

Kapitel 2

Nanopartikel

Im Gegensatz zu den bisher zitierten Experimenten fanden unsere Photochemieexperimente auf kleinen Silberclustern auf einer Oxidoberfläche (Quarz-Einkristall) statt. Demzufolge lag ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Präparation und Charakterisierung der Silbercluster. Das folgende Kapitel gliedert sich wie folgt: Im ersten Abschnitt wird kurz dargestellt, wie sich Cluster beim Aufdampfen einzelner Atome oder Moleküle auf einer Oberfläche bilden. Der zweite Abschnitt behandelt die Grundlagen der Wechselwirkungen zwischen einem kleinen Metallcluster und einem elektro-magnetischen Feld. Der letzte Abschnitt skizziert das Verfahren der Form- und Größenmanipulation eines Clusters mit Hilfe eines Lasers.

2.1 Metallatome auf einer Oxidoberfläche

Der erste Schritt in einem Oberflächenexperiment ist die Präparation der Oberfläche. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, Cluster zu erzeugen und diese auf einer Oberfläche zu deponieren. Nachfolgend sind drei Beispiele genannt:

- Clusterionen können mit einer Sputterquelle vom Typ CORDIS (*Cold Reflex Discharge Ion Source*) produziert werden [26].

- Ein Festkörper wird durch Elektronen- oder Laserbeschuß über seine Schmelztemperatur erhitzt. Die abgedampften Atome können entweder auf eine Oberfläche dosiert werden, auf der sie Cluster bilden oder sie kondensieren in einer Gasatmosphäre zu Clustern, welche anschließend durch den Prozeß der adiabatischen Expansion in einen molekularen Strahl überführt werden.
- Chemische Naßverfahren

In dieser Arbeit wurde ein Elektronenstoßverdampfer benutzt, um Silberatome zu produzieren. Was im einzelnen passiert, wenn diese auf eine Oberfläche treffen, wird im folgenden gezeigt.

Es wird ein Haftungskoeffizient von eins angenommen [27, 28]. Das bedeutet, daß jedes Atom, das auf die Oberfläche trifft, erst einmal auf dieser haften bleibt. Mit steigender Substrattemperatur steigt allerdings die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom von der Oberfläche wieder desorbiert. Im Endeffekt hätte man einen Nettohaftungskoeffizienten von kleiner als eins. Zahlreiche Messungen bei Raumtemperatur an Übergangsmetallen auf Oxidoberflächen haben aber gezeigt, daß deren Nettohaftungskoeffizienten nahe eins liegen [29]. Die Mobilität der adsorbierten Atome ist durch ihren Diffusionskoeffizienten D gegeben:

$$D = \frac{1}{4}(\nu_0 a^2) \exp(-\epsilon_{Diff}/kT), \quad (2.1)$$

ϵ_{Diff} ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion, die normalerweise mit der Adsorptionsenergie skaliert, ν_0 ist ein Vorfaktor, a ist die Distanz zwischen zwei benachbarten Adsorptionpunkten, T ist die Temperatur und k die Boltzmannkonstante. Die Zeit τ , die ein Atom braucht, um eine Distanz l zu überwinden, ist gegeben durch:

$$\tau = l^2/(4D). \quad (2.2)$$

Die Atome bleiben im Laufe der Zeit nicht isoliert auf der Oberfläche, sondern bilden auf Grund ihrer Mobilität kleine Anhäufungen von mehre-

ren Atomen. Dieser Prozeß wird Keimbildung genannt. Es wird zwischen zwei Arten von Keimbildung unterschieden: Die *heterogene* und die *homogene* Keimbildung. Im ersten Fall bleiben die Atome an Oberflächenfehlstellen hängen und formen Nukleationskeime für weiteres Wachstum. Im zweiten Fall wird ein stabiler Nukleationskeim durch eine Ansammlung von mindestens zwei Atomen an einer normalen Stelle auf der Oberfläche gebildet. Die minimale Anzahl von Atomen, die für einen stabilen Nukleationskeim benötigt werden, wird die *kritische Clustergröße* genannt. Die maximal erreichbare Nukleationskeimdichte ist bei der homogenen Keimbildung von dem Diffusionskoeffizienten und von der Aufdampftrate des Materials abhängig [30]. Wenn hingegen die heterogene Keimbildung der dominanteren Prozeß ist, ist die Nukleationskeimdichte unabhängig von der Verdampfungsrate und des Diffusionskoeffizienten und damit auch unabhängig von der Temperatur. Dieses Verhalten wird in Systemen beobachtet, in denen eine starke Anziehung zwischen den Atomen und den Fehlstellen herrscht und die Dichte der Fehlstellen sehr hoch ist¹.

Nachdem die maximal erreichbare Zahl an Nukleationskeimen, im folgenden Inseln genannt, erreicht worden ist, findet sogenanntes Inselwachstum statt. Es wird zwischen 3 Arten von Wachstum differenziert: Das zweidimensionale (2D) und dreidimensionale (3D) Wachstum und eine Mischform beider Arten. Beim 2D-Wachstum bildet sich erst die nächste Schicht, wenn die darunter liegende Schicht abgeschlossen ist. Es wird von einem Schicht-für-Schicht- oder einem Frank-van-der-Merwe-Wachstum gesprochen. Beim 3D-Wachstum hingegen werden dreidimensionale Aggregate gebildet, ohne daß sich erst eine Schicht vollständig ausgebildet haben muß. Hier wird von einem Volmer-Weber-Wachstum gesprochen. Bei der Mischform bildet sich die erste Schicht vollständig aus. Auf dieser Schicht wachsen dann dreidimensionale Aggregate. Diese Art des Wachstums wird als Stranski-Krastanow-Wachstum bezeichnet. In vielen Studien an Metallen auf Oxidoberflächen wurde das Volmer-Weber-Wachstum als der vorherrschende Wachstumsprozeß gefunden [27, 28,

¹Die Distanz zwischen den Fehlstellen ist kleiner als die Distanz zwischen den Nukleationskeimen, die sich bei homogener Keimbildung bilden würden [28].

31]. Der letzte Schritt im Wachstumsprozeß ist die Koaleszenz der Partikel bei hohen Bedeckungen. Die Inseldichte nimmt ab und die Größe der einzelnen Inseln zu. Weiteres Aufdampfen führt zu einem granularen Film.

2.2 Metallcluster im elektro-magnetischen Feld

Im Hinblick auf die Photochemie auf Oberflächen ist es wichtig, die Oberfläche möglichst genau zu charakterisieren. Auf Grund von elektrischen Aufladungseffekten bei einer nicht leitenden Oberfläche wie Quarz kommen viele der Standarduntersuchungsmethoden wie Augerspektroskopie, LEED-Spektroskopie (Low Energy Electron Diffraction) oder ein Rastertunnelmikroskop zur Untersuchung der Oberfläche nicht in Frage. Um trotzdem wichtige Eigenschaften wie die Form, Höhe, Breite und Bedeckungsdichte der Silbercluster zu bestimmen, wurde Extinktionsspektroskopie verwendet. Die Quarz/Silbercluster-Oberfläche wurde mit breitbandigem Licht beleuchtet und die Extinktion im Wellenlängenspektrum gemessen. Aus der Modellierung der Spektren wurden die oben genannten Eigenschaften gewonnen. Im folgenden wird ein Überblick über die Wechselwirkungen zwischen einem kleinen Metallcluster und einem elektro-magnetischen Feld gegeben.

Gustav Mie stellte 1908 eine exakte analytische Lösung der makroskopischen Maxwell-Gleichungen unter entsprechenden Randbedingungen für die Streuung von Licht an einer Kugel auf. Sein Hauptziel war es, die optischen Extinktionsexperimente von Walter Steubing [2] zu erklären. Mie zerlegte die Lichtwelle in drei Anteile: Die einfallende Lichtwelle, die Welle im streuenden Objekt und die gestreute Welle. Alle drei Wellen müssen die Wellengleichung erfüllen. Es gilt die zusätzliche Grenzbedingung, daß die Tangentialkomponenten der Felder im Streuobjekt stetig an die Felder im Außenraum anschließen. Mies Theorie konnte das Streuproblem zwar exakt lösen, brachte aber keine physikalischen Erkenntnisse über die spezifischen Eigenschaften des Materials wie zum Beispiel die Bewegung von Elektronen im Metallcluster. Erst 60 Jahre später wurden

Mies Ergebnisse als kollektive Plasmonenschwingungen höherer Multipolordnungen interpretiert. Aus historischen Gründen wird manchmal weiterhin von Mie-Resonanzen gesprochen.

Im allgemeinen Fall von idealen Metallen kann das Verhalten der freien Elektronen unter dem Einfluß einer äußeren Kraft durch das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell beschrieben werden. Zunächst wird das Verhalten eines einzelnen Elektrons unter dem Einfluß der externen Kräfte betrachtet. Die Bewegungsgleichung eines Elektrons mit der Masse m_e und der Ladung e unter dem Einfluß eines externen elektrischen Feldes $E = E_0 e^{-i\omega t}$ lautet:

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial r}{\partial t} = e E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

Γ ist eine Abklingkonstante. Aus den Lösungen von Gleichung 2.3 erhält man das Dipolmoment $p = er_0$. Im Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell wird jetzt angenommen, daß sich die Elektronen in Phase bewegen. Damit kann das Verhalten aller Elektronen berechnet werden, indem der Effekt eines einzelnen Elektrons mit der Gesamtzahl der Elektronen multipliziert wird. Daraus ergibt sich dann die Polarisation zu $P = np$, wobei n die Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen bezeichnet. Die komplexe dielektrische Funktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ eines Systems mit n freien Elektronen pro Einheitsvolumen schreibt sich dann:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet $\omega_p = (ne^2/\epsilon_0 m_e)^{1/2}$ die sogenannte Drudeplasmafrequenz, auch die Volumenplasmonenfrequenz genannt. Die Abklingkonstante Γ kann auch geschrieben werden als $\Gamma = v_F/l$. v_F ist die Fermigeschwindigkeit und l die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Im Fall von $\omega \gg \Gamma$ können der reelle und der imaginäre Teil von $\epsilon(\omega)$ vereinfacht werden zu:

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma. \quad (2.5)$$

Die Kopplung der Elektronen an die positiven Kerne im Metall wird durch die Einführung einer effektiven Masse m_{eff} , statt der Elektronenmasse m_e , berücksichtigt.

Bisher wurden nur die freien Leitungselektronen betrachtet. In realen Metallen beeinflussen zusätzlich die Elektronen aus tiefer gelegenen Bändern die Resonanzposition des Volumenplasmons. So sind Übergänge aus dem 4d in das 5sp Band im Silber für eine Rotverschiebung der Resonanzfrequenz um ≈ 5 eV von 9,2 eV auf 3,8 eV verantwortlich.

Wird eine kleine Metallkugel in ein elektro-magnetisches Feld gebracht, so richten sich die Ladungen an der Oberfläche unter dem Einfluß des äußeren Feldes aus und schirmen das elektrische Feld im Inneren der Kugel ab. Im Fall einer Metallkugel, deren Radius viel kleiner ist als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, kann das Verhalten der Elektronen in der quasi-statischen Näherung beschrieben werden: Der Cluster sieht dann ein homogenes Feld. Das elektrische Feld im Inneren der Kugel schreibt sich [32]:

$$E_j = E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (2.6)$$

ϵ_m ist die dielektrische Konstante des umgebenen Mediums. E_j wird maximal, wenn $|\epsilon + 2\epsilon_m|$, bzw. $([\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m(\omega)]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2)$ minimal ist. Für sehr kleine $\epsilon_2(\omega)$ oder für kleine $\frac{\partial \epsilon_2}{\partial \omega}$ führt diese Resonanzbedingung zu folgender Gleichung:

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m \quad (2.7)$$

Mit Gleichung 2.5 erhält man für kleine Metallkugeln im Vakuum ($\epsilon_m = 1$):

$$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (2.8)$$

als Resonanzfrequenz. ω_1 wird häufig auch die Oberflächenplasmonenfrequenz genannt, weil die Polarisation an der Clusteroberfläche den hauptsächlichen Anteil trägt.

Die eben gemachte Beschreibung einer kleinen Metallkugel in einem elektro-magnetischen Feld läßt sich leicht auf den allgemeinen Fall eines

Ellipsoids erweitern. Das wird durch die Einführung eines geometrischen Korrekturfaktors oder auch Depolarisationsfaktors genannt, L_j ($j = x, y, z$), erreicht. Es gilt $L_x + L_y + L_z = 1$ und $\omega_j = \omega_p \sqrt{L_j}$. Es findet eine Aufspaltung der Resonanz statt. In einem Sphäroid sind zwei Hauptachsen gleich. Die Korrekturfaktoren L_j lauten:

$$L_x = L_y = \begin{cases} \frac{\xi}{2(\xi^2 - 1)} \left[\xi - \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \xi^2})}{\sqrt{1 - \xi^2}} \right] & \xi < 1 \\ \frac{\xi}{2(\xi^2 - 1)} \left[\xi - \frac{\ln(\xi + \sqrt{\xi^2 - 1})}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \right] & \xi > 1 \end{cases} \quad (2.9)$$

$\xi = c/a$ ist das Achsenverhältnis der Halbachse parallel (c) zur Symmetrieachse gegenüber der Halbachse (a) senkrecht zur Symmetrieachse. Die Plasmonenschwingung entlang der Achse c wird (1,0)-Mode genannt, die Plasmonenschwingung entlang der Achse a die (1,1)-Mode.

Es ist üblich, die optischen Eigenschaften eines Materials durch den Absorptionsquerschnitt (Erzeugung von Wärme im Material) und den Streuquerschnitt (Änderung der Strahlrichtung) auszudrücken (σ_{abs} und σ_{streu}). Der gesamte Extinktionsquerschnitt σ_{ext} ist die Summe der beiden Querschnitte. Gustav Mie hat diesen für eine Kugel exakt berechnet:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{J=1}^{\infty} (2J + 1) \Re\{a_J + b_J\} \quad (2.10)$$

$$a_J = \frac{m\psi_J(mx)\psi'_J(x) - \psi'_J(mx)\psi_J(x)}{m\psi_J(mx)\eta'_J(x) - \psi'_J(mx)\eta_J(x)} \quad (2.11)$$

$$b_J = \frac{\psi_J(mx)\psi'_J(x) - m\psi'_J(mx)\psi_J(x)}{\psi_J(mx)\eta'_J(x) - m\psi'_J(mx)\eta_J(x)} \quad (2.12)$$

Hierbei ist $m = n/n_m$. n und n_m bezeichnen den komplexen Brechungsindex der Kugel bzw. den realen Brechungsindex des umgebenen Mediums. k ist der Wellenvektor und $\psi_J(z)$ und $\eta_J(x)$ sind die zylindrischen Riccati-Bessel-Funktionen. $x = |k|R$ ist ein Größenparameter. J ist ein Summationsindex, der die Anregungen der einzelnen Multipole im Cluster wie-

dergibt. So beschreibt $J = 1$ die Dipolanregung, $J = 2$ die Quadrupolanregung, $J = 3$ das Oktopolfeld usw.

In der quasi-statischen Dipolnäherung ($R \ll \lambda$) sind Terme höherer Ordnung als $J = 1$ vernachlässigbar. Der Extinktionsquerschnitt vereinfacht sich zu²:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.13)$$

$V_0 = (4\pi/3)R^3$ bezeichnet das Volumen des Clusters, ϵ_m ist die dielektrische Funktion des umgebenen Mediums und $\epsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion des Clusters. Die Gleichung (2.13) zeigt eine Resonanz, wenn der Nenner $[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2$ sein Minimum einnimmt. Das führt im Fall von kleinen oder sich in der Näherung der Resonanz nicht stark ändernden $\epsilon_2(\omega)$ zu der bekannten Bedingung $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$. Diese Resonanz ist die eingangs erwähnte Mie-Resonanz. Im Silber liegt sie nicht bei $\hbar\omega \approx 5,6$ eV, sondern wegen des Einflusses der Interbandübergänge bei $\approx 3,6$ eV.

Bisher wurde ein einzelner freier Cluster behandelt. Im folgenden werden auf einer Oberfläche deponierte Cluster wie in Abbildung 2.1 dargestellt behandelt, d. h. es wird angenommen, daß die Cluster Ellipsoiden gleichen, welche die Oberfläche berühren und deren Symmetrieachse parallel zur Oberflächennormalen ausgerichtet ist. Ein auf einer Oberfläche deponierter Cluster wird in dieser einen Bilddipol induzieren. Das daraus resultierende über das Clustervolumen gemittelte elektrische Feld E_{im}^j wird das elektrische Feld E_j (siehe Gleichung 2.6) im Inneren des Clusters beeinflussen:

$$\begin{aligned} E_j^{im} &= \beta_j^{im}(\xi) \cdot P_i \\ \beta_x^{im}(\xi) &= \beta_y^{im}(\xi) = f(\xi) \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \\ \beta_z^{im}(\xi) &= f(\xi) \cdot \frac{\pi}{3} \cdot \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \end{aligned} \quad (2.14)$$

P_j ist das Dipolmoment pro Einheitsvolumen, ϵ_s steht für die Dielektri-

²Hier wird das Gauß'sche Bezugssystem verwendet.

zitätskonstante des Substrats und $f(\xi)$ ist ein Korrekturfaktor, der die Abweichung von der Kugelform ($\xi = 1$) beinhaltet. f lautet im Fall von Sphäroiden:

$$f(\xi) = \begin{cases} \frac{12}{1-\xi^2} \left[\frac{1}{1/\xi^2-1} + \left(\frac{2}{1/\xi^2-1} + 3 \right) \cdot \frac{\ln(\xi)}{1/\xi^2-1} + \frac{\left(\sqrt{1/\xi^2-1} \right)}{\sqrt{1/\xi^2-1}} \right] & \xi < 1 \\ \frac{12}{1-\xi^2} \left[\frac{1}{1/\xi^2-1} + \left(\frac{2}{1/\xi^2-1} + 3 \right) \cdot \frac{\ln(\xi)}{1/\xi^2-1} + \frac{\ln\left(\frac{\xi+\sqrt{\xi^2-1}}{\xi-\sqrt{\xi^2-1}} \right)}{2\sqrt{1-1/\xi^2}} \right] & \xi > 1 \end{cases} \quad (2.15)$$

Der Korrekturfaktor f erreicht seinen Maximalwert von $f = 1,54$ für ein Achsenverhältnis von $\xi = 0,33$ und tendiert in den Extremfällen ($\xi \rightarrow 0$ und $\xi \rightarrow \infty$) gegen Null. Die (1,0)- und (1,1)-Moden sind im Vergleich zum freien Cluster rotverschoben.

Bei einem Clusterensemble muß zusätzlich eine Wechselwirkung der Cluster untereinander berücksichtigt werden. Diese Wechselwirkung ist abhängig von der Bedeckung auf der Oberfläche und kann bei kleinen Bedeckungen vernachlässigt werden. Es wird für die folgende Betrachtung davon ausgegangen, daß die Cluster die Form von kleinen Sphäroiden mit einem Durchmesser von maximal ca. 10 nm haben. Somit ist es zulässig, in der quasi-statischen Dipolnäherung zu rechnen. Des weiteren wird angenommen, daß es zwischen den Clustern einen minimalen Abstand R gibt. R soll in der Größenordnung des horizontalen Durchmessers der Nanopartikel liegen und ist um einiges größer als der vertikale Abstand c zwischen der Oberfläche und dem Mittelpunkt des Clusters, aber klein im Verhältnis zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Um die unterschiedlichen Clustergrößen zu berücksichtigen, wird von einer statistischen Verteilung der Achsenverhältnisse um einen Mittelwert $\langle \xi \rangle$ ausgegangen. Abbildung 2.1 skizziert das eben Beschriebene schematisch.

Im folgenden bezeichnet τ_{tot} die Dicke des Films, die erreicht werden würde, wenn die gesamten Silberatome auf der Oberfläche keine einzelnen Cluster, sondern einen Film bilden würden. Analog beschreibt $\tau(\xi)$ die Materialmenge an Clustern mit einem bestimmten Achsenverhältnis ξ . Unter diesen Bedingungen wirkt auf einen Cluster im Ursprung des Koor-

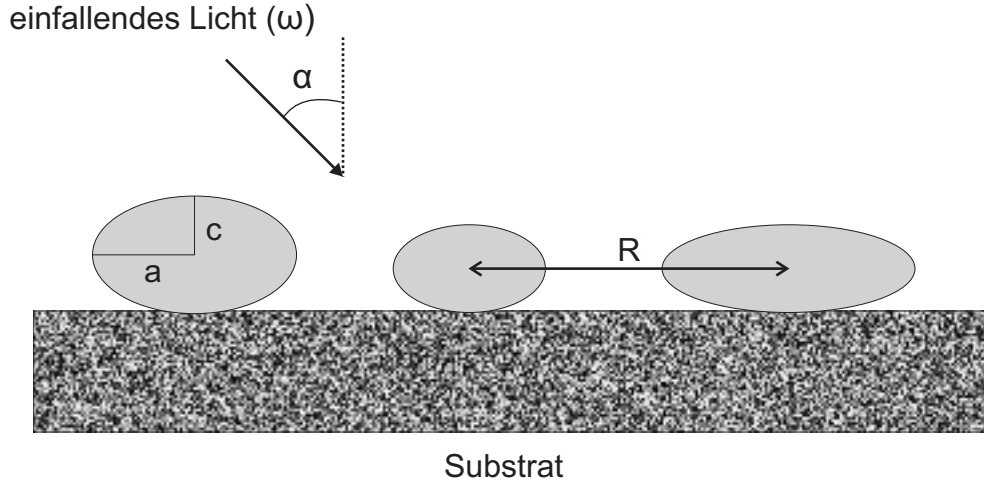


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Silberclustern auf der Oberfläche.

Ein Koordinatensystem wird durch das elektrische Feld, welches durch die Polarisation aller anderen Cluster entsteht, definiert. Dieses Feld ist im Mittel äquivalent zu dem Feld einer homogen polarisierten Ebene mit einem nicht-polarisierten Kreis mit Radius R um den Ursprung. Das elektrische Feld am Ort des Clusters ist:

$$E_j^{CC} = \left(\beta_j^{FF} + \beta_j^{NF} + O\left(\frac{R}{\lambda}\right) \right) \cdot P_j \quad (2.16)$$

CC steht für Cluster-Cluster, FF und NF bedeuten Fernfeld bzw. Nahfeld. R ist der erwähnte minimale Clusterabstand. Terme der Ordnung $\left(\frac{R}{\lambda}\right)$ und höhere Ordnung werden im folgenden vernachlässigt. P_j bezeichnet die mittlere Polarisierung (bezogen auf die Fläche) des Clusteresembles. Der erste Term in Gleichung 2.16 berücksichtigt das Fernfeld:

$$\begin{aligned} \beta_x^{FF} &= \frac{2\pi i}{\epsilon_m} \sqrt{k^2 - k_x^2} \\ \beta_y^{FF} &= \frac{2\pi i}{\epsilon_m} \cdot \frac{k^2}{\sqrt{k^2 - k_x^2}} \\ \beta_z^{FF} &= \frac{2\pi i}{\epsilon_m} \cdot \frac{k_x^2}{\sqrt{k^2 - k_x^2}} \\ k &= \sqrt{\epsilon_m \mu_m} \cdot \omega / c_0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Hier ist μ_m die magnetische Permeabilität³ des den Cluster umgebenden Mediums. ω ist die Kreisfrequenz und k der Wellenvektor des einfallenden Lichts, c_0 die Lichtgeschwindigkeit. Der zweite Term in Gleichung 2.16 beschreibt das Nahfeld:

$$\begin{aligned}\beta_x^{NF} &= \beta_y^{NF} = \frac{\pi}{R} \\ \beta_z^{NF} &= \frac{-2\pi}{R}\end{aligned}\quad (2.18)$$

Ein Teil des elektrischen Feldes der Cluster-Cluster-Wechselwirkung wird am Substrat reflektiert und es gibt einen zusätzlichen Term zum lokalen E-Feld am Ort des Clusters:

$$E_j^{CC,r} = \left(\beta_j^{FF,r} + \beta_j^{NF,r} + \left(\frac{R}{\lambda} \right) \right) \cdot P_j \quad (2.19)$$

mit

$$\begin{aligned}\beta_x^{FF,r} &= r_p \cdot \beta_x^{FF} \\ \beta_y^{FF,r} &= r_s \cdot \beta_y^{FF} \\ \beta_z^{FF,r} &= -r_p \cdot \beta_z^{FF}\end{aligned}\quad (2.20)$$

r_p und r_s sind die Fresnel-Koeffizienten für das reflektierte elektrische Feld für s- bzw. p-polarisiertes Licht:

$$\begin{aligned}r_p &= \frac{\epsilon_m \sqrt{\epsilon_m \mu_m k^2 / (\epsilon_m \mu_m) - k_x^2} - \epsilon_s \sqrt{k^2 - k_x^2}}{\epsilon_m \sqrt{\epsilon_m \mu_m k^2 / (\epsilon_m \mu_m) - k_x^2} + \epsilon_s \sqrt{k^2 - k_x^2}} \\ r_s &= \frac{\sqrt{k^2 - k_x^2} - \frac{\mu_m}{\mu_s} \sqrt{\epsilon_s \mu_s k^2 / (\epsilon_m \mu_m) - k_x^2}}{\sqrt{k^2 - k_x^2} + \frac{\mu_m}{\mu_s} \sqrt{\epsilon_s \mu_s k^2 / (\epsilon_m \mu_m) - k_x^2}}\end{aligned}\quad (2.21)$$

μ_s ist die magnetische Permeabilität des Substrates. Der Nahfeldanteil β_j^{NF} wird durch p-polarisierte, evaneszente Lichtwellen dominiert. Die Fres-

³Bei optischen Frequenzen ist $\mu_m \approx 1$.

nel-Koeffizienten vereinfachen sich und es gilt:

$$\begin{aligned}\beta_x^{NF,r} &= \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \cdot \beta_x^{NF} \\ \beta_y^{NF,r} &= \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \cdot \beta_y^{NF} \\ \beta_z^{NF,r} &= -\frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \cdot \beta_z^{NF}\end{aligned}\quad (2.22)$$

Damit ergibt sich das aus der Cluster-Cluster-Wechselwirkung resultierende elektrische Feld \bar{E} am Ort des einzelnen Clusters zu:

$$\begin{aligned}\bar{E}_j^{CC,r} &= (\beta_j^{FF,IF} + \beta_j^{NF,IF}) \cdot P_j \\ \beta_j^{FF,IF} &= \beta_j^{FF} + \beta_j^{FF,r} \\ \beta_j^{NF,IF} &= \beta_j^{NF} + \beta_j^{NF,r}\end{aligned}\quad (2.23)$$

Unter Berücksichtigung aller zuvor aufgeführten Wechselwirkungen ist die Flächenpolarisierbarkeit eines Clusterensembles, bezogen auf das externe Feld:

$$\eta_j^{ext} = \frac{\eta_j^{im}}{1 - (\beta_j^{FF,IF} + \beta_j^{NF,IF}) \eta_j^{im}} \quad (2.24)$$

η_j^{im} ist die Polarisierbarkeit, wenn man nur das im Substrat induzierte Dipolfeld berücksichtigt:

$$\eta_j^{im} = \int \tau(\xi) \cdot \alpha_j^{im}(\xi) d\xi \quad (2.25)$$

$\alpha_j^{im}(\xi)$ ist die Polarisierbarkeit pro Einheitsvolumen des Clusters (nur Bild-dipolfeld berücksichtigt):

$$\alpha_j^{im}(\xi) = \frac{\alpha_j^0(\xi)}{1 - \beta_j^{im}(\xi) \cdot \alpha_j^0(\xi)} \quad (2.26)$$

α_j^0 ist die Polarisierbarkeit pro Einheitsvolumen des freien Clusters:

$$\alpha_j^0(\xi) = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon_m}{(1 - L_j) \cdot \epsilon_m + L_j \cdot \epsilon} \quad (2.27)$$

In Gleichung 2.24 steht die durch ein externes elektrisches Feld polarisierte

Fläche eines Clusterensembles mit einer zufälligen Größenverteilung. Das externe elektrische Feld ist aber nicht gleichzusetzen mit dem einfallenden elektrischen Feld. Das einfallende Feld wird an der Substratoberfläche reflektiert und ist im externen Feld enthalten. Die Flächenpolarisierbarkeit bezogen auf das einfallende Feld lautet dann:

$$\begin{aligned}\eta_x^{inf} &= (1 + r_p) \cdot \eta_x^{ext} \\ \eta_y^{inf} &= (1 + r_s) \cdot \eta_y^{ext} \\ \eta_z^{inf} &= (1 - r_p) \cdot \eta_z^{ext}\end{aligned}\quad (2.28)$$

Im Experiment wurde in Transmission gemessen. Das transmittierte Licht setzt sich zusammen aus dem transmittierten einfallenden Licht und dem transmittierten Licht, das die Cluster abstrahlen. Die durch die Cluster verursachte Extinktion im Spektrum ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}\left(\frac{-\Delta T}{T}\right)_p &= -2\Re(\beta_x^{FF} \cdot \eta_x^{inf} + \beta_z^{FF} \cdot \eta_z^{inf}) - |\beta_x^{FF} \cdot \eta_x^{inf} + \beta_z^{FF} \cdot \eta_z^{inf}|^2 \\ \left(\frac{-\Delta T}{T}\right)_s &= -2\Re(\beta_y^{FF} \cdot \eta_y^{inf}) - |\beta_y^{FF} \cdot \eta_y^{inf}|^2\end{aligned}\quad (2.29)$$

für p- bzw. s-polarisiertes Licht. Die verschiedenen Wechselwirkungen besitzen jeweils einen unterschiedlichen Einfluß auf die Position und Intensität der Plasmonenmoden. Die Bilddipolwechselwirkung bewirkt eine Rotverschiebung beider Moden. Das Fernfeld der Cluster-Cluster-Wechselwirkung hat eine Dämpfung der Moden zur Folge. Das Nahfeld läßt die (1,1)-Mode ins Rote schieben, die (1,0)-Mode ins Blaue.

Ein anderer Ansatz, die Extinktion zu berechnen, ist folgender: Die verschiedenen Wechselwirkungen der Cluster untereinander und mit dem Substrat werden durch die Einführung einer effektiven Dielektrizitätskonstanten ϵ_{eff} und eines effektiven Achsenverhältnisses $\tau_{eff}(\xi)$, anstatt ϵ_m und $\tau(\xi)$, ersetzt. Die Dämpfung in der Extinktion, wenn diese sich ihrem Maximalwert von eins nähert, kann durch ein phänomenologisches Lambert-Beer-Gesetz beschrieben werden. Dieses berücksichtigt die Strahlungsdämpfung und die beiden zweiten Ausdrücke auf der rechten Seite

der Formel 2.29, die sich vereinfacht zu:

$$\begin{aligned} \left(\frac{-\Delta T}{T}\right)_p &= 1 - \exp \left[\frac{-4\pi}{\epsilon_{eff} \cos \alpha} \left(\cos^2 \alpha \cdot (1 + r_p) \cdot \int \tau_{eff}(\xi) \cdot \Im \alpha_x^{eff}(\xi) d\xi + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sin^2 \alpha \cdot (1 - r_p) \cdot \int \tau_{eff}(\xi) \cdot \Im \alpha_x^{eff}(\xi) d\xi \right) \right] \\ \left(\frac{-\Delta T}{T}\right)_p &= 1 - \exp \left[\frac{-4\pi}{\epsilon_{eff} \cos \alpha} (1 + r_s) \cdot \int \tau_{eff}(\xi) \cdot \Im \alpha_y^{eff}(\xi) d\xi \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

respektive für p- und s-polarisiertes Licht.

$\Im \alpha_j^{eff}$ lautet:

$$\Im \alpha_j^{eff}(\xi) = \frac{\epsilon_{eff}^2}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon_2}{[(1 - L_j)\epsilon_{eff} + L_j\epsilon_1]^2 + L_j^2\epsilon_2^2} \quad (2.31)$$

ϵ_1 und ϵ_2 sind der Real- bzw. Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Clustermaterials.

2.2.1 Nicht-Sphäroide Partikel

Bisher wurde angenommen, daß die Partikel die Form von Sphäroiden besitzen, die nur an einem Punkt auf der Oberfläche aufliegen. Eine realistischere Annahme sind allerdings Partikel, die eine gewisse Kontaktfläche besitzen: Sogenannte abgeschnittene Sphäroide (siehe Abbildung 2.2). Das Seitenverhältnis h/d (Höhe/Durchmesser) ist dabei kleiner als das Achsenverhältnis c/a der Partikel. Der Kontaktwinkel ψ variiert zwischen 0° (komplett benetzend) und 180° (Sphäroid, nicht-benetzend). Im Fall von $0^\circ < \psi < 90^\circ$ ($\frac{h}{d} < \frac{\tan(\psi)}{4}$ muß erfüllt sein.) hängen die Halbachsen c und a mit h , d und ψ über die folgenden beiden Formeln zusammen:

$$c = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{1 - 4(h/d) \cdot \cot(\psi)} \right) \quad (2.32)$$

$$a = \frac{c \cdot d}{2\sqrt{2hc - h^2}} \quad (2.33)$$

Für $90^\circ < \psi < 180^\circ$ gelten die Formeln:

$$2 \cot^2(\psi) \cdot hc^3 - \left(\cot^2(\psi) \cdot h^2 + \frac{d^2}{4} \right) + \frac{d^2}{2}hc - \frac{d^2}{4}h^2 = 0 \quad (2.34)$$

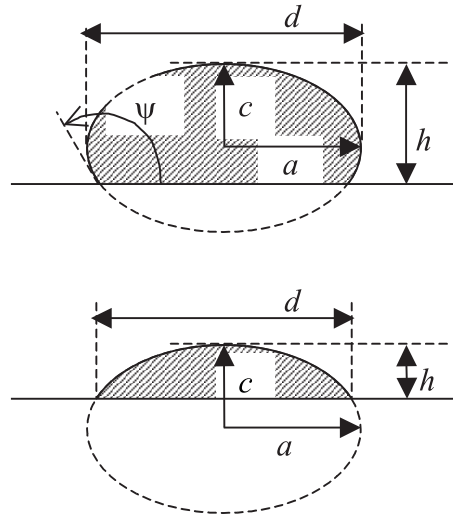


Abbildung 2.2: Darstellung eines abgeschnittenen Sphäroids

$$a = \frac{d}{2} \quad (2.35)$$

Das Volumen eines abgeschnittenen Sphäroids ist:

$$V = \pi a^2 \frac{3ch^2 - h^3}{3c^2} \quad (2.36)$$

Ein äußeres elektrisches Feld E_j^a , das entlang einer der Hauptachsen eines freien Sphäroids im Vakuum anliegt, führt zu einer homogenen Polarisation P_j des Sphäroids. Dadurch wird ein zusätzliches homogenes elektrisches Feld E_j^{ind} im Inneren des Sphäroids induziert. Der Depolarisationsfaktor L_j entlang der entsprechenden Achse lautet:

$$L_j = \frac{E_j^{ind}}{-4\pi \cdot P_j} \quad (2.37)$$

Für die Berechnung der Polarisierbarkeit des abgeschnittenen Sphäroids wurde ebenfalls eine homogene Polarisation angenommen und das über das Volumen des abgeschnittenen Sphäroids gemittelte, induzierte elektrische Feld in der Formel 2.37 verwendet. Der Korrekturfaktor f wurde ähnlich berechnet: Es wurde eine homogene Polarisation angenommen,

das gemittelte Bilddipolfeld berechnet und das mit dem gemittelten Bilddipolfeld einer Kugel verglichen. Die Rechnungen zeigen, daß der Depolarisationsfaktor kaum vom Kontaktwinkel abhängt. Solange das Achsenverhältnis durch das Seitenverhältnis ersetzt wird, behalten die bisher gemachten Überlegungen bezüglich der spektralen Antwort eines Nanopartikelensembles ihre Gültigkeit. Der Korrekturfaktor f hingegen hängt stark vom Kontaktwinkel ab. Für Nanopartikel mit einem Seitenverhältnis zwischen null und eins lautet er:

$$f(\xi, 90^\circ) \approx (1,08 + 0,68 \cdot \xi) \cdot f(\xi, 180^\circ) \quad (2.38)$$

Die Formel 2.38 wurde benutzt, um Nanopartikel mit einem Kontaktwinkel von 90° zu modellieren. Diese Annahme erscheint wie gesagt physikalisch realistischer als ein nicht-benetzendes Verhalten der Partikel. Bis auf den Korrekturfaktor können sonst die gleichen Formeln benutzt werden wie bei den sphärischen Partikeln, um die spektrale Antwort des Clusterensembles zu beschreiben. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die abgeschnittenen Sphäroiden eine höhere Bilddipolwechselwirkung mit dem Substrat haben als die nicht-benetzenden Sphäroide. Dieser Unterschied kann allerdings bei realistischen Seitenverhältnissen nicht beliebig groß werden, sondern beträgt einen Faktor von ca. zwei.

2.2.2 Core-Shell-Modell

Bisher wurden Cluster ohne adsorbierte Moleküle betrachtet. Es ist aber in Hinblick auf die Photochemie von Bedeutung, daß die möglichen Wechselwirkungen eines Adsorbats mit den Clustern genau untersucht werden. Wie sich im folgenden zeigen wird, hängen die Positionen der Plasmonenresonanzen von der Adsorbatbedeckung ab. Das ist ein wichtiger Punkt, wenn die Resonanz mit einem Femtosekundenlaserpuls von 400 nm Wellenlänge angeregt werden soll.

Eine zweiter wichtiger Grund, warum es sich lohnt, den Einfluß des Adsorbats auf die Plasmonenresonanzen zu untersuchen, ist die Möglich-

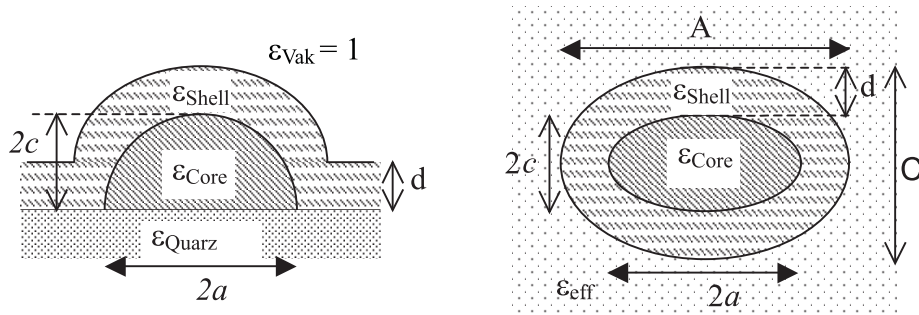


Abbildung 2.3: *Links*:realistische Geometrie eines adsorbatbedeckten Clusters auf einer Oberfläche. *Rechts*:Beschreibung durch das Core-Shell-Modell.

keit aus den experimentellen Daten die absolute Höhe des Clusters zu bestimmen. Diese Information wird in anderen Experimenten mit Techniken wie der Rasterkraftmikroskopie gewonnen. Derartige experimentelle Methoden kamen auf Grund unserer experimentellen Randbedingungen nicht in Frage. Wie die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1 und 4.2 zeigen werden, ist es aber mit rein optischen Methoden trotzdem möglich, die Silberbedeckung und die Höhe und Breite der Cluster zu bestimmen.

Eine quantitative Beschreibung eines Clusters mit Adsorbaten ist unter dem Namen „Core-Shell-Modell“ bekannt. Der Cluster wird als ein Ellipsoid (Core) angesehen, der in einem zweiten äußeren Ellipsoid (Shell) eingebettet ist. Dieses Modell mag auf den ersten Blick etwas vereinfachend wirken, die Experimente zeigen jedoch, daß das Modell die beobachtete Rotverschiebung der Plasmonenresonanz sehr gut beschreibt. Eine schematische Zeichnung mit den verwendeten Parametern zeigt Abbildung 2.3. Die Achsen des Clusters werden wieder als c und a bezeichnet. Die Adsorbatbedeckung d [nm] wird mit der Dicke der dielektrischen Shell senkrecht zur Oberfläche gleichgesetzt. Damit lauten die Achsen des äußeren Ellipsoids $C = c + d$ und $A = a + d$. Wie im vorherigen Abschnitt wird in der quasi-statischen Näherung gerechnet. Die im folgenden analytische Behandlung des Core-Shell-Modells erfordert, daß der innere und äußere Ellipsoid zur gleichen Familie gehören: $A^2 - C^2 = a^2 - c^2$. Wenn das äuße-

re elektrische Feld E_a homogen ist und entlang einer Hauptachse verläuft, dann ist auch das elektrische Feld im Inneren des Clusters E_{Core} homogen und es gilt:

$$\frac{E_a}{E_{Core}} = 1 + L_{Core} \cdot \frac{\epsilon_{Core} - \epsilon_a}{\epsilon_a} + \frac{\epsilon_{Shell} - \epsilon_a}{\epsilon_a \epsilon_{Shell}} \left[(\epsilon_{Core} - \epsilon_{Shell})(L_{Shell} L_{Core} - L_{Core} - \frac{V_{Core}}{V_{Shell}}(L_{Shell}^2 - L_{Shell})) + (L_{Shell} - L_{Core})\epsilon_{Shell} \right] \quad (2.39)$$

L_{Core} , V_{Core} , ϵ_{Core} bezeichnen den Depolarisationsfaktor, das Volumen und die Dielektrizitätskonstante des inneren Ellipsoids. ϵ_{Shell} ist die Dielektrizitätskonstante der Shell, ϵ_a die des umgebenden Mediums, in das Cluster und Shell eingebettet sind. L_{Shell} und V_{Shell} stehen für den Depolarisationsfaktor und das Volumen des äußeren (Gesamt-)Ellipsoids, der aus Core und Shell besteht.

Die Formel 2.39 wird vereinfacht, indem $L_{Core} = L_{Shell} = L$ gesetzt wird. Dann ergibt sich:

$$\frac{E_a}{E_{Core}} = 1 + L \cdot \frac{\epsilon_{Core} - \epsilon_a}{\epsilon_a} + (L^2 - L) \left(1 - \frac{V_{Core}}{V_{Shell}} \right) \cdot \frac{(\epsilon_{Shell} - \epsilon_a)(\epsilon_{Core} - \epsilon_{Shell})}{\epsilon_a \epsilon_{Shell}} \quad (2.40)$$

Die Position der Resonanzen ist gegeben durch die Bedingung, daß der Realteil des rechten Ausdrucks der Formel 2.40 verschwindet. Unter der Voraussetzung, daß die Dielektrizitätskonstanten der Shell und des umgebenden Mediums reell sind, erhält man folgende Resonanzbedingung:

$$\Re(\epsilon_{Core}) = - \left(\frac{1}{L} - 1 \right) \epsilon_{eff} \quad (2.41)$$

mit

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_{Shell} \cdot \left[1 - \frac{\epsilon_{Shell} - \epsilon_a}{\epsilon_{Shell} + \left(\frac{V_{Shell}}{V_{Core}} - 1 \right) (L \cdot \epsilon_{Shell} + (1 - L)\epsilon_a)} \right] \quad (2.42)$$

ϵ_{eff} ist die effektive Dielektrizitätskonstante des Mediums, das den Cluster umgibt. Es fließen ein: ϵ_a , Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ohne Adsorbate (also Vakuum + Quarz), ϵ_{Shell} , Dielektrizitäts-

konstante des Adsorbats, das Achsenverhältnis des Clusters c/a , die Achse c und die Adsorbatdicke d . Weil die Dielektrizitätsfunktion von Silber bekannt ist [33], kann bei Kenntnis von ϵ_{eff} die Resonanzposition der (1,1)-Mode abgeleitet werden.

Um einen Zusammenhang zwischen der Adsorbatbedeckung d , der Resonanzposition und der Größe des Nanopartikels zu bekommen, wird das Verhältnis V_{Shell}/V_{Core} durch a , c und d ausgedrückt:

$$\frac{V_{Shell}}{V_{Core}} = \frac{(a^2 + 2 \cdot a \cdot d + d^2) \cdot (c + d)}{a^2 \cdot c} \quad (2.43)$$

Gleichung 2.42 schreibt sich damit folgendermaßen: $\epsilon_{eff} =$

$$\epsilon_{Shell} \cdot \left[1 - \frac{\epsilon_{Shell} - \epsilon_a}{\epsilon_{Shell} + (L \cdot \epsilon_{Shell} + (1 - L) \cdot \epsilon_a) \cdot ((a^2 + 2ad + d^2) \cdot \frac{(c+d)}{a^2c} - 1)} \right] \quad (2.44)$$

Der Depolarisationsfaktor entlang der a -Achse beträgt:

$$\begin{aligned} L &= 1/3 && , \text{ für } c/a = 1 \\ L &= \left(1 - \frac{1 - c/a \cdot \frac{\arccos(c/a)}{\sqrt{1 - (c/a)^2}}}{1 - (c/a)^2} \right) / 2 && , \text{ für } c/a < 1 \\ L &= \left(1 - \frac{c/a \cdot \ln\left(\frac{c/a + \sqrt{(c/a)^2 - 1}}{c/a - \sqrt{(c/a)^2 - 1}}\right)}{(c/a)^2 - 1} \right) / 2 && , \text{ für } c/a > 1 \end{aligned} \quad (2.45)$$

Die eben gemachten Überlegungen und Rechnungen wurden aus [32, 34, 35, 36, 37, 38] zusammengetragen.

2.3 Erzeugung von monodispersen Clustern

In den Photochemieexperimenten betrug die Wellenlänge des anregenden Laserpulses 400 nm. Um eine möglichst effektive Anregung der Clusterverteilung zu erreichen, sollten die Cluster eine Plasmonenresonanz bei 400 nm besitzen. Der vorherige Abschnitt zeigte, daß die Resonanzposition sehr stark von der Geometrie des Clusters abhängt. Es liegt also nahe,

über eine selektive Form- und Größenänderung der Cluster eine Verschiebung der Plasmonenresonanz zu erreichen. Das ist mit der Technik des sogenannten *Laser shapings* möglich [39]. Dabei wird die selektive Einengung der Form- und Größenverteilung durch Bestrahlen der Cluster mit Laserlicht erreicht. In der Praxis wird zunächst eine Laserwellenlänge λ_1 gewählt, die nur von den größten Clustern absorbiert wird. Die im Cluster deponierte Energie wird durch Elektron-Phonon-Kopplung schnell und nahezu vollständig in Wärme umgewandelt, so daß die Temperatur steigt und Atome von der Clusteroberfläche abdampfen. Bevorzugterweise dampfen sie von den Kanten ab, weil hier die Anzahl der Atome mit niedriger Bindungsenergie sehr hoch ist [40]. Die Cluster schrumpfen so lange, bis sie das Laserlicht nicht mehr resonant absorbieren. Durch die Wahl einer zweiten Wellenlänge λ_2 , die nur von den kleineren Clustern absorbiert wird, werden diese vollständig verdampft, da der Dampfdruck p gemäß $p \propto \exp(1/R)$ mit kleiner werdendem Radius R schnell zunimmt. Durch diese Methode werden zum einen die zu großen Cluster auf die gewünschte Größe geschrumpft und zum anderen die zu kleinen Cluster vollständig verdampft. Im Experiment wurden die 2. und 3. Harmonische eines Nd-YAG-Laser benutzt, der im Abschnitt 3 beschrieben wird. Die Ergebnisse werden im Kapitel 4 vorgestellt.

Zusammenfassung

Es folgt eine kurze Zusammenfassung über das, was im Experiment geplant ist und was erwartet wird. Abbildung 2.4 zeigt einen Cluster auf einer Quarzoberfläche. Der Cluster hat die Form eines Sphäroids. Das Lichtfeld regt zwei Moden im Cluster an: Die (1,1)- und (1,0)-Mode. Im Extinktionsspektrum werden deshalb zwei Maxima erwartet. Abbildung 2.5 zeigt die möglichen Anregungskanäle in einer Clusteroberflächenreaktion nach Beschuß durch einen Femtosekundenlaserpuls. Durch die Absorption eines Femtosekundenlaserpulses, der resonant mit einer der Plasmonenresonanzen ist, werden nur die Plasmonen kohärent angeregt. Deren

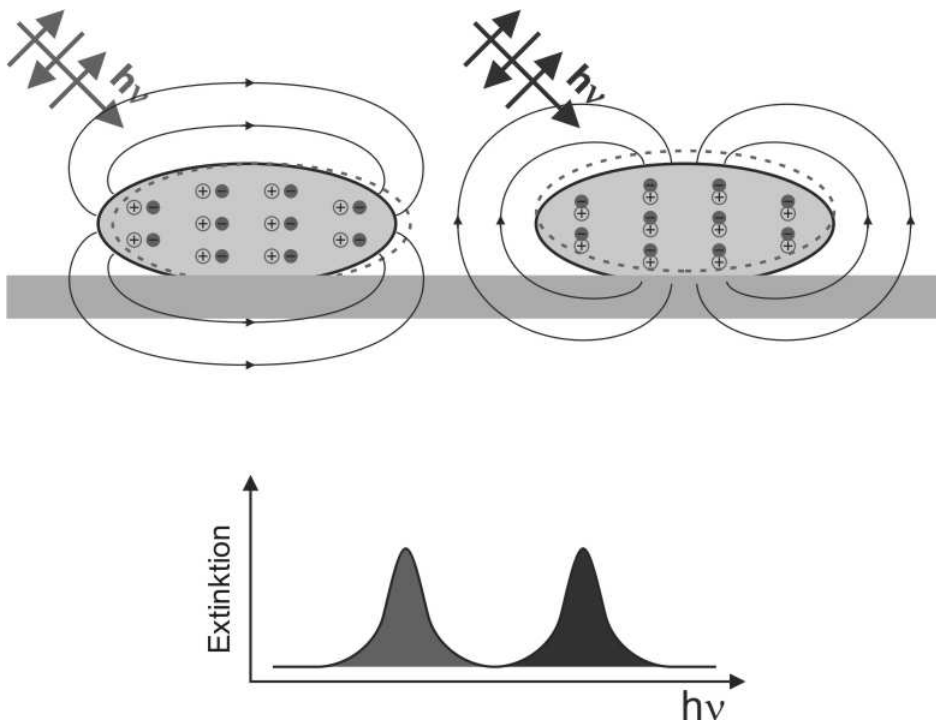


Abbildung 2.4: In einem Sphäroid gibt es zwei verschiedene Plasmonenschwingungen: Die (1,1)- und (1,0)-Mode. Im Extinktionsspektrum werden zwei Maxima erwartet.

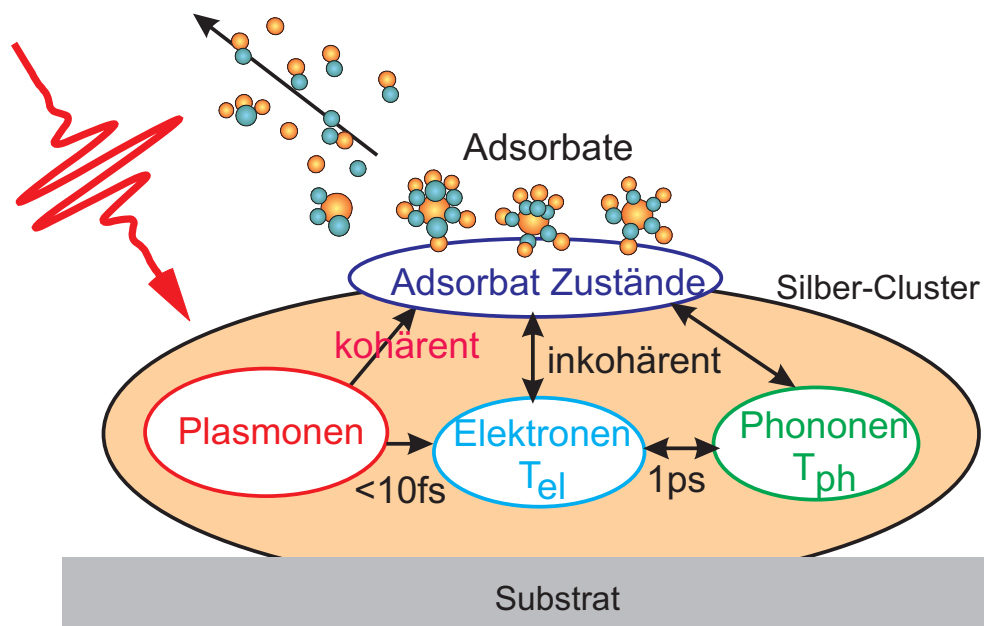


Abbildung 2.5: Die möglichen Anregungskanäle im Substrat-Cluster-System nach der Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls

Abklingzeit von nur wenigen Femtosekunden wurde experimentell durch Linienbreitenmessungen an Einzelpartikeln in Lösung [41], durch STM-Messungen [42] und durch spektrales Lochbrennen [43] bestätigt. Nach ungefähr 10 fs zerfällt die Plasmonenschwingung in eine nicht-thermische Elektron-Loch-Paar Verteilung und verliert ihre Kohärenz. Nach weiteren 100 fs thermalisiert die Verteilung, wie es in zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissionsmessungen nachgewiesen wurde [44, 45]. Die Temperatur der Elektronen gleicht sich auf einer Pikosekundenzeitskala über Elektron-Phonon-Kopplung an die Temperatur des Gitters des Nanopartikels an. Das Gitter selber kühlt über Wärmeleitung nach einigen Nanosekunden ab [46]. Jede dieser Substratanregungen kann wie schon vorher beschrieben an eine Reaktionskoordinate des adsorbierten Moleküls koppeln und so eine Reaktion auslösen (eine Kopplung an die Plasmonen läßt sich auch als direkte intramolekulare Anregung durch das plasmonenverstärkte Lichtfeld verstehen).