

Fluoreszenz von Silberclustern

Unter Fluoreszenz versteht man die Emission von Licht durch Hüllenelektronen, wenn diese aus einem angeregten Zustand (energetisch höher liegend) in einen energetisch niedrigeren Zustand wechseln. Die Anregung kann zum Beispiel durch vorherige Absorption eines Photons (also von Licht) oder auch einen Stoßprozess hervorgerufen werden.

Die Fluoreszenzmikroskopie wurde entwickelt, um vorwiegend organische Proben zu analysieren. Da diese Proben aber im allgemeinen nicht fluoreszieren, injiziert man eine fluoreszierende Substanz, ein sogenanntes Fluorochrom. Wird diese Substanz mit einem Lichtstrahl einer bestimmten Wellenlänge angeregt, so beginnt sie zu leuchten. Diesen Effekt kann man nun mit dem Mikroskop beobachten und daraus Schlüsse über die Probe ziehen. Der Begründer dieser faszinierenden Technologie war der polnische Physiker Alexander Jablonski. In unserem Versuch benötigen wir kein Fluorochrom, da wir Silberatome beobachten wollen, die bei geeigneter Anregung von selbst fluoreszieren.

Prinzip des Mikroskops:

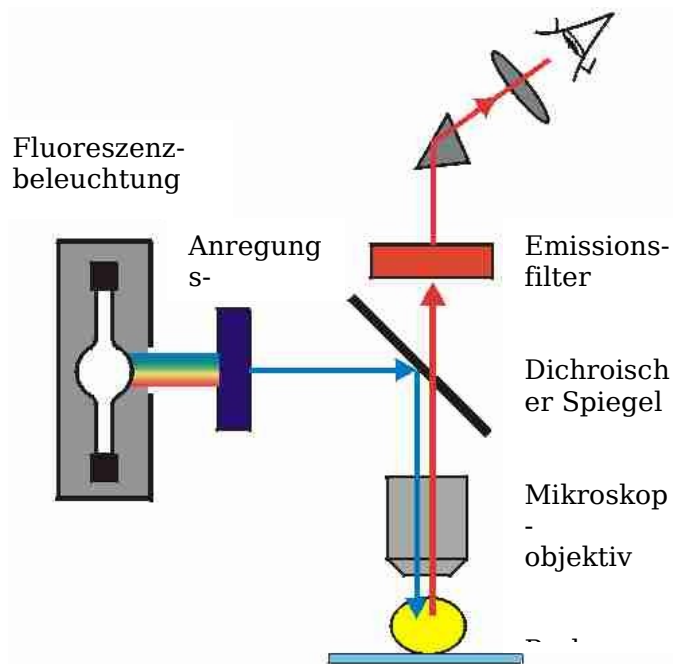


Bild 1: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzmikroskops

Aus dem weißen Licht einer Xenon- oder Quecksilberdampf-Lampe wird durch einen **Anregungsfilter** die für die Anregung der Silberatome geeignete Wellenlänge (hier blau) herausgefiltert.

Im Innern des Mikroskops wird dieses Licht von einem **dichroischen Spiegel** (auch dichromatischer Spiegel) auf das Präparat reflektiert.

Dichroische Spiegel haben eine kritische Wellenlänge: Licht mit kleineren Wellenlängen wird reflektiert, Licht mit größeren Wellenlängen durchgelassen. Der Spiegel wird so gewählt, dass die kritische Wellenlänge zwischen Anregungs- und Emissionsmaximum des Silbers liegt. So wird das Anregungslicht durch das Objektiv zum Präparat gelenkt, während das langwelligere Fluoreszenzlicht (rot) den Spiegel passiert und durch das Okular zum Auge gelangt.

Eine möglichst vollständige Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht durch dieses optische System ist die Voraussetzung für eine gute Abbildung im Mikroskop. Filtersätze mit geeigneten Kombinationen von Filtern und dichroischen Spiegeln können für jeden gebräuchlichen Fluoreszenzfarbstoff gekauft werden.

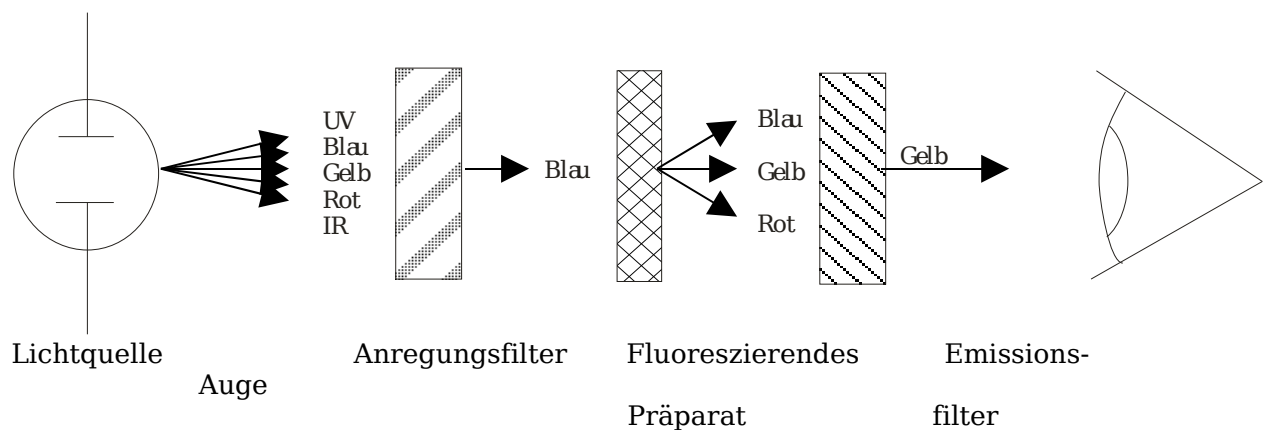
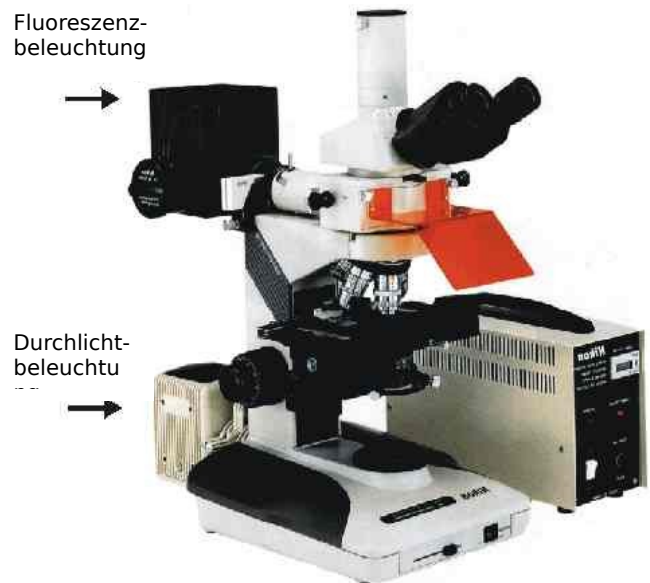


Bild 3: Prinzip der Filteranordnung des Mikroskops

Von der Quelle wird ein kontinuierliches Spektrum ausgesandt, welches dann auf den Erregerfilter trifft. Dieser filtert alle Wellenlängen heraus bis z. B. auf das blaue Licht. Diese wiederum regt die Probe zur Fluoreszenz an. Das von der Probe ausgestrahlte Licht kann nun durch einen Filter betrachtet werden, der vor allem die Anregungsfrequenz herausfiltert, da diese nichts mit den Eigenschaften der Probe zu tun hat und so die Beobachtung stören würde.

*Bild 2:
Foto eines Fluoreszenzmikroskops*

Hier ist ein handelsübliches Fluoreszenz-mikroskop abgebildet. Zu erkennen sind die zwei Lichtquellen, eine für Durchlichtmikroskopie (die übliche Beobachtungsart mit einem Lichtmikroskop), eine für Fluoreszenzmikroskopie. Die Objektive von Fluoreszenzmikroskopen müssen UV-durchlässig sein, wenn Fluorochrome mit UV-Anregung verwendet werden sollen. Solche Objektive tragen die Bezeichnung FLUO. Die orangene Platte unterhalb der Okulare schützt die Augen vor UV-Licht. Der Kasten rechts neben dem Mikroskop ist das Netzgerät für die Fluoreszenz-beleuchtung.



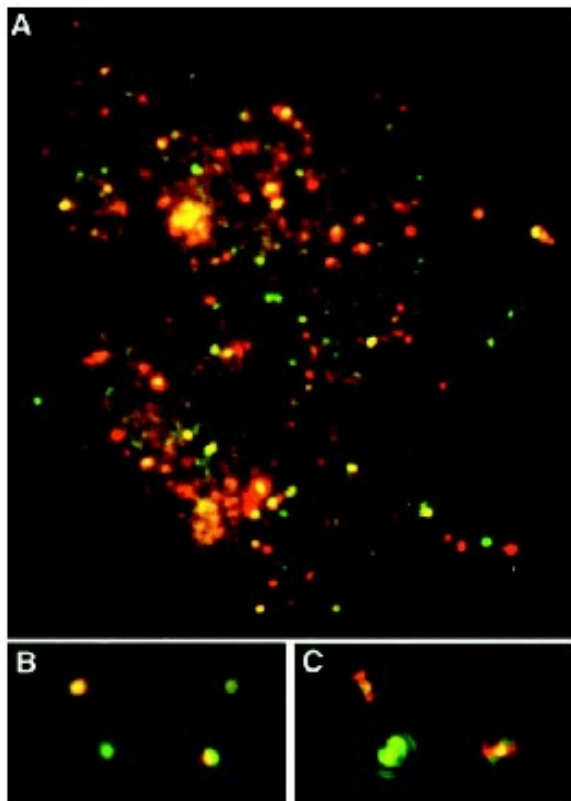
Mit unserem Fluoreszenzmikroskop können wir natürlich keine bessere Vergrößerung der untersuchten Objekte als bei herkömmlichen Lichtmikroskopen erreichen, da bei beiden die Informationen durch sichtbares Licht übertragen werden, dessen Lichtwelle nun einmal begrenzt ist. Die Bauteile bzw. die Linsensysteme, die zur Vergrößerung dienen, sind ja auch bei beiden Mikroskopen dieselben. Trotzdem werden wir in unserem Versuch indirekt einen Einblick in sehr viel kleinere Dimensionen bekommen, da die beobachteten Lichtsignale Rückschlüsse auf den atomaren Aufbau der Probe, oder besser der Probenoberfläche, zulassen.

Als Probe dient uns ein Silberfilm, den wir mit Hilfe einer Sputteranlage auf einen Probenhalter aufgetragen haben. An diesem werden wir verschiedene Fluoreszenzphänomene unter verschiedenen Bedingungen beobachten, die in dieser Art erst seit ungefähr zwei Jahren bekannt sind. Zunächst stellt man fest, dass der Silberfilm von sich aus, das heißt ausschließlich bei Tageslicht, nicht fluoresziert, sondern nur reflektiert. Fluoreszenz ist wie schon gesagt durch die Absorption und Emission von Lichtquanten durch Hüllenelektronen der Probenatome gekennzeichnet, diese tritt bei unserer Probe unter Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge ≥ 520 nm auf.

Eine Voraussetzung müssen die Filme erfüllen: Ihre Schichtdicke darf nicht zu groß sein. Bei der Untersuchung von Silberfilmen dicker als 30 nm beobachtet man nämlich keine Fluoreszenz, selbst bei intensiver blauer Beleuchtung. Die notwendigen Schichtdicken müssen dünner als 20 nm sein. Dabei erhält man im Gegensatz zu dicken Filmen keine homogene, ebene Oberfläche mehr, sondern es bilden sich richtige

„Silberinseln“, d.h. die Oberfläche ist unregelmäßig. Das ist ein wesentlicher Punkt, weil sich nur bei einer solchen Oberflächenbeschaffenheit Silberoxide durch die Reaktion mit Luftsauerstoff bilden. Das heißt nichts anderes, als dass die Silberoxide eine wichtige Rolle spielen für die hier beobachtete Fluoreszenz, ihre Bildung ist eine notwendige Voraussetzung.

Wir realisieren in unserem Fall die notwendigen äußeren Bedingungen dadurch, dass wir einen eigentlich zu dicken Film zerkratzen. Die abgetragene Schicht sammelt sich am Ende des Kratzers zu einem „Gebirge“ (wie ein von einem Schneepflug aufgehäufter Schneehaufen) mit ausreichend schroffer Oberfläche.



An einem geeigneten Film beobachtet man schließlich folgendes:

Unter blauer Anregung (Wellenlänge: 450 - 480 nm) wird mehrfarbiges Blinken sichtbar, es liegt dynamische, scheinbar zufällig zwischen rot, grün und gelb wechselnde Fluoreszenz vor. Derartig weitreichende Farbwechsel waren bis zur Beobachtung am Silberfilm unbekannt.

*Bild 4:
Aufnahme einer Silber-, bzw. Silberdioxidoberfläche mit dem Fluoreszenzmikroskop in verschiedenen hohen Auflösungen. Die Bilder B und C zeigen dieselbe Stelle einer Probe zu verschiedenen Zeitpunkten. Dabei hat der Partikel oben rechts aufgehört zu leuchten.*

Unter grüner Beleuchtung (Wellenlänge: 510 - 550 nm) beobachtet man hellere und stabilere rote Fluoreszenz. Stabiler bedeutet hier „weniger blinkend“ als bei blauer Beleuchtung.

Die bisherigen Erklärungsansätze gehen davon aus, dass nicht die Silberoxide, sondern sogenannte Silber-Cluster, bestehend aus zwei bis vier Silberatomen für die Fluoreszenz verantwortlich sind. Bekannt ist nämlich die starke Fluoreszenz dieser Partikel in dünnen Gasen. Diese Ag-Cluster können durch photochemische Prozesse aus Ag_2O oder AgO an der Oberfläche gebildet werden, sind aber nicht stabil, sondern vergehen

wieder und bilden sich in anderer Art neu. Diese ständige Geometrie-, Größen- und Ladungsänderung ist höchstwahrscheinlich die Erklärung für die erwähnte dynamische Fluoreszenz unter blauer Beleuchtung. Die Anregung durch grünes Licht muss die Bedingungen derart ändern, dass bestimmte Prozesse gar nicht oder zumindest anders ablaufen und die fluoreszierenden Teilchen stabiler sind und nicht in mehreren Varianten vorkommen, wodurch die einfarbige Fluoreszenz möglich wird. Mittlerweile glaubt man auch sagen zu können, dass die Ag-Cluster bei grüner Beleuchtung direkt angeregt werden, bei blauer Beleuchtung hingegen die Anregung durch Energietransfer von den umliegenden Silberoxiden an die Cluster erfolgt.

Die Arbeitsgruppe, die dieses Phänomen zum ersten Mal beobachtet hat, experimentiert mit den Silberfilmen unter Anschluß an eine Spannungsquelle und erhofft sich die Anwendung als erste echte „Nanolichtquelle“. Das kann man sich so vorstellen, dass die zur Fluoreszenz notwendige Anregungsenergie statt durch Beleuchtung wie in unserem Versuch durch den elektrischen Strom, d.h. durch unelastische Stöße von Elektronen mit Silberatomen geliefert wird. Was uns das Ganze liefert ist ein Einblick in die Beschaffenheit und die Eigenschaften von Oberflächen sowie die Prozesse auf selbigen unter bestimmten Bedingungen. Wir erkennen, dass eine Oberfläche ein recht kompliziertes System darstellen kann, welches Veränderungen und Vorgängen unterworfen ist, bei denen noch viele Fragen offen sind. Desweiteren stellt man auch hier wieder fest, wie unterschiedlich die Eigenschaften von nanoskaligen Teilchen eines Materials sein können, je nachdem welche Struktur vorliegt.

Weitere Quellen zum Thema:

<http://gtresearchnews.gatech.edu/newsrelease/nanolight.pdf>

<http://www.wissenschaft->

[online.de/artikel/616581&template=det_nd_gekuerzt](http://www.wissenschaft-online.de/artikel/616581&template=det_nd_gekuerzt)

http://www.chemistry.gatech.edu/faculty/dickson/group/research_interests.htm