

Lars-Owe Martinez Tomalino

# Anwendung der optischen Frequenzverdopplung in der Partikelmestechnik



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

# Anwendung der optischen Frequenzverdopplung in der Partikelmessstechnik

Der Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Grades

**DOKTOR-INGENIEUR**

vorgelegt von

**Dipl.-Phys. Lars-Owe Martinez Tomalino**

Erlangen - 2009

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2009

Zugl.: (TU) Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-158-6

Als Dissertation genehmigt von der Technischen Fakultät der  
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 08.06.2009

Tag der Promotion: 05.11.2009

Dekan: Prof. Dr.-Ing. R. German

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing W. Peukert, Prof. Dr. G. Leuchs

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-158-6

“Wenn die Chemie stimmt, gibt es auch mit der Physik keine Probleme.”  
(Fritz P. Rinnhofer)



# Danksagung

Die Inhalte dieser Arbeit sind in meiner Zeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik an der Universität Erlangen-Nürnberg von Oktober 2003 bis Juli 2008 entstanden. Das Gelingen einer solchen Arbeit bedarf immer der Unterstützung und Mithilfe von Anderen, bei denen ich mich hiermit ausdrücklich für ihren Beitrag bedanken möchte.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert, der mir die Möglichkeit gegeben hat, ein solch spannendes Thema zu bearbeiten. Zu Beginn meiner Zeit am Lehrstuhl stand zunächst nur seine Idee, Partikelgrenzflächen mit nicht-linearen optischen Methoden zu untersuchen. Mit einem erfolgreichen Großgeräte- und einem erfolgreichen Projektantrag gelang es dann gemeinsam, diese Idee in die Wirklichkeit umzusetzen. Dabei genoss ich während der gesamten Promotion einen vollständigen Freiraum, der es mir ermöglichte, meine eigenen Ideen umzusetzen und mich somit in meinem eigenen Taten- und Ideendrang verwirklichen zu können.

Weiterhin möchte ich mich bei allen meinen Kollegen des Lehrstuhls bedanken, für die immer freundschaftliche Atmosphäre und die vielen fruchtbaren nicht nur fachlichen Diskussionen bei einer Tasse Kaffee.

Außdrücklich bedanken möchte ich mich bei Herrn Heiner Drost und Herrn Peter Rollig der lehrstuhleigenen Werkstatt für die tatkräftige Unterstützung bei der Umsetzung meiner "Spezialanfertigungen" zum Aufbau des Spektrometers. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Frau Halbig und Herrn Walz für die Unterstützung beim Aufbau der automatisierten Verschiebeeinheiten oder der Umsetzung elektronischer Schaltungen.

Großen Dank möchte ich außerdem Herrn Patrick Armstrong, Herrn Christian Sauerbeck und Herrn Michael Haderlein für ihre experimentelle und/oder theoretische Unterstützung als studentische Hilfskräfte aussprechen. Herrn Benedikt Schürer, Frau Meike Pelz und Frau Doris Segets danke ich für ihr Engagement und die fruchtbare Zusammenarbeit während ihren Studien- bzw. Diplomarbeiten.

Der während meiner Zeit am Lehrstuhl entstandenen "Nichtlinearen Optikgruppe" um Herrn Benedikt Schürer, Frau Doris Segets und Herrn Armin Rumpel danke ich für den intensiven Ideenaustausch und die tolle Kooperation.

Abschließend möchte ich mich noch besonders bei meiner Frau Eliana und meinen Eltern Barbara und Udo bedanken, die mich immer unterstützt und mir in allen schweren Lebensphasen bedingungslos den Rücken gestärkt haben. Ohne diesen Rückhalt wäre ein erfolgreiches Gelingen dieser Arbeit unmöglich gewesen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Geschichtliche Entwicklung</b>	<b>3</b>
2.1	Entdeckung der optischen Frequenzverdopplung . . . . .	3
2.2	Grenzflächensensitivität des Effekts . . . . .	3
2.3	Oberflächenuntersuchungen . . . . .	4
2.4	SHG an Partikelgrenzflächen . . . . .	4
2.5	Hyper-Rayleigh Streuung . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
3.1	Nichtlineare Optische Effekte zweiter Ordnung . . . . .	7
3.2	SHG an Grenzflächen . . . . .	8
3.3	Partikelgrenzflächen als Spezialfall . . . . .	10
3.4	Hyper-Rayleigh Streuung an Nanopartikeln . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>13</b>
4.1	Der optische Aufbau . . . . .	13
4.2	Besonderheiten des Aufbaus . . . . .	14
4.3	Der Laser . . . . .	15
4.4	Signaldetektion . . . . .	19
4.4.1	Einzelphotonenzählung . . . . .	19
4.4.2	Wellenlängenseparation . . . . .	22
4.5	Der Shutter . . . . .	23

4.6	Die Probenjustiereinheit . . . . .	24
4.7	Intensitätsvariation . . . . .	26
4.8	Das Goniometer . . . . .	27
4.9	Die Freistrah-Durchflussmesszelle . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Grundlegende Parameterstudien</b>	<b>31</b>
5.1	SHG an Partikelgrenzflächen . . . . .	31
5.2	Konzentrationseinfluss . . . . .	34
5.2.1	Theoretische Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit . . . . .	34
5.2.2	Experimentelle Untersuchung . . . . .	36
5.2.3	Bestimmung der linearen Extinktionskoeffizienten . . . . .	36
5.2.4	Berechnung der Extinktionskoeffizienten . . . . .	37
5.2.5	Vergleich von Theorie und Experiment . . . . .	38
5.2.6	Bestimmung der optimalen Konzentration . . . . .	42
5.2.7	Einfluss der Küvettendicke . . . . .	43
5.2.8	Einfluss des Stoffsystems . . . . .	44
5.3	Untersuchung des Streulichtverhaltens . . . . .	45
5.3.1	Transmissionsminimum – Symmetriebetrachtung . . . . .	45
5.3.2	Theoretische Modelle . . . . .	47
5.3.3	Einfluss der Partikelgröße . . . . .	50
5.3.4	Einfluss der Partikelkonzentration . . . . .	51
5.3.5	Polarisationsabhängigkeit . . . . .	52
5.3.6	Einfluss der Küvettenform . . . . .	53
5.4	Einfluss der Probenpositionierung . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Adsorptionsmessungen</b>	<b>59</b>
6.1	Die Langmuir Isotherme . . . . .	60
6.2	Anwendbarkeit der SHG-Methode . . . . .	62
6.3	Wahl der Probenzelle . . . . .	64
6.3.1	Messungen in der Durchflussmesszelle . . . . .	65

6.3.2	Vergleich von Küvetten- und Durchflussmessungen . . . . .	68
6.4	Einfluss der Partikelkonzentration . . . . .	69
6.5	Wahl des Malachitgrüns . . . . .	72
6.6	Einfluss der Ionenkonzentration . . . . .	74
6.7	Einfluss des pH-Werts . . . . .	75
6.8	Temperatureinfluss . . . . .	77
6.9	Einfluss der Partikelgröße . . . . .	78
6.10	Übertragung der Methode auf andere Stoffsysteme . . . . .	81
6.10.1	Konkurrierende Adsorption als Alternative . . . . .	81
6.10.1.1	Theoretische Beschreibung . . . . .	82
6.10.1.2	Adsorption von Dapral auf Polystyrol . . . . .	83
6.10.2	Andere Stoffsysteme . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Potentialmessungen</b>	<b>87</b>
7.1	Partikeloberflächenladungen - Die diffuse Doppelschicht . . . . .	87
7.1.1	Verlauf des elektrostatischen Potentials . . . . .	87
7.1.2	Das Zetapotential . . . . .	89
7.1.3	Messmethoden des Zetapotentials . . . . .	89
7.2	Theoretische Beschreibung des Potentialverlaufs . . . . .	90
7.2.1	Die Poisson-Boltzmann Gleichung . . . . .	90
7.2.2	Das Gouy-Chapman Modell . . . . .	91
7.3	Potentialmessung mittels SHG . . . . .	92
7.4	Vorgehensweise bei der Potentialmessung . . . . .	95
7.4.1	Potentialmessungen in der Durchflussmesszelle . . . . .	96
7.4.2	Normierung der Messsignale . . . . .	97
7.5	Einfluss der Ionenzugabe auf das Potentialverhalten . . . . .	99
7.5.1	Einfluss der Coionen . . . . .	99
7.5.2	Einfluss der Gegenionen . . . . .	100
7.5.3	Zugabe einer Base . . . . .	103

7.5.4	Ionenzugabe bei unterschiedlichen pH-Werten . . . . .	105
7.5.5	Ionenverdrängung . . . . .	105
7.6	Unteres Partikelgrößenlimit bei der Potentialmessung . . . . .	107
7.7	Berücksichtigung der Partikelkonzentration . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Hyper-Rayleigh Streuung</b>	<b>111</b>
8.1	Grundlagen . . . . .	111
8.1.1	Die Entwicklung der Methode . . . . .	111
8.1.2	HRS Messungen im SHG-Aufbau . . . . .	112
8.1.3	Die Bestimmung von Hyperpolarisierbarkeiten . . . . .	113
8.1.3.1	Die externe Referenzmethode . . . . .	113
8.1.3.2	Die interne Referenzmethode . . . . .	114
8.1.3.3	Kristallviolett als Referenzsystem . . . . .	115
8.2	Messungen an mizellaren Strukturen . . . . .	116
8.2.1	Einfluss der Lösungsmittelpolarität - Konformationsänderungen	117
8.2.2	Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit . . . . .	120
8.2.3	Solubilisierung - Beobachtung des Phasentransfers . . . . .	121
8.3	HRS an Nanopartikeln . . . . .	124
8.3.1	Untersuchung von Goldpartikeln . . . . .	125
8.3.1.1	Goldpartikelsynthese . . . . .	125
8.3.1.2	Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit . . . . .	126
8.3.1.3	Pyridin induzierte Agglomeration . . . . .	127
8.3.1.4	Formeinfluss bei Goldstäbchen - Reifungsvorgänge .	131
8.3.2	Untersuchung von Zinkoxidpartikeln . . . . .	134
8.3.2.1	Zinkoxidsynthese in alkoholischen Lösemitteln . . .	134
8.3.2.2	Größenabhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit . . .	135
8.3.2.3	Charakterisierung der Partikelfällung . . . . .	137
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung / Summary</b>	<b>143</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>

<b>Nomenklatur</b>	<b>159</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>165</b>
A.1 Schaltplan einer Photonenzeleinheit . . . . .	165
A.2 Malachitgrün . . . . .	166
A.3 Kristallklassen und Inversionssymmetrie . . . . .	167
A.4 Ergebnisse der Adsorptionsmessungen . . . . .	168
A.5 Gleichung der Farbstoffbedeckung bei Verdrängungsadsorptionen . . .	169
A.6 Numerische Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung . . . . .	170
A.7 Berechnungen des Potential- und des SHG-Verlaufs . . . . .	173
A.8 HRS-Messwerte der Goldstäbchen . . . . .	174



# Kapitel 1

## Einleitung

Modernen Hochleistungsmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften kommt eine Schlüsselrolle für Fortschritte in wichtigen Innovationsbereichen wie der Informations- und Kommunikationstechnologie, der Biotechnologie, der Katalyse, der Energie-, Umwelt- und Fahrzeugtechnik zu. Ein vielversprechender Ansatz, solche Materialien herzustellen besteht darin, sie aus Grundbausteinen wie supramolekularen Strukturen und vor allem Nanopartikeln aufzubauen. Die Steuerung der makroskopischen Produkteigenschaften gelingt nur durch mikroskopische Kontrolle der Partikelgrenzflächen, denn die Grenzflächen bestimmen die Partikelwechselwirkungen, die den Strukturaufbau entscheidend beeinflussen. Die Realisierung vieler Visionen der Nanotechnologie kann nur gelingen, wenn diese Wechselwirkungen verstanden und entsprechend gesteuert werden.

Heute sind verschiedene Methoden der Licht- und Elektronenstreuung verfügbar, die zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen sowie chemischer und physikalischer Eigenschaften an Grenzflächen dienen. Allerdings beschränken sich die meisten dieser Methoden auf die Betrachtung freiliegender Oberflächen, also von Feststoffen im Ultrahochvakuum (UHV). Die Verwendung optischer Methoden zur Untersuchung von nicht freiliegenden Grenzflächen ist oft schwierig oder unmöglich, da das von den Grenzflächenmolekülen erzeugte Signal von dem um Größenordnungen stärkeren Volumensignal überlagert wird. Eine Separation dieser Signale und damit die Bestimmung von Grenzflächenparametern ist oft nicht realisierbar. Daher wird weiterhin nach neuen Analysemethoden gesucht, die den Zugang zu bisher nicht messbaren Oberflächeneigenschaften ermöglichen. Die enorme Bedeutung, die diesem Wissenschaftsbereich in der aktuellen Forschung zukommt, wird nicht zuletzt durch den Chemie-Nobelpreis für Gerhard Ertl 2007 „für seine Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen“ bestätigt.

Ein möglicher Ansatz für eine rein grenzflächenspezifische Charakterisierungsmethode ist die nichtlineare optische Spektroskopie, die zur Untersuchung planarer Oberflächen in den letzten etwa 25 Jahren entwickelt wurde. Dabei werden die optische Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) und die Summenfrequenzbildung (Sum Frequency Generation, SFG) unterschieden. Lange Zeit galt eine Anwendung der bei-

den Effekte auf Partikelsysteme als unmöglich. Erst 1996 konnten Wang und Eisen-thal [1] zeigen, dass Grenzflächenuntersuchungen an Kolloiden ebenfalls durchführbar sind. Seitdem gewinnt die Methode in der Partikelmesstechnik erst langsam an Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit betrachtet zum ersten Mal systematisch die Anwendbarkeit der SHG zur Charakterisierung von partikulären Systemen. Dabei sollen die experimentellen Randbedingungen durch Parameterstudien bezüglich der Probenart und der Variationen des Messaufbaus ergründet werden. Außerdem wird der Frage nachgegangen, welche Informationen über die Partikelgrenzfläche und welche weiteren Partikeleigenschaften sich anhand der Methode bestimmen lassen. Aber nicht nur die Methodenentwicklung, sondern insbesondere auch die Anwendung des Messverfahrens zur Untersuchung von Adsorptions- und Ladungsphänomenen sowie dynamischen Prozessen von kolloidalen Partikeln unterschiedlicher Materialien und Größen sind Fokus der Arbeit.

Die Ergebnisse zeigen die Perspektive des Messverfahrens auf, das den Zugang zu bisher experimentell nicht zugänglichen Messgrößen in der Partikeltechnologie eröffnet und somit in naher Zukunft enorm an Bedeutung gewinnen wird. Diese Arbeit leistet dadurch einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung einer neuen Messtechnik, die es, wie gezeigt werden wird, ermöglicht, schnell und unter real-technischen Bedingungen, Oberflächeneigenschaften sowie Wachstums-, Aggregations- und Reifungsprozesse an Partikelsystemen zu untersuchen.

## Kapitel 2

# Geschichtliche Entwicklung

### 2.1 Entdeckung der optischen Frequenzverdopplung

Nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung in Materialien hängen sehr stark von deren Symmetriestruktur ab und können nur mit sehr hohen Lichtintensitäten erzeugt werden. Somit war eine experimentelle Bestätigung dieser Effekte erst nach der Entwicklung des Lasers (Maiman, 1960 [2]), einer Lichtquelle mit ausreichend hoher Intensität, möglich. Die optische Frequenzverdopplung wurde folgerichtig zum ersten Mal 1961 von Franken et al. in einem nichtinversionssymmetrischen Quarzkristall [3] und kurze Zeit später von Terhune et al. [4] in einem inversionssymmetrischen Kalkspatkristall beobachtet. Unter Inversionssymmetrie versteht man im Festkörperphysikalischen Sinn Kristallstrukturen, die sich durch eine Drehung um  $180^\circ$  auf sich selbst abbilden lassen. Obwohl SHG nur in nichtinversionssymmetrischen Materialien möglich sein sollte (siehe 3.2), wurde der Effekt in den folgenden Jahren auch in verschiedenen anderen Stoffsystemen mit Inversionssymmetrie nachgewiesen, darunter waren Metalle, Halbleiter, Dielektrika und Flüssigkeiten. In einer Übersichtsveröffentlichung von Bloembergen sind viele dieser Untersuchungen, neben den bis zu diesem Zeitpunkt bestehenden theoretischen Arbeiten, zusammengefasst [5]. Allgemein konnte bis dahin keine große Sensitivität des Signals von der Oberfläche festgestellt werden, so dass der Signalursprung auf Volumeneffekte, resultierend aus Dipol- und Quadrupolbeiträgen, und nur zu einem ganz geringen Anteil auf eine dünne Schicht an der Oberfläche zurückgeführt wurde.

### 2.2 Grenzflächensensitivität des Effekts

Die hohe Oberflächensensitivität von SHG wurde zum ersten Mal von Brown und Matusoka erwähnt [6]. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten gelang es ihnen zu zeigen, dass ein frisch aufgedampfter Silberfilm auf einem Substrat unter Vakuum ein deutlich stärkeres SHG-Signal liefert als unter Umgebungsbedingungen. Chen et al. zeigten eine

noch stärkere Signaländerung bei der Abscheidung von Natrium auf einer Germanium-Oberfläche [7]. Trotz dieser Ergebnisse, die eine Grenzflächensensitivität der SHG an inversionssymmetrischen Materialien eindeutig aufzeigten, dauerte es bis in die frühen 80er Jahre, bevor dieser Effekt an Bedeutung für die Oberflächencharakterisierung gewann. Immerhin wurde in der Zwischenzeit die theoretische Beschreibung weiterentwickelt. Rudnick und Stern waren dabei die Ersten, die 1971 den Symmetriebruch an der Oberfläche als Ursache für die beobachtete Frequenzverdopplung bei inversionssymmetrischen Materialien betrachteten [8]. Simon et al. zeigten zum ersten Mal, dass auch Oberflächenplasmonen zur Erzeugung von SHG-Strahlung führen können [9].

### 2.3 Oberflächenuntersuchungen

1982 wurde mit dem Titan:Saphir-Laser (Ti:Sa-Laser) ein Kurzpulslaser entwickelt [10], der Lichtpulse im Femtosekundenbereich bei sehr hohen Repetitionsraten liefert und damit aufgrund der hohen Spitzenintensitäten und gleichzeitig niedrigen Energien eine ideale Lichtquelle für die Erzeugung von SHG darstellt. Ab diesem Zeitpunkt gewann der Effekt auch deutlich an Bedeutung. Eine Anwendung war dabei die Untersuchung verstärkender Effekte an der Oberfläche (Surface Enhanced SHG), ähnlich zum (Surface Enhanced) Raman Effekt [11]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Adsorptions- und Desorptionsvorgänge über SHG beobachtet und dabei sogar Adsorbatmonoschichten detektiert werden können [12]. In weiteren Messungen wurde die Zeitauflösung der Methode ausgenutzt, um die Dynamik solcher Vorgänge zu beobachten [13]. Die oberflächenspezifische Spektroskopie mittels resonanter SHG wurde zum ersten Mal 1982 realisiert [14]. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von weiteren Arbeiten und die Methode hat sich im Bereich der Oberflächencharakterisierung allgemein etabliert. Einen guten Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten und aktuelle Entwicklungen bietet ein Übersichtsartikel von Williams und Beattie [15].

### 2.4 SHG an Partikelgrenzflächen

Eine Anwendung der SHG-Spektroskopie zur Untersuchung von Partikeloberflächen galt lange Zeit als ausgeschlossen, da Partikelsysteme (im räumlichen und zeitlichen Mittel) ein inversionssymmetrisches System darstellen. Der Symmetriebruch an den Oberflächen sollte sich im Mittel aufheben. Erst 1996 gelang es der Gruppe von Eienthal zu zeigen, dass diese Annahme nur bedingt richtig ist und von den betrachteten Größenskalen abhängt (siehe Abschnitt 3.3). Es gelang, SHG-Signale eines auf der Oberfläche 1  $\mu\text{m}$  großer Polystyrolpartikeln (PSP) adsorbierten Farbstoffs nachzuweisen, und somit zu zeigen, dass auch Partikeloberflächen über SHG messtechnisch zugänglich sind [1].

Inzwischen können in der Literatur verschiedene SHG-Messungen an partikulären Systemen gefunden werden. Zu den untersuchten Partikeln gehören Polymerkugeln [16–24], Öltröpfen in wässrigen Emulsionen [17], Liposomen [25–28], Keramik- [29] und amorphe Rußpartikeln [30]. Abgesehen von [20] stammen alle diese Arbeiten aus zwei Arbeitsgruppen (Professor K. B. Eisenthal, Columbia University, New York und Professor H. L. Dai, University of Pennsylvania). Inhalt der meisten dieser bisher durchgeführten Untersuchungen war die Adsorption eines Farbstoffs auf den jeweiligen Partikeln. Lediglich eine Arbeit zeigt das Potential der Methode zur Oberflächenpotentialmessung auf [18], eine weitere Arbeit betrachtet das Streulichtverhalten des SHG-Signals [20]. Auch erste theoretische Arbeiten zur SHG-Erzeugung an Partikeln wurden inzwischen veröffentlicht [31–36].

Die noch überschaubare Anzahl an Veröffentlichungen zeigt zwar insgesamt, dass mittels SHG die Oberflächen aller inversionssymmetrischen Mikropartikeln untersucht werden können, solange sie für Licht zugänglich sind und eine Mindestgröße überschreiten. Es wird aber gleichzeitig deutlich, dass noch enormer Entwicklungsbedarf zur Optimierung der Methode besteht. Einen guten Überblick über bisher durchgeführte SHG-Untersuchungen an Partikeloberflächen bietet eine Übersichtsarbeit von Eisenthal [37].

## 2.5 Hyper-Rayleigh Streuung

Bei sehr kleinen Partikeln (in der Größenordnung unterhalb 30 nm) löschen sich die SHG-Grenzflächensignale aus. In solchen Systemen kann aber inkohärente SHG, die sogenannte Hyper-Rayleigh Streuung (HRS) gemessen werden, die zum ersten Mal 1965 in einer homogenen Lösung beobachtet wurde [38]. Lange Zeit fand der Effekt jedoch keine Beachtung, bis er von Clays und Persoons 1991 zum ersten Mal zur Bestimmung molekularer Hyperpolarisierbarkeiten ausgenutzt wurde [39]. Seitdem gewann die HRS enorm an Bedeutung für die Untersuchung molekularer Systeme [40]. Das erste Experiment an einer nanoskaligen Suspension von Vance et al. lies jedoch noch bis 1998 auf sich warten [41]. Darin wurde gezeigt, dass bei 10 nm großen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln in wässriger Suspension die Signalstärke von der chemischen Zusammensetzung an der Grenzfläche Siliziumdioxid/Wasser abhängt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass auch mittels HRS Partikeloberflächen untersucht werden können. Tatsächlich wurde auch in anderen Arbeiten ein Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das HRS-Signal beobachtet. So konnten Zhang et al. die Adsorption von Proteinen auf 10 nm große Goldnanopartikeln [42], sowie von Pyridin auf 5 nm großen Kadmiumsulfidpartikeln nachweisen [43]. Grundsätzlich handelt es sich bei der HRS jedoch um einen Volumeneffekt mit enormer Form- und Größensensitivität. In einem der ersten HRS-Experimente, ebenfalls von Vance et al. durchgeführt, wurde z. B. eine durch NaCl-Zugabe initiierte Agglomeration von 13 nm großen Goldpartikeln beobachtet [44]. Bereits früheste Stadien des Agglomerationsprozesses bei sehr geringer Salzzugabe konnten mittels HRS aufgelöst

werden, während das lineare Streulicht erst bei höheren Salzkonzentrationen zu Intensitätsänderungen führte. Die Ursache für die ansteigenden HRS-Signale liegt dabei in der Verringerung der Symmetrie des Systems aufgrund der Aggregation. Inzwischen wurden verschiedenste Nano- und Mikrostrukturen in homogenen Lösungen mittels HRS untersucht. Darunter sind Nanopartikeln aus Silber [45–47], Gold [48, 49], Kupfer und Platin [46], sowie mit Gold bedeckte Silberpartikeln [50] aber auch mizellare Strukturen, die im weiteren Sinne auch partikuläre Systeme darstellen [51].

# Kapitel 3

## Grundlagen

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Grundlagen zur Entstehung von nichtlinearen optischen Effekten zweiter Ordnung dargestellt werden. Insbesondere die Grenzflächensensitivität und die Signalerzeugung an Partikelgrenzflächen werden diskutiert.

### 3.1 Nichtlineare Optische Effekte zweiter Ordnung

Ist ein Medium einem elektromagnetischen Feld (E-Feld) ausgesetzt, so wird in ihm eine Polarisation ( $P$ ) induziert, welche mathematisch als Reihenentwicklung der Feldstärke ( $E$ ) dargestellt werden kann [52–54]:

$$P = P^{(0)} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E}_{P^{(1)}} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot EE}_{P^{(2)}} + \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(3)} \cdot EEE}_{P^{(3)}} + \dots \quad (3.1)$$

Darin ist  $P^{(0)}$  die statische Polarisation des Mediums und  $\chi^i$  ein Tensor  $i$ -ter Ordnung, die sogenannte Suszeptibilität  $i$ -ter Ordnung. In der linearen Optik sind die Feldstärken gering und die Polarisation wird somit proportional zur Feldstärke des einfallenden Lichts. Das aufgrund der oszillierenden Polarisation emittierte Licht besitzt daher die gleiche Frequenz wie die einfallende Welle. Bei stärkeren Intensitäten, beispielsweise von einem Pulslaser, tragen auch die höheren Ordnungen der Suszeptibilität zur Polarisation bei. Gleichung 3.2 zeigt die Polarisation zweiter Ordnung  $P^{(2)}$  für ein anregendes E-Feld, welches sich aus zwei monochromatischen Wellen zusammensetzt ( $E = E_1(r)\cos(\omega_1 t) + E_2(r)\cos(\omega_2 t)$ ). In diesem Fall wird, zusätzlich zur linearen Antwort, Licht mit der doppelten Frequenz der anregenden Welle ( $2\omega_1, 2\omega_2$ ), Licht mit der Summen- ( $\omega_1 + \omega_2$ ) und der Differenzfrequenz ( $\omega_1 - \omega_2$ ) erzeugt:

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_1 E_1 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_2 E_2 + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_1 E_2 \\ &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_1^2 [1 - \cos(2\omega_1 t)] + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot E_2^2 [1 - \cos(1 - 2\omega_2 t)] \\ &\quad + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 [\cos(\omega_1 t + \omega_2 t) + \cos(\omega_1 t - \omega_2 t)]. \end{aligned} \quad (3.2)$$