

Eine ungewöhnliche Vermählung: die Kopplung molekularer Exzitonen an Oberflächenplasmon-Polaritonen in Metall-Nanostrukturen**

Parinda Vasa und Christoph Lienau*

Nanostrukturen · Oberflächenplasmonenresonanz ·
Photophysik · Zeitaufgelöste Spektroskopie

In einem kürzlich veröffentlichten Artikel untersuchten Salomon et al.^[1] wie Moleküle, insbesondere J-Aggregate, mit Licht wechselwirken, das in einer periodischen Anordnung winziger, zylindrischer Löcher in einem Silberfilm eingeschlossen ist. Sie fanden, dass sich die Lebensdauer des optisch angeregten elektronischen Zustands geringfügig von der im freiliegenden Molekül unterscheidet. Weshalb sollte diese Beobachtung aufregend und eine Diskussion in den Highlights der Angewandten Chemie wert sein?

Wenn Licht auf metallische Nanostrukturen trifft, wechselwirkt es mit einer hohen Dichte hoch beweglicher Leitungselektronen. Unter Beleuchtung erzeugen die Elektronen, die sich innerhalb der Eindringtiefe des Lichts aufhalten, Ladungs- und damit Stromoszillationen, so genannte Oberflächenplasmonen. Von diesen oszillierenden Ladungen wird wiederum nahe der Oberfläche ein optisches Feld erzeugt, welches das einfallende Feld verändert. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Elektronen führt damit dazu, dass sich kombinierte resonante Moden der Elektronenbewegung und des oberflächengebundenen, evaneszenten elektromagnetischen Feldes bilden, die als Oberflächenplasmon-Polaritonen (surface plasmon polaritons, SPPs) bekannt sind. Zwar sind die optischen Eigenschaften solcher SPPs schon seit vielen Jahren untersucht worden,^[2] allerdings hat das Feld der „Plasmonik“, also der SPP-Optik, gerade in den letzten Jahren ganz besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Das Interesse ist so hoch, weil die räumliche Ausdehnung von SPP-Feldern durch die räumliche Geometrie der Metall-Nanostrukturen und weniger durch die Lichtwellenlänge bestimmt wird. Bei Wellenlängen im sichtbaren Bereich können SPP-Felder räumlich in Gebieten mit Abmessungen von nur ca. 10 nm oder noch darunter lokalisiert sein, wodurch die

Beugungsbegrenzung der Fernfeld-Optik deutlich überwunden wird. Darüber hinaus können die resultierenden Feldstärken der SPPs viel höher als die des eingestrahlten elektromagnetischen Feldes sein. Diese einzigartige Kombination aus Feldlokalisierung und Feldüberhöhung in Metall-Nanostrukturen ist für eine ganze Reihe optoelektronischer Anwendungen interessant. Hochempfindliche Nano- und Biosensorik-Verfahren, wie die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie, sind bereits seit einiger Zeit bekannt. Seit kurzem verspricht darüber hinaus die deutlich kontrolliertere, spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie den strukturempfindlichen Nachweis einzelner Moleküle.^[3] Die starke Feldlokalisierung macht es interessant, metallische Nanodrähte oder Ketten aus metallischen Nanopartikeln als neuartige SPP-Wellenleiter zu nutzen, die Licht auf der Nanoskala transportieren können.^[4] Die lokale Feldüberhöhung kann zu enorm verstärkten optischen Nichtlinearitäten führen, die bei der Entwicklung von neuen optischen Mikroskopen mit ultrahoher Auflösung^[5] oder gar von ultraschnellen, spitzenverstärkten Elektronenmikroskopen^[6] von entscheidender Bedeutung sind.

Ein Nachteil der meisten dieser vielversprechenden Anwendungen ist allerdings das Auftreten ganz erheblicher SPP-Verluste als Resultat der endlichen Leitfähigkeit des Metalls und der meist starken strahlenden Dämpfung von SPPs in metallischen Nanostrukturen. SPP-Anregungen in Metallpartikeln leben typischerweise nur wenige zehn oder höchstens wenige hundert Femtosekunden, bis sie in Wärme oder Fernfeld-Strahlung umgewandelt werden.^[7] Daher sind die Ausbreitungslängen der SPPs, die nahezu mit Lichtgeschwindigkeit propagieren, meist auf wenige zehn Mikrometer begrenzt, was beispielsweise Wellenleiter-Anwendungen erheblich einschränkt.

Zurzeit suchen recht viele Forschungsgruppen nach Wege zur Überwindung dieser Verlustprobleme. Eine vielversprechende, erstmals von Bergman und Stockman^[8] vorgeschlagene Strategie besteht in der Verknüpfung von Metall-Nanostrukturen mit aktiven Medien, wie Halbleiter-Nanostrukturen oder Molekülaggregaten. Anders als Metall-Nanostrukturen können solche aktiven Medien ausgeprägte nichtlineare optische Effekte zeigen, und es kann in ihnen die für Laseranwendungen entscheidende Besetzungsinvolution erreicht werden. Dieses invertierte Medium kann genutzt

[*] Dr. P. Vasa, Prof. Dr. C. Lienau

Institut für Physik, Carl von Ossietzky Universität
26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3890
E-Mail: christoph.lienau@uni-oldenburg.de
Homepage: <http://www.uno.uni-oldenburg.de>

[**] Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Korea Foundation for International Cooperation of Science & Technology (Global Research Laboratory project, K2081500003) unterstützt. Wir danken Sarah M. Falke und Dr. Theo Hoyer für die Übersetzung dieses Highlights.

werden, um eine Verstärkung von SPPs zu erreichen oder SPP-basierte Laser zu realisieren (Abbildung 1).

Solch ein SPP-Laser unterscheidet sich erheblich von einem regulären Laser, da er auf der Verstärkung von evaneszenten und nicht von strahlenden Wellen basiert. Ein erster

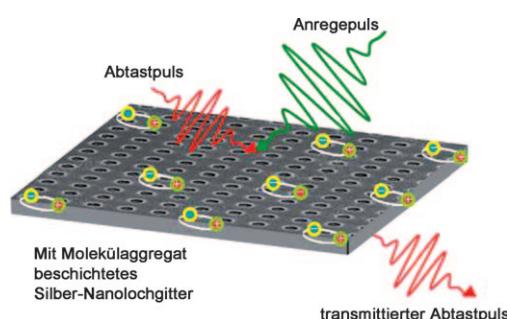


Abbildung 1. Experiment von Salomon et al.^[1] Eine Hybrid-Nanostruktur wurde hergestellt, indem eine dünne Schicht J-aggregierter Moleküle per Schleuderbeschichtung auf einer metallischen Nanostruktur abgeschieden wurde. Die Metallstruktur wurde gefertigt, indem ein 100 nm dicker Silberfilm mit einer hexagonalen Anordnung von Löchern von 230 nm Durchmesser perforiert wurde. Die Dynamik gekoppelter Exziton-SPP-Hybridmoden wurde mithilfe transienter Absorptionsexperimente untersucht. Ein ultraschneller Laserpuls mit einer Zentralwellenlänge von 400 nm regt die Hybridstruktur an. Ein spektral breitbandiger Abastpuls wird durch das Array transmittiert und bildet die transienten, anregungsinduzierten Änderungen des optischen Transmissionsspektrums in Abhängigkeit von der Zeitverschiebung zwischen beiden Pulsen ab.

Prototyp eines SPP-Lasers, bestehend aus einem auf einen Silberfilm aufgebrachten Cadmiumsulfid-Nanodraht, wurde erst vor wenigen Monaten vorgestellt.^[9] Hybrid-Metall/Molekül- oder Metall/Halbleiter-Nanostrukturen sind aber nicht nur für die Entwicklung neuer Nanolaser interessant. Das aktive Medium kann ebenso zum effizienten und schnellen Ein- und Ausschalten von SPP-Feldern verwendet werden, wodurch ultraschnelle SPP-Schalter entstehen, die für die Realisierung ganz neuer, mit THz-Geschwindigkeit schaltender optischer Transistoren wichtig sein könnten.

Zurzeit gestaltet sich die Entwicklung solch neuartiger plasmonischer Komponenten noch recht anspruchsvoll, da die optischen Eigenschaften von Hybrid-Nanostrukturen bei Weitem noch nicht vollständig verstanden sind. Die meisten optischen Studien konzentrierten sich bislang auf die linearen optischen Eigenschaften der Hybrid-Nanostrukturen, um die Bildung neuer Hybridzustände nachzuweisen. Solche Hybridzustände können sich bilden, wenn SPPs, also optische Anregungen der Metall-Nanostrukturen, über ihr optisches Nahfeld an Exzitonen, also die optischen Elementaranregungen des aktiven Mediums, koppeln. Die Bildung solcher „Exzimonen“ (Exziton-Plasmon-Komplexe) oder „Photoplexe“, wie Salomon et al. sie nennen, wurde nun in einer Reihe von Hybridstrukturen nachgewiesen, die molekulare,^[10] aber auch halbleitende^[11] Materialien umfassten. Wie in der Molekülspektroskopie wurde die Energieaufspaltung zwischen den gekoppelten Hybridzuständen analysiert, und es wurden Rabi-Aufspaltungen von bis zu einigen 100 meV

beobachtet. Dies zeigt, dass die lokale Verstärkung des Nahfeldes in diesen Strukturen zu sehr starken Kopplungseffekten führen kann.

Auch Salomon et al.^[1] fanden Signaturen für solch eine starke Kopplung zwischen Exzitonen und SPPs in einer Hybridstruktur, die einen dünnen Film hochkonzentrierter J-Aggregate eines Phosphyrins ($H_4\text{TPPS}$; acidische Form von Tetraphenylporphyrintetrasulfonat), das in Polyvinylalkohol gelöst ist, enthält. Dieser Film wurde durch Schleuderbeschichtung auf einem Silberfilm aufgetragen, der mit einem Array hexagonal-periodisch angeordneter, Nanometer-großer Löcher perforiert wurde. Solche J-aggregierten Filme haben hohe optische Absorptionskoeffizienten, also hohe Dipolmomente, und schmale exzitonische Absorptionsresonanzen – wichtige Voraussetzungen für große Rabi-Aufspaltungen. Die optischen Eigenschaften solcher Locharrays wurden vor kurzem wegen ihrer ungewöhnlichen Transmissionseigenschaften ausführlich untersucht.^[12] Sie zeigen bei bestimmten Resonanzwellenlängen Transmissionssmaxima, die den Füllfaktor der Löcher deutlich übersteigen. Diese Maxima werden auf SPP-Anregungen an beiden Grenzflächen des Metallfilms zurückgeführt. Transmissionsspektren dieser Hybridstruktur lassen auf die Entstehung gekoppelter Exziton-SPP-Moden mit einer Rabi-Aufspaltung von etwa 200 meV schließen.

Salomon et al.^[1] gehen nun einen Schritt über diese linearen optischen Messungen hinaus, indem sie die Dynamik dieser Hybridmoden in transienten Absorptionsexperimenten, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, untersuchen. Im Wesentlichen finden sie Hinweise auf eine Verkürzung der Lebensdauer der gekoppelten Exziton-SPP-Zustände: Die transiente Absorptionsresonanz des gekoppelten Zustandes zeigt eine schnelle Zerfallskomponente mit einer Lebensdauer von 700 fs. Im Vergleich dazu klingt die entsprechende S_2 -Exzitonresonanz des reinen J-Aggregat-Filmes mit einer Lebensdauer von nur 2.5 ps ab. Es ist bis jetzt noch nicht völlig verstanden, welches die mikroskopischen Mechanismen sind, die dieser veränderten Relaxationsdynamik zugrunde liegen. Möglicherweise verändert die Entstehung der gekoppelten Zustände die Relaxation in niederenergetische Exzitonzuständen, wie es Abbildung 1 in Lit. [1] nahe legt. Darüber hinaus kann man erwarten, dass die Kopplung an SPPs den strahlenden Zerfall der Exzitonen verändert wird. Derartige Purcell-Effekte wurden bisher hauptsächlich an schwach gekoppelten Hybridstrukturen untersucht. Unabhängig davon, was sich letztlich als Ursprung dieses Effektes erweisen wird – klar ist, dass die Entstehung von Exziton-Plasmon-Komplexen aufgrund elektromagnetischer Wechselwirkungen die Dynamik der optischen Exziton- und SPP-Anregungen verändern wird. Dies ist ein wichtiger Schritt vorwärts bei der Entschlüsselung der photophysikalischen und optoelektronischen Eigenschaften solcher Hybridkomplexe. Klar ist aber auch, dass noch ein sehr viel tieferes Verständnis solcher Komplexe erforderlich ist, um deren volles Potenzial für nanophotonische Anwendungen auszuschöpfen zu können. Ähnlich wie in den frühen Tagen der Molekülspektroskopie müssen noch viele Details über ihre Wellenfunktionen, die Relaxationsdynamik und Kohärenzeigenschaften ihrer Anregungen und insbesondere über die

mikroskopischen Wechselwirkungen, die diese Komplexe zusammenhalten, aufgedeckt werden. Aufgrund der komplexen Vektornatur der optischen Nahfelder,^[13] die diese Wechselwirkungen bestimmen, ist dies eine herausfordernde experimentelle, aber auch theoretische Aufgabe. Weitere Arbeiten in dieser Richtung werden sicherlich in naher Zukunft folgen.

Eingegangen am 12. Januar 2010
Online veröffentlicht am 1. März 2010

-
- [1] A. Salomon, C. Genet, T. W. Ebbesen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8904–8907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8748–8751.
 - [2] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer Tracts in Modern Physics, Bd. 111, Springer, New York, **1988**.
 - [3] J. Steidtner, B. Pettinger, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 236101.
 - [4] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, A. A. G. Requicha, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 229–232.
 - [5] E. J. Sanchez, L. Novotny, X. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 4014–4017.
 - [6] C. Ropers, D. R. Solli, C. P. Schulz, C. Lienau, T. Elsaesser, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 043907.
 - [7] D. S. Kim, S. C. Hohng, V. Malyarchuk, Y. C. Yoon, Y. H. Ahn, K. J. Yee, J. W. Park, J. Kim, Q. H. Park, C. Lienau, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 143901.
 - [8] D. J. Bergman, M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 027402.
 - [9] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R. M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, *Nature* **2009**, *461*, 629–632.
 - [10] Siehe z. B.: J. Bellessa, C. Bonnand, J. Plenet, J. Mugnier, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 036404.
 - [11] P. Vasa, R. Pomraenke, S. Schwieger, Yu. I. Mazur, Vas. Kunets, P. Srinivasan, E. Johnson, J. E. Kihm, D. S. Kim, E. Runge, G. Salamo, C. Lienau, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 116801.
 - [12] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, *Nature* **1998**, *391*, 667–669.
 - [13] K. G. Lee, H. W. Kihm, J. E. Kihm, W. J. Choi, H. Kim, C. Ropers, D. J. Park, Y. C. Yoon, S. B. Choi, D. H. Woo, J. Kim, B. Lee, Q. H. Park, C. Lienau, D. S. Kim, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 53–56.
-