutieren Sie nun so quantitativ wie möglich (auch anhand der Daten aus Pkt.2,3,4) die Absorptionsspektren an Luft für die Proben P1-P3. Wenn möglich ergänzen Sie dies durch eine Berechnung nach Punkt 1. Gehen Sie dabei auch auf die Konsequenzen der quasistatischen Näherung ein.
6. Bestimmen Sie die Werte der Absorptionsmaxima für P2 in den verschiedenen Lösungsmitteln und tragen Sie diese gegen die Dielektrizitätskonstante auf. Welche Abhängigkeit erwarten Sie näherungsweise aufgrund von Gleichung (3)? Können Sie anhand der in Pkt.1 beschriebenen Techniken diese Werte auch theoretisch bestimmen und in den Graphen eintragen (Absorptionsmaximum \Leftrightarrow Resonanzbedingung (*)) ?

Etwas Anspruchsvoller: Sie werden vermutlich eine Abweichung der theoretischen von den gemessenen Werten feststellen, habe Sie eine Idee warum (kleiner Tip: die Monoschicht ist 2-dimensional, Glg. (3) gilt für Lösungen, was könnte dies für Auswirkungen für ϵ_m haben?), hätten Sie einen Vorschlag wie man das Modell dementsprechend modifizieren kann?

Optische Eigenschaften von Gold

E(eV)	n	κ
1.2	0.10	6.54
1.4	0.08	5.44
1.6	0.08	4.56
1.8	0.09	3.82
2.0	0.13	3.16
2.1	0.18	2.84
2.2	0.24	2.54
2.4	0.50	1.86
2.5	0.82	1.59
2.6	1.24	1.54
2.7	1.43	1.72
2.8	1.46	1.77
2.9	1.50	1.79
3.0	1.54	1.80
3.1	1.54	1.81

Substanz	n
Nitromethan	1.3818
Brombenzol	1.5602
Toluol	1.496
Propandiol	1.43