

**Untersuchungen zum nichtphotochemischen
Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am
Modellsystem Terrylen in *p*-Terphenyl**

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Florian Kulzer
geb. in München

Mainz, 2000

1. Gutachter:
2. Gutachter:
3. Gutachter:

Datum der mündlichen Prüfung: 14. November 2000

- Did you ever study the Mollycule Theory when you were a lad? he asked. Mick said no, not in any detail.
- That is a very serious defalcation and an abstruse exacerbation, he said severely, but I'll tell you the size of it.
[...]
- Mollycules is a very intricate theorem and can be worked out with algebra but you would want to take it by degrees with rulers and cosines and familiar other instruments and then at the wind-up not believe what you had proved at all.

Flann O'Brien, "The Dalkey Archive"

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische und experimentelle Grundlagen | 6 |
| 2.1 | Ein einzelnes Molekül im Laserfeld | 6 |
| 2.1.1 | Die optischen Bloch-Gleichungen | 7 |
| 2.1.2 | Die Fluoreszenzintensitäts-Autokorrelationsfunktion | 11 |
| 2.1.3 | Die Beschreibung durch Ratengleichungen | 15 |
| 2.2 | Hochauflösende optische Spektroskopie in Festkörpern | 17 |
| 2.2.1 | Die homogene Linienform | 17 |
| 2.2.2 | Phononenseitenbanden und vibronische Übergänge | 20 |
| 2.2.3 | Die inhomogene Verbreiterung | 22 |
| 2.2.4 | Fluoreszenzlinienverschmälerung | 24 |
| 2.2.5 | Spektrales Lochbrennen | 24 |
| 2.2.6 | Das TLS-Modell | 28 |
| 2.3 | Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle | 30 |
| 2.3.1 | Apparative Voraussetzungen | 31 |
| 2.3.2 | Einzelmolekül-Mikroskopie | 34 |
| 2.3.3 | Die spektrale Selektion einzelner Absorber | 40 |
| 2.3.4 | Anforderungen an die Wirt/Gast-Systeme | 41 |
| 2.3.5 | Kriterien für die Einzelmoleküldetektion | 42 |
| 2.4 | Zur Theorie des Stark-Effekts | 44 |
| 2.4.1 | Der störungstheoretische Ansatz | 44 |
| 2.4.2 | Der Einfluß der Matrix | 46 |
| 2.4.3 | Elektrostriktiver Druck und verwandte Effekte | 48 |
| 2.5 | Das Modellsystem Terrylen in <i>p</i> -Terphenyl | 51 |
| 2.5.1 | Die Eigenschaften von kristallinem <i>p</i> -Terphenyl | 51 |
| 2.5.2 | Der Chromophor Terrylen | 53 |
| 2.5.3 | Die Eigenschaften von Terrylen in <i>p</i> -Terphenyl | 54 |
| 3 | Experimenteller Aufbau und Probenpräparation | 56 |
| 3.1 | Das Lasersystem | 57 |
| 3.1.1 | Der Argonionenlaser | 57 |
| 3.1.2 | Der Autoscan-Farbstofflaser | 57 |
| 3.1.3 | Die externe Laserstabilisierung | 61 |
| 3.2 | Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop | 63 |
| 3.2.1 | Der Anregungsstrahlengang | 63 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.2.2 | Das telezentrische System | 67 |
| 3.2.3 | Kryostat und Probenhalter | 69 |
| 3.2.4 | Der Detektionsstrahlengang | 74 |
| 3.2.5 | Experimentsteuerung und Datenerfassung | 76 |
| 3.3 | Weitfeld–Abbildung | 77 |
| 3.4 | Die Probenpräparation | 78 |
| 4 | Experimentelle Ergebnisse | 81 |
| 4.1 | Optisches Schalten einzelner Moleküle | 81 |
| 4.1.1 | Der primäre Photozyklus | 81 |
| 4.1.2 | Der sekundäre Photozyklus | 84 |
| 4.1.3 | Die Lochbrennquanteneffizienz in X_1 und XY | 88 |
| 4.2 | Fluoreszenzspektren der Photoprodukte | 90 |
| 4.3 | Untersuchungen zum Stark–Effekt | 95 |
| 4.3.1 | Stark–Effekt–Messungen in X_1 und XY | 96 |
| 4.3.2 | Stark–Effekt–Messungen in X_2 und X_4 | 104 |
| 4.3.3 | Anomale Effekte in beschädigten Proben | 104 |
| 4.4 | Polarisationsabhängige Messungen | 110 |
| 4.5 | Leistungsmerkmale des Tieftemperatur–Konfokalmikroskops | 113 |
| 4.6 | Einzelmolekülexperimente bei Raumtemperatur | 117 |
| 5 | Diskussion der Ergebnisse | 127 |
| 5.1 | Der Vergleich mit Pentacen in p –Terphenyl | 127 |
| 5.2 | Lichtinduzierte Frequenzsprünge von Terrylen in p –Terphenyl | 129 |
| 5.3 | Modelle der Terrylen–Einbaulagen | 132 |
| 5.4 | Die Ursachen der Stark–Effekt–Anomalien | 141 |
| 6 | Zusammenfassung | 146 |
| | Literaturverzeichnis | 151 |

1 Einleitung

Die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts war in allen Bereichen von Naturwissenschaften und Technik geprägt von einer zunehmenden Miniaturisierung und dem Vordringen der Untersuchungsmethoden in molekulare und atomare Größenordnungen. Bereits 1959 wurde von Richard Feynman die Untersuchung und Manipulation von Materie auf einer atomaren Skala als realistische und faszinierende Perspektive für die weitere Entwicklung der Naturwissenschaften angesehen [1]. In den vergangenen Jahrzehnten hat die rasante Entwicklung verschiedenster experimenteller Techniken die Realisierung dieser Vision in vielen Bereichen möglich gemacht und zu einer Fülle von neuartigen Erkenntnissen geführt.

Eine der Initialzündungen hierfür war die Entwicklung der Rastertunnel- [2,3] und der Rasterkraftmikroskopie [4], da mit diesen Techniken erstmals eine Realraum-Abbildung von Oberflächenstrukturen kristalliner Proben mit Subnanometer-Auflösung möglich war. Auf geeigneten Trägermaterialien können außerdem auch organische Moleküle und biologische Systeme [5–7] untersucht werden. In der optischen Spektroskopie war es die Speicherung von einzelnen Ionen in elektromagnetischen Potentialfallen [8–10], welche die direkte Beobachtung quantenoptischer Effekte bei höchster Frequenzpräzision ermöglichte.

Der Beginn der Einzelmolekülspektroskopie in kondensierter Phase kann auf das Jahr 1989 datiert werden, in dem es W. E. Moerner und L. Kador gelang, das Absorptionssignal eines einzelnen Pentacenmoleküls zu detektieren, welches in einen *p*-Terphenylkristall eingelagert worden war [11,12]. Dieses Experiment fand bei den Temperaturen des flüssigen Heliums statt und beruhte auf einer komplizierten Frequenz/Stark-Doppelmodulationstechnik zur Unterdrückung von niederfrequenten Intensitätsschwankungen des Anregungslasers. Im darauffolgenden Jahr konnten M. Orrit und J. Bernard dann zeigen, daß auch die methodisch einfachere Fluoreszenzanregungsspektroskopie bestens zur Untersuchung einzelner Chromophore geeignet ist [13,14]. Wie bei den Absorptionsexperimenten wird auch hierbei ein schmalbandig emittierender Farbstofflaser über die unterschiedlichen Absorptionsfrequenzen der einzelnen Moleküle verstimmt, allerdings wird die Absorption indirekt über die emittierte Fluoreszenz nachgewiesen. Beide Techniken basieren somit auf der spektralen Selektion einzelner Absorber und nutzen aus, daß bei tiefen Temperaturen die homogene Linienbreite der Chromophore um Größenordnungen kleiner ist als die inhomogene Verbreiterung, also die durch Kristallbaufehler hervorgerufene Verteilung ihrer Übergangsfrequenzen. Da bei der Fluoreszenzanregungstechnik die Stokes-verschobene Fluoreszenz mit spektralen Filtern ohne

großen Aufwand von gestreutem Anregungslicht abgetrennt werden kann und so ein wesentlich besseres Signal-zu-Rauschen Verhältnis als in Absorption erreicht wird, ist sie die heute gängige Methode in der Tieftemperatur–Einzelmolekülspektroskopie.

Ganz allgemein können Gastmoleküle in Festkörpern unter kryogenen Bedingungen als empfindliche Sonden ihrer lokalen Umgebung dienen. Der Übergang vom Ensemble zum einzelnen Absorber ist dabei mit einem beträchtlichen Informationsgewinn verbunden: Zeitliche Fluktuationen vieler Meßgrößen wie zum Beispiel Absorptionsfrequenz und Fluoreszenzintensität sind am einzelnen Chromophor problemlos nachweisbar, wogegen sie bei einem Ensemble von Molekülen durch eine gegenseitige Aufhebung der unkorrelierten Einzelbeiträge völlig verdeckt sein können. Ebenso wichtig ist es, daß Einzelmolekülexperimente die genaue Verteilung molekularer Parameter und eventuell vorhandene Korrelationen zwischen ihnen direkt meßbar machen, während mittels traditioneller Methoden hier meist nur die entsprechenden Mittelwerte bestimmt werden können. Beispiele für den Einsatz eines einzelnen Fluorophors als Sonde für seine lokale Umgebung sind die direkte Beobachtung von spektraler Diffusion und temperaturabhängiger Phasenrelaxation [15–18] und Messungen zum Stark–Effekt [19–23] sowie zum Einfluß von externem hydrostatischem Druck [22, 24–26]. Darüber hinaus konnte auch bereits früh die aktive optische Manipulation von einzelnen Gastmolekülen demonstriert werden [27–30].

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Tieftemperatur–Einzelmolekülspektroskopie ist die Untersuchung von quantenoptischen Phänomenen, die bei der Wechselwirkung des einzelnen quantenmechanischen Systems mit dem Laserfeld auftreten, da die meisten dieser Experimente auf die besondere Stabilität der Einzelmolekülsignale unter kryogenen Bedingungen und/oder die erreichte hohe Frequenzauflösung angewiesen sind. Hierzu zählen Photonen–Antibunching [31] und –Bunching [32], Singulett–Triplet–Quantensprünge [33], der dynamische Stark–Effekt und nichtlinear-optische Effekte [34–37], sowie Zwei–Photonen–Absorption [38]. Auch die magnetische Resonanz eines einzelnen molekularen Spins [39–42] und die verschiedenen Kopplungsmechanismen zwischen den Chlorophyll–Untereinheiten eines bakteriellen Lichtsammelkomplexes [43–46] konnten mit Einzelmolekültechniken im Detail studiert werden. Daneben konnten einzelne Chromophore auch als Sonden zur Ausmessung einer stehenden elektromagnetischen Welle [47] und als Punktlichtquellen für die optische Mikroskopie [48] eingesetzt werden. Mittlerweile ist die Tieftemperatur–Einzelmolekülspektroskopie auch in zahlreichen Übersichtsartikeln, einem Buch und einigen Artikelserien [49–61] detailliert beschrieben worden.

Neben dem durch die Kryotechnik bedingten erhöhten experimentellen Aufwand ist ein weiterer Nachteil der Tieftemperatur–Einzelmolekülspektroskopie darin zu sehen, daß nur sehr wenige Chromophor/Matrix–Kombinationen die zur spektralen Selektion notwendigen schmalen und stabilen Absorptionslinien zeigen [56], so daß die Anzahl der auf diese Art untersuchbaren Systeme stark eingeschränkt ist. Außerdem ist es für viele biologische Fragestellungen wünschenswert, mit Einzelmolekültechniken in den Temperaturbereich vorzudringen, der den natürlichen Lebensbedingungen von Pflanzen und Tieren entspricht. Daher wurden bereits früh parallel zu den Arbeiten bei tiefen Temperaturen zahlreiche Anstrengungen unternommen, um die Detektion und Untersuchung

von einzelnen Fluorophoren bei Raumtemperatur zu ermöglichen. Da unter diesen Bedingungen die spektrale Selektion nicht möglich ist, muß dabei auf die rein räumliche Selektion mittels verschiedener Mikroskopietechniken und der Präparation entsprechend verdünnter Proben zurückgegriffen werden. Die erste Detektion eines einzelnen Moleküls bei Raumtemperatur gelang 1990 in wäßriger Lösung [62]. Die Identifikation von einzelnen Chromophoren in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsströmen hat sich seitdem zu einem wichtigen Forschungsgebiet entwickelt, für das es zum Beispiel in der Genomsequenzierung und Virenerkennung [63–66] Anwendungsmöglichkeiten gibt.

Immobilisierte Moleküle wurden bei Raumtemperatur zuerst mittels optischer Nahfeldmikroskopie untersucht [67–72]. Bei dieser Technik wird eine optische Auflösung jenseits der durch das Beugungslimit vorgegebenen Grenze erreicht, indem eine kleine (im Vergleich zur Wellenlänge des Lichts) Apertur in geringem Abstand über die Probe gerastert wird. Hierzu wird normalerweise eine dünn ausgezogene und aluminiumbedampfte Glasfaserspitze als Sonde verwendet. Das so erzielte kleine Beleuchtungsvolumen bringt eine Reduktion des Streulichtuntergrundes mit sich, die thermische Instabilität der Aluminiumschicht ist aber bei der Anwendung von hohen Laserintensitäten problematisch. Zudem werden durch die Wechselwirkung mit der metallbedampften Spitze die photochemischen Eigenschaften der untersuchten Chromophore verändert [69]. Schon bald konnte gezeigt werden, daß die Einzelmoleküldetektion auch mit Fernfeld-Methoden möglich ist [73]: Dabei kann das Bild Punkt für Punkt durch das Abrastern der Probe mit dem (im Idealfall) beugungslimitierten Anregungsspot erfolgen, wobei oft ein konfokales Pinhole in der Zwischenbildebene zur räumlichen Filterung des Signals verwendet wird (konfokale Mikroskopie) [74]. Alternativ dazu kann aber auch ein größerer Bereich direkt auf einen pixelierten Detektor abgebildet werden (Weitfeld-Abbildung) [75, 76]. Die Ausleuchtung erfolgt in letzterem Fall entweder direkt durch einen entsprechend konditionierten Laserstrahl oder, zur Reduktion des Untergrundes, durch ein mittels interner Totalreflexion erzeugtes evaneszentes Feld [77, 78].

Wie bereits erwähnt, ist die Untersuchung von biologischen Systemen ein wichtiges Anwendungsgebiet der Raumtemperatur-Einzelmolekülspektroskopie. So konnten Vorgänge wie die ATP-Umwandlung durch einzelne Myosin-Moleküle [77], die Bewegung des Motormoleküls Kinesin entlang von Mikrotubuli [79], die Diffusion von einzelnen Phospholipiden innerhalb von Lipidmembranen [80], das optische Schalten eines fluoreszierenden Proteins [81] und enzymatische Reaktionen [82] mit Einzelmolekülempfindlichkeit studiert werden. Daneben wurden auch Untersuchungen zu spektralen Sprüngen in Polymeren [83], zur Diffusion in Gelen [84], zum Energie- und Elektronentransfer [85–87], zur Orientierungsdynamik einzelner Moleküle [88, 89] und zur Photophysik von Lichtsammelkomplexen [90, 91] bei Raumtemperatur durchgeführt. Auch quantenoptische Effekte konnten inzwischen unter nicht-kryogenen Bedingungen beobachtet werden [92, 93].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Thema aus dem Gebiet der spektral hochauflösenden Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie bearbeitet. Ziel war dabei, an einem geeigneten Modellsystem den Mechanismus von nichtphotochemischem Lochbrennen auf der Einzelmolekülebene zu untersuchen und eine möglichst detaillierte Hypothese über die zugrundeliegenden strukturellen Veränderungen aufzustellen. Permanentes spektrales Lochbrennen ist eine wichtige Technik zur hochauflösenden Tieftemperatur-

spektroskopie von Chromophoren in festen Matrizen und beruht auf der Überwindung der inhomogenen Verbreiterung mittels der spektral selektiven Anregung eines Subensembles von Absorbern mit (nahezu) entarteten Übergangsfrequenzen [94]. Obwohl die Lochbildung nach dem nichtphotochemischen Mechanismus, die auf konformellen Veränderungen der Matrix beruht, weit verbreitet ist, existiert nur in den seltensten Fällen ein genaues Modell der beteiligten Freiheitsgrade. Nichtphotochemisches Lochbrennen konnte verschiedentlich an einzelnen Molekülen beobachtet werden [27–30], aber das uneinheitliche Verhalten der Chromophore und die überlagerten spontanen Frequenzsprünge verhinderten normalerweise die Durchführung von genaueren mechanistischen Untersuchungen. Oft konnten nicht einmal die spektralen Positionen der Photoprodukte identifiziert werden.

Als Modellsystem für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde der Chromophor Terrylen in einer Matrix aus kristallinem *p*-Terphenyl verwendet, weil aus Vorarbeiten bekannt war, daß diese Wirt/Gast-Kombination die Beobachtung von exzellent reproduzierbaren und reversiblen lichtinduzierten Frequenzsprüngen ermöglicht, wobei das Sprungverhalten mindestens über Stunden stabil bleibt. Ein solches optisches Schalten von einzelnen Absorbern entspricht genau dem nichtphotochemischen Lochbrennen eines Ensembles. Somit erschien es lohnend, das System genauer zu charakterisieren und den Prozeß mit verschiedenen komplementären spektroskopischen Techniken zu studieren. Dabei bestand die Hoffnung, daß so eine zur Ableitung einer detaillierten Hypothese über den zugrundeliegenden Mechanismus ausreichende Menge an Informationen gewonnen werden könnte.

Eine Apparatur vom Linsen-Parabolspiegel-Typus zur spektral selektiven Untersuchung einzelner Moleküle stand zu Beginn der Arbeit in München zur Verfügung und sollte nach dem Abschluß der grundsätzlichen Charakterisierung des Systems um die nötigen Komponenten zur Durchführung von Stark-Effekt-Messungen erweitert werden. In der zweiten Hälfte der Arbeit sollte dann in Mainz eine universellere Apparatur aufgebaut werden, welche durch konfokale Mikroskopie die zusätzliche räumliche Selektion ermöglichen und somit einen größeren Temperaturbereich und eine Vielzahl neuer Probensysteme für Einzelmoleküluntersuchungen zugänglich machen sollte.

Die nachfolgende Darstellung der durchgeführten Arbeiten und der dabei erzielten experimentellen Ergebnisse ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 enthält eine Zusammenstellung aller theoretischen und experimentellen Grundlagen. Diese beinhalten die Beschreibung der Wechselwirkung eines einzelnen Moleküls mit einem Laserfeld, die Prinzipien der optischen Spektroskopie von Chromophoren in Festkörpern bei tiefen Temperaturen und die Theorie des molekularen Stark-Effekts. Daneben wird ein Überblick über die verschiedenen Techniken zur Mikroskopie und Spektroskopie von einzelnen Fluorophoren und über die zu Beginn der Arbeit bekannten photophysikalischen Eigenschaften des Modellsystems Terrylen in *p*-Terphenyl gegeben. Daran anschließend liefert das dritte Kapitel eine Darstellung der Leistungsmerkmale und Funktionsprinzipien des verwendeten Lasersystems und eine detaillierte Beschreibung des neu aufgebauten laserscannenden Tieftemperatur-Konfokalmikroskops. Daneben wird auch die angewendete Methode zur Darstellung der Terrylen/*p*-Terphenyl-Mischkristalle durch Sublimation kurz umrissen. Im vierten Kapitel werden die erzielten experimentellen Ergebnisse dargestellt. Dies

beinhaltet die zunächst durchgeführte genaue Charakterisierung des optischen Schaltvorgangs wie auch die darauf aufbauenden tiefergehenden Untersuchungen durch Fluoreszenzspektroskopie, polarisationsmodulierte Anregung und Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Molekülen. Zudem werden die wichtigsten Leistungsmerkmale des Tieftemperaturmikroskops zusammengestellt und die Eigenschaften von Terrylen in *p*-Terphenyl als Probensystem für die Einzelmolekülspektroskopie bei Raumtemperatur beschrieben. Im fünften Kapitel wird aus den experimentellen Befunden eine detaillierte Hypothese über den Mechanismus der lichtinduzierten Frequenzsprünge entwickelt. Zur Abrundung der Darstellung werden dort auch die diesbezüglich relevanten Ergebnisse theoretischer Studien von P. Bordat, R. Brown und M. Orrit vorgestellt. Kapitel 6 schließlich gibt nochmals einen kurzen zusammenfassenden Überblick über den gesamten Inhalt der Arbeit.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

Das vorliegende Kapitel soll einen Überblick über die Grundlagen der in dieser Arbeit angewendeten experimentellen Techniken geben. Dazu werden zunächst die relevanten Methoden zur theoretischen Behandlung der Wechselwirkung von Farbstoffmolekülen mit Laserlicht kurz zusammengefaßt. Darauf aufbauend wird die optische Spektroskopie von in Festkörpern eingelagerten Gastmolekülen behandelt, wobei der Schwerpunkt auf den bei tiefen Temperaturen ($T < 10$ K) auftretenden Phänomenen und auf dem Einfluß von externen elektrischen Feldern (Stark-Effekt) liegt. Ebenso enthalten ist eine Darstellung der Prinzipien der Einzelmolekülspektroskopie und -mikroskopie, der Techniken zur räumlichen und spektralen Selektion einzelner Absorber und der Anforderungen an geeignete Wirt/Gast-Systeme. Eine Vorstellung der grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften des in dieser Arbeit untersuchten Modellsystems Terrylen in *p*-Terphenyl beschließt dieses Kapitel.

2.1 Ein einzelnes Molekül im Laserfeld

Betrachtet werden zwei elektronische Niveaus, der Grundzustand $|1\rangle$ und der erste angeregte Zustand $|2\rangle$ eines Moleküls (oder Atoms), das sich in dem monochromatischen Lichtfeld eines Lasers befindet. Abbildung 2.1 zeigt ein vereinfachtes Schema der zu behandelnden photophysikalischen Prozesse. Es soll nun die zeitliche Entwicklung der

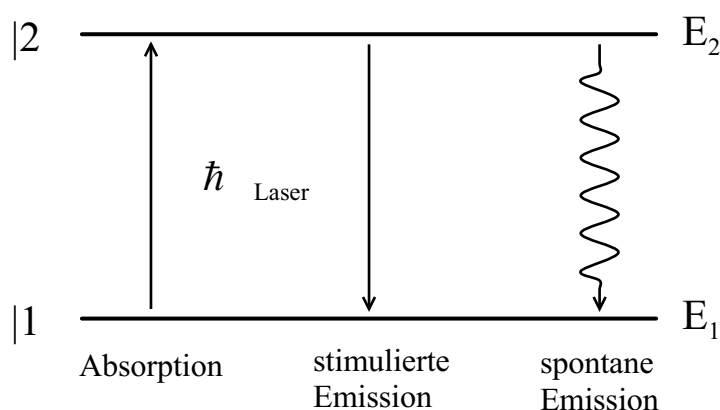


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Zwei-Niveau-Systems mit einem monochromatischen Laserfeld.

Besetzungswahrscheinlichkeiten dieser beiden Zustände behandelt und die damit verbundene Absorption und Emission von Photonen beschrieben werden. Weiterhin kann durch die Ermittlung der Absorptionsrate in Abhängigkeit von der Verstimmung der Laserfrequenz ω_L gegen die Frequenz $\omega_{21} = \hbar(E_2 - E_1)$ die Linienform des Übergangs $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ im Absorptionsspektrum berechnet werden.

Eine vollständige Behandlung des Problems verlangt nicht nur die quantenmechanisch korrekte Behandlung der elektronischen Energieniveaus, die im vorhergehenden durch das Anschreiben der Niveaus $|1\rangle$, $|2\rangle$ und der Energien E_1 , E_2 schon implizit vorausgesetzt wurde, sondern auch die Berücksichtigung der Quantennatur des Strahlungsfeldes [95]. In erster Näherung kann aber das Laserfeld als klassische elektromagnetische Welle beschrieben werden, dessen elektrisches Wechselfeld an den Übergangsdipol $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ koppelt [95,96]. Aus diesem Ansatz erhält man die optischen Bloch-Gleichungen, die sich gut zur vollständigen Beschreibung der Populationskinetik und der durch das Laserfeld verursachten kohärenten Kopplung der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ eignen. Die folgenden Unterkapitel fassen die wichtigsten Schritte dieses Verfahrens kurz zusammen und deuten die nötigen Ergänzungen zur Einbeziehung von Triplett-Zuständen an. Weiterhin wird erläutert, wie die Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität zur Charakterisierung des Systems verwendet werden kann. Zum Schluß wird ein vereinfachter kinetischer Ansatz zur Behandlung der reinen Populationsdynamik (ohne Kohärenzen) vorgestellt, der später (Abschnitt 2.2.5) erweitert werden soll, so daß auch nichtphotochemisches Lochbrennen integriert werden kann.

2.1.1 Die optischen Bloch-Gleichungen

Die optischen Bloch-Gleichungen gehen aus der störungstheoretischen Beschreibung der Wechselwirkung eines Zwei-Niveau-Systems mit einem oszillierenden elektrischen Feld hervor. Die zeitabhängige Schrödingergleichung wird dabei im Rahmen des Dichtematrixformalismus [97] behandelt: Die zeitabhängige Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ eines Moleküls, von dem nur zwei Niveaus betrachtet werden, sei gegeben durch

$$|\Psi(t)\rangle = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0|i\rangle = E_i|i\rangle \quad , \quad (2.1)$$

wobei \hat{H}_0 der (zeitunabhängige) Hamiltonoperator des ungestörten Moleküls ist. Mit der Definition des Dichteoperators $\hat{\rho}$ als

$$\hat{\rho} = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| \quad (2.2)$$

erhält man für dessen Matrixelemente ρ_{ij} :

$$\rho_{ij} = \langle i|\hat{\rho}|j\rangle = \langle i|\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|j\rangle = c_i(t)c_j^*(t) \quad (2.3)$$

Aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung kann dann die folgende Beziehung zur Beschreibung des Einflusses, den eine externe Störung \hat{H}' auf das Zwei-Niveau-System

ausübt, gewonnen werden:

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\rho}} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad \text{bzw.} \\ \dot{\rho}_{ij} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k (H_{ik}\rho_{kj} - \rho_{ik}H_{kj}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dabei ist $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ der Gesamt-Hamiltonoperator des Systems und die H_{ij} sind seine Matrixelemente.

Die physikalische Bedeutung der Matrixelemente ρ_{ij} wird deutlich, wenn (2.4) für das ungestörte System ($\hat{H}' = \hat{0}$) ausgewertet wird; da (2.1) eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen von \hat{H}_0 ist, gilt in diesem Fall:

$$\dot{\rho}_{ij}(t) = \frac{1}{i\hbar} (E_i - E_j) \rho_{ij}(t) = -i\omega_{ij} \rho_{ij}(t) \quad (2.5)$$

Die Diagonalelemente von $\boldsymbol{\rho}$ geben nach (2.3) die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Eigenzustände an ($\rho_{ii} = |c_i|^2$), dabei ist das ungestörte System nach (2.5) stationär ($\dot{\rho}_{ii}(t) = 0$). Aus der Normierungsbedingung folgt weiterhin: $\text{Spur}(\boldsymbol{\rho}) = 1$.

Für die Nichtdiagonalelemente $\rho_{ij, i \neq j}$ erhält man als allgemeine Lösung der Differentialgleichung (2.5):

$$\rho_{ij}(t) = \rho_{ij}(0) \exp(-i(\omega_{ij}t + \varphi_{ij})) \quad (2.6)$$

Durch diese Gleichung werden Oszillationen mit der Frequenz ω_{ij} und der Phase φ_{ij} beschrieben, die auftreten, wenn sich das System nicht in einem reinen Eigenzustand $|k\rangle$ befindet, sondern durch eine kohärente Superposition dieser Zustände beschrieben werden muß. Für das Molekül im Laserfeld werden sich daher zusätzliche Terme in den Nichtdiagonalelementen der Dichtematrix $\boldsymbol{\rho}$ ergeben, die die kohärente Kopplung der molekularen Zustände durch das Laserfeld berücksichtigen, während die Diagonalelemente $\rho_{ii}(t)$ die zeitliche Entwicklung der Besetzungswahrscheinlichkeiten wiedergeben.

Der Vollständigkeit halber sei hier kurz erwähnt, daß der Dichtematrixformalismus besonders zur Betrachtung von inkohärenten Ensembles von Molekülen (oder Atomen) geeignet ist, die alle dieselben Eigenzustände haben, sich aber in ihren Zustandsvektoren unterscheiden können. Auch für diesen Fall kann eine Gesamt-Dichtematrix definiert werden, die zu analogen Gleichungen für das Ensemble führt. Die zeitabhängige Schrödingergleichung andererseits kann strenggenommen nur ein kohärentes Ensemble beschreiben [97]. Für ein einzelnes Molekül liegen die Vorteile des Dichtematrixformalismus in der besseren mathematischen Handhabbarkeit der Differentialgleichungen in Matrixform und darin, daß Relaxationsprozesse, weitere molekulare Niveaus und zusätzliche externe Felder relativ leicht in den Ansatz integriert werden können.

Gemäß (2.3) ist $\boldsymbol{\rho}$ hermitesch, daher läßt sich die zweireihige Dichtematrix, die das Zwei-Niveau-System aus Abb. 2.1 beschreibt, durch die Angabe von nur drei Größen eindeutig spezifizieren. Diese sind (das reelle) ρ_{11} sowie der Real- und Imaginärteil von ρ_{12} , die restlichen Matrixelemente sind dann durch die Relationen $\rho_{22} = 1 - \rho_{11}$ und

$\rho_{21} = \rho_{12}^*$ festgelegt. Wird mit Hilfe dieser drei Größen ein Zustandsvektor \mathbf{m} mit den Komponenten $m_x = 0.5 \operatorname{Re}(\rho_{12})$, $m_y = -0.5 \operatorname{Im}(\rho_{12})$ und $m_z = \rho_{11} - 0.5$ definiert, so erhält man aus (2.4) eine Bewegungsgleichung für \mathbf{m} . Diese entspricht in ihrer Form der Bloch-Gleichung zur Darstellung der Larmor-Präzession eines Spins $S = 1/2$ im oszillierenden Magnetfeld, welche die Grundlage der magnetischen Kernresonanz- und der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (NMR und ESR) ist [98]. Wegen dieser Analogie, die letztendlich von der Äquivalenz der Wechselwirkung zwischen magnetischem Dipolmoment und Magnetfeld einerseits und elektrischem (Übergangs-)Dipolmoment und elektrischem Feld andererseits herrührt, bezeichnet man alle von (2.4) abgeleiteten Ansätze als „optische“ Bloch-Gleichungen.

Die Kopplung des Laserfeldes $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_L t)$ an das molekulare Übergangsdipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{21} = \langle 2|e\hat{\mathbf{r}}|1\rangle$ wird in den optischen Bloch-Gleichungen durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}' = -\boldsymbol{\mu}_{21} \mathbf{E}_0 \cos(\omega_L t) = -\Omega \cos(\omega_L t) \quad (2.7)$$

beschrieben (elektrische Dipolnäherung). Durch obigen Zusammenhang wird zudem die Rabi-Frequenz Ω definiert, die charakteristisch für die Stärke der Wechselwirkung Molekül/Lichtfeld ist. In Analogie zur Larmor-Präzession eines Spins im Magnetfeld treten lasergetriebene Rabi-Oszillationen zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ auf. Gemäß einer verallgemeinerten Betrachtungsweise beschreiben die optischen Bloch-Gleichungen die Bewegung eines „Quasispins“ in einem „Isospinraum“ [99]. Die Komponenten des Zustandsvektors \mathbf{m} , die in den originalen Bloch-Gleichungen direkt die Erwartungswerte der Magnetisierung in x-, y- und z-Richtung angeben, entsprechen jetzt der Differenz in den Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden elektronischen Niveaus (m_z) sowie der Größe (m_x) und der Phase (m_y) des elektrischen Dipolmoments [99].

In dem bis jetzt vorgestellten Formalismus sind keine Populations- oder Phasen-Relaxationsprozesse berücksichtigt worden. Die spontane Emission (vgl. Abb. 2.1) wird durch die zugrundeliegende semiklassische Betrachtungsweise nicht abgedeckt, da sie nur durch die Kopplung des angeregten elektronischen Zustandes an die Vakuum-Moden des quantisierten Strahlungsfeldes erklärbar wird [95]. Alle nicht-laserinduzierten Relaxationsprozesse werden daher als zusätzliche Zerfallskanäle mit bestimmten Raten in die Bloch-Gleichungen integriert. Hierbei geht zum einen die longitudinale Relaxationszeit T_1 ein, die der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes entspricht und die bei den in der Einzelmolekülspektroskopie interessanten Systemen hauptsächlich durch die Rate der spontanen Emission bestimmt wird. Die longitudinale Relaxation führt sowohl zu Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten (zusätzliche Terme in den zeitlichen Ableitungen der Diagonalelemente von $\boldsymbol{\rho}$) wie auch zum Abklingen der laserinduzierten Kohärenz (Nichtdiagonalelemente). Ein zweiter Beitrag wird durch die transversale Relaxation verursacht, die alle Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner Umgebung zusammenfaßt, die zwar zu keiner Populationsrelaxation, wohl aber zu einem Verlust der laserinduzierten wohldefinierten Phasenbeziehung zwischen Grund- und angeregtem Zustand beitragen, weil sie Fluktuationen der Übergangsenergie verursachen. Beispiele hierfür sind Stöße erster Art in Gasen und Wechselwirkungen mit den niederfrequenten

Anregungszuständen (Phononen) einer Wirtsmatrix. Die transversale Relaxation führt daher zu zusätzlichen Dämpfungstermen in den Bewegungsgleichungen der Nichtdiagonalelemente von ρ . Durch die Relaxationsprozesse wird auch die natürliche Linienbreite des optischen Übergangs bestimmt; dies wird in Abschnitt 2.2.1 ausführlicher erläutert.

Zum Abschluß dieses Unterkapitels soll nun noch die Behandlung eines Drei-Niveaus-Systems mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen vorgestellt werden. Ein in einen Festkörper eingelagertes Farbstoffmolekül läßt sich in guter Näherung als rein elektronisches Drei-Niveau-System (Grundzustand S_0 , erster angeregter Singulett-Zustand S_1 und Triplett-Zustand T_1) beschreiben. Dies ist möglich, weil alle angeregten Schwingungszustände auf einer Pikosekunden-Zeitskala in den Schwingungsgrundzustand relaxieren, während die schnellsten Übergänge zwischen den elektronischen Niveaus im Nanosekunden-Bereich ablaufen. Daher können alle photophysikalischen Prozesse als Übergänge zwischen den rein elektronischen Zuständen behandelt werden, ohne daß deren Aufspaltung in vibronische Unterniveaus berücksichtigt werden muß. Die optischen Bloch-Gleichungen werden somit um den Triplett-Zustand als drittes Niveau und um die Intersystem-Crossing-(ISC)-Raten k_{23} und k_{31} als weitere inkohärente, vom Laserfeld unabhängige Übergangsraten ergänzt. Das resultierende Energieniveau-Schema ist in Abb. 2.2 dargestellt.

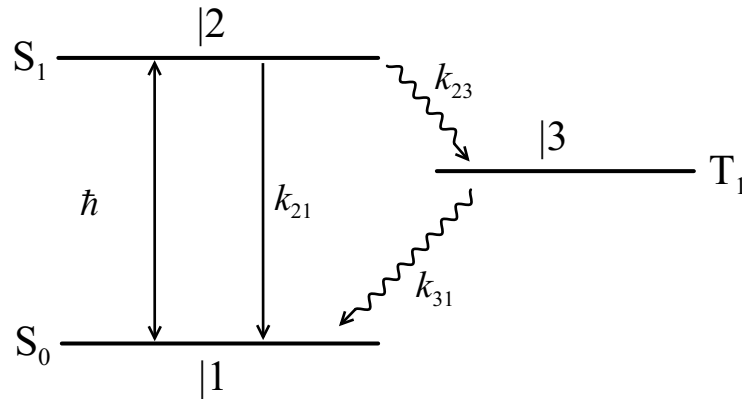


Abb. 2.2: Ein organisches Farbstoffmolekül als Drei-Niveau-System, bestehend aus Grundzustand S_0 , erstem angeregtem Singulett-Zustand S_1 und Triplett-Zustand T_1 . Der Doppelpfeil symbolisiert die Kopplung an das Laserfeld, deren Stärke durch die Rabi-Frequenz Ω beschrieben wird. Als weitere Übergangsraten treten auf: die Relaxationsrate des angeregten Zustandes k_{21} sowie die Intersystem-Crossing-(ISC)-Raten k_{23} (Triplett-Populierung aus S_1) und k_{31} (Triplett-Depopulierung nach S_0).

Das Problem muß also jetzt mit einer 3×3 Dichtematrix beschrieben werden:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} \\ \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Durch Einsetzen von (2.8) in (2.4) erhält man ein System von gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung, in dem, wie oben beschrieben, noch die Relaxationsterme ergänzt werden müssen. Zusätzlich treten Übergänge auf, an denen der Triplett-Zustand $|3\rangle$ beteiligt ist, es findet aber keine kohärente Kopplung zwischen Triplett- und Singulett-Niveaus statt ($\rho_{13} = \rho_{23} = 0$). Der detaillierte Lösungsweg ist in [100] zu finden, hier soll nur ein Überblick über die wichtigsten Schritte und die physikalische Interpretation der erhaltenen Lösungen gegeben werden.

Zunächst werden, nach dem Übergang auf ein rotierendes Koordinatensystem, alle auftretenden nichtresonanten Ausdrücke vernachlässigt. Damit sind Terme gemeint, die die Emission eines Photons bei gleichzeitigem Übergang $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ sowie die Absorption eines Photons bei gleichzeitigem Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ beschreiben. Diese Vorgehensweise bezeichnet man auch als die *rotating wave* Näherung, weil sie der Zerlegung des Laserfeldes in zwei gegenläufige zirkuläre Komponenten entspricht, von denen nur diejenige berücksichtigt wird, die den selben Umlaufsinn wie das rotierende Bezugssystem hat.

Das System läßt sich nun durch einen Zustandsvektor mit vier Komponenten charakterisieren, dessen Bewegungsgleichungen durch Laplace-Transformation nach der Zeit t in ein gewöhnliches algebraisches Gleichungssystem überführbar sind – die zeitliche Ableitung einer Funktion wird dann zu einer einfachen Multiplikation der transformierten Funktion mit der transformierten Variablen s . Nun müssen nur die Hauptdeterminante D und die vier Nebendeterminanten D_i berechnet werden und die transformierten Komponenten des Zustandsvektors können nach der Cramerschen Regel bestimmt werden. Zur Rücktransformation der Lösungen mittels Partialbruchzerlegung oder mit Hilfe des Residuensatzes ist es allerdings nötig, die Hauptdeterminante zu faktorisieren. Diese ist ein Polynom vierten Grades in s , dessen Wurzeln komplizierte und schwer interpretierbare Ausdrücke sind. Im allgemeinsten Fall werden die optischen Bloch-Gleichungen durch numerische Simulation an Meßdaten angepaßt, um so die photophysikalischen Parameter des Systems zu erhalten. Für zwei Grenzfälle können allerdings einigermaßen übersichtliche analytische Näherungen gewonnen werden: Zum einen für kurze Zeiten, in denen die Population des Triplett-Zustandes noch keine Rolle spielt. Hier werden die Gleichungen durch Eliminierung von ρ_{33} sowie k_{23} und k_{31} vereinfacht. Zum anderen können für lange Zeiten, nach denen alle Kohärenzen zerfallen sind, die Nichtdiagonalelemente vernachlässigt werden, was ebenfalls die Zahl der gekoppelten Gleichungen reduziert. Im folgenden Unterkapitel werden die wichtigsten auftretenden Phänomene beschrieben, wozu zunächst die Autokorrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität als Mittel zur Charakterisierung der Photonenstatistik der Einzelmolekülemission vorgestellt wird.

2.1.2 Die Fluoreszenzintensitäts-Autokorrelationsfunktion

Die Autokorrelationsfunktion $g(\tau)$ ist ein mathematisches Hilfsmittel zur Beschreibung einer zeitlich fluktuierenden Meßgröße $A(t)$. Zu ihrer Berechnung werden der zeitliche Mittelwert über das Produkt aus zwei Meßwerten, die durch das Zeitintervall τ getrennt sind, ermittelt:

$$g(\tau) = \langle A(t) \cdot A(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T A(t) \cdot A(t + \tau) dt \quad (2.9)$$

So läßt sich bei bekannter Autokorrelationsfunktion eine Aussage darüber machen, inwieweit ein zum Zeitpunkt t gemessener Wert $A(t)$ den Wert der Meßgröße zur späteren Zeit $t + \tau$ festlegt, ob also eine Korrelation zwischen $A(t)$ und $A(t + \tau)$ vorhanden ist. Bei statistischen Schwankungen treten daher Änderungen in der Amplitude der Autokorrelationsfunktion auf, aus denen die charakteristischen Zeiten der für die Schwankungen verantwortlichen physikalischen Prozesse ermittelt werden können.

Zur Beschreibung der Photonenstatistik der Einzelmolekülemission eignet sich besonders die Fluoreszenzintensitäts–Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ (auch Autokorrelationsfunktion zweiter Art, im folgenden nur noch kurz als „Korrelationsfunktion“ bezeichnet), die klassisch wie folgt definiert ist [95]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.10)$$

Der hochgestellte Index „(2)“ dient dabei zur Unterscheidung von der Autokorrelationsfunktion erster Art, die analog über die elektrische Feldstärke $E(t)$ erhalten werden kann.

In der Praxis dient allerdings normalerweise die Anzahl $n(t)$ der innerhalb eines bestimmten Detektionsintervalls Δt registrierten Photonen als eine der Intensität $I(t)$ in (2.10) entsprechende Meßgröße. Ins Photonenbild übertragen hängt die Korrelationsfunktion von der Wahrscheinlichkeit ab, ein Paar von Photonen mit der zeitlichen Separation τ zu detektieren, also eines im Intervall $[t, t + dt]$ und eines im Intervall $[t + \tau, t + \tau + dt]$. Da die Emission eines Photons nur aus dem S_1 –Zustand heraus erfolgen kann und sich das Molekül unmittelbar nach erfolgter Emission sicher im S_0 –Zustand befinden muß, nimmt der Ausdruck für $g^{(2)}(\tau)$ dann die folgende Form an [101]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{P(S_1, t) \cdot P(S_1, t + \tau | S_0, t)}{P(S_1, t)^2} = \frac{P(S_1, t + \tau | S_0, t)}{P(S_1, t)}, \quad (2.11)$$

wobei $P(S_1, t)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des ersten angeregten Singulett–Zustandes zum Zeitpunkt t angibt, während $P(S_1, t + \tau | S_0, t)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das Molekül zur Zeit $t + \tau$ (wieder) im S_1 –Zustand ist, wenn es zur Zeit t im S_0 –Zustand war. Die weiteren Faktoren, die in die Photonen–Detektionswahrscheinlichkeit eingehen – wie zum Beispiel die Rate der Emission aus S_1 und die Detektionseffizienz des experimentellen Aufbaus – würden dabei in Zähler und Nenner von (2.11) gleichermaßen auftreten und müssen daher nicht weiter berücksichtigt werden.

Mit Hilfe von (2.11) kann die Korrelationsfunktion nun direkt mit den optischen Bloch–Gleichungen verknüpft werden: $P(S_1, t)$ ist mit Matrixelement $\rho_{22}(\infty)$ der stationären Lösung der Bloch–Gleichungen identisch, weil der „Zeitnullpunkt“ t letztendlich beliebig gewählt werden kann, und die bedingte Wahrscheinlichkeit in (2.11) ergibt sich

zu $\rho_{22}^{(0)}(\tau)$, womit die entsprechende Lösung unter der Anfangsbedingung $\rho_{11}(0) = 1$ gemeint ist. Man erhält [101]:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\rho_{22}^{(0)}(\tau)}{\rho_{22}(\infty)} \quad (2.12)$$

Somit kann durch Lösen der optischen Bloch-Gleichungen für das optische Drei-Niveau-System (Abb. 2.2) ein Ausdruck für die Korrelationsfunktion erhalten werden, mit dessen Hilfe sich durch die Auswertung des experimentell bestimmten $g^{(2)}(\tau)$ die photophysikalischen Parameter des Systems ermitteln lassen. Die Behandlung aller Einzelheiten würde allerdings den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, hier sollen statt dessen nur die wichtigsten beobachtbaren Phänomene kurz beschrieben werden:

Photonen-Antibunching [31]

Unmittelbar nach der Emission eines Photons aus dem S_1 -Zustand befindet sich ein Molekül immer im Grundzustand S_0 , aus dem keine Fluoreszenz erfolgen kann. Daher muß eine bestimmte endliche Zeit gewartet werden, bis das Molekül wieder in den ersten angeregten Zustand gepumpt worden ist und ein weiteres Photon aussenden kann. Es ist daher unmöglich, in der Einzelmolekülemission zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Photonen zu beobachten. Dieses Phänomen wird als Photon-Antibunching bezeichnet. Um die für das Experiment erforderliche hohe Zeitaufösung (Nanosekunden) trotz der intrinsischen Totzeit der Detektoren zu erreichen, wird die Messung als Start-Stop Experiment mit einem 50/50-Strahlteiler und zwei Detektoren realisiert [102]. So erhält man die Verteilung des zeitlichen Abstandes von aufeinanderfolgenden Paaren von Photonen, die für kurze Zeiten und niedrige Intensitäten zur Korrelationsfunktion äquivalent ist [31]. Das Antibunching manifestiert sich in einem Minimum von $g^{(2)}(\tau)$ bei $\tau = 0$ und stellt einen quantenoptischen Effekt dar, der an einer klassischen Lichtquelle nicht beobachtet werden kann. Somit ist der Nachweis von Antibunching ein schlüssiges Indiz dafür, daß wirklich die Fluoreszenz eines einzelnen Moleküls untersucht wird, weil der Effekt selbst in einem kleinen Ensemble von Emitttern durch die auftretende Mittelung verdeckt werden würde. Photon-Antibunching wurde erstmals in der Emission eines Natriumatomstrahls [103] nachgewiesen. Später konnte das Experiment an einzelnen Ionen in Fallen [9] und an einzelnen Farbstoffmolekülen in Festkörpern, sowohl bei tiefen Temperaturen [31, 104] wie auch bei Raumtemperatur [93] wiederholt werden. Weiterhin ist die Beobachtung des Effekts auch an einzelnen Proteinen in Lösung [90] und an Chromophoren auf Oberflächen [92] möglich.

Rabi-Oszillationen [31]

Durch die vom Laserfeld vermittelte kohärente Kopplung zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand des Moleküls kommt es zum Auftreten von periodischen Schwankungen in der Korrelationsfunktion, die als Rabi-Oszillationen bezeichnet werden. Diese Schwingungen werden durch die longitudinalen und transversalen Relaxationsprozesse, welche die Kohärenz zwischen Molekül und Lichtfeld stören, gedämpft. Die

quantitative Auswertung mit Hilfe der Bloch-Gleichung erlaubt somit Rückschlüsse auf die Raten dieser Dephasing-Prozesse.

Photonen-Bunching [32]

In dem Zeitbereich, in dem die charakteristischen Zeiten für die Übergänge zwischen dem Triplett- und den Singulett-Zuständen liegen, zeigt die Korrelationsfunktion ein exponentiell abfallendes Verhalten. Den zugrundeliegenden Effekt – daß die Emission in „Bündeln“ von Photonen erfolgt, die durch die Dunkelphasen des nicht-emittierenden Triplett-Zustandes voneinander getrennt sind – bezeichnet man als Photonen-Bunching. Somit ist plausibel, warum $g^{(2)}(\tau)$ für innerhalb der hellen Bündel liegende Photonenabstände τ größer ist als für $\tau \rightarrow \infty$. Über die Intensitätsabhängigkeit des Korrelationszerfalls (siehe auch Kapitel 2.1.3) können die Intersystem-Crossing-Raten bestimmt werden.

Quantensprünge [33]

Bei ausreichendem Signal-zu-Rauschen Verhältnis (SNR) und entsprechender zeitlicher Auflösung der Detektion können die Verweilzeiten im Triplett-Zustand auch direkt als Unterbrechungen der Einzelmolekül-Fluoreszenz beobachtet werden. Somit sind Quantensprünge, also sprunghafte Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen eines quantenmechanischen Systems, makroskopisch nachweisbar. Gestattet das erreichte SNR die Festlegung einer Schwellenintensität zur eindeutigen Unterscheidung der „an“- von den „aus“-Phasen, so sind ebenfalls die ISC-Raten bestimmbar. Hierzu werden die Verteilungen der „an“- und „aus“-Zeiten ausgewertet, aus der Statistik der Dunkelphasen ergibt dann sich die Triplett-Lebensdauer, während die Dauer der „an“-Phasen von der Triplett-Populationsrate und von der Besetzungswahrscheinlichkeit des S_1 -Zustandes (ρ_{22}) abhängt. Mit dieser statistischen Analyse können die ISC-Parameter mit nur einer einzigen Messung bei einer hohen – das heißt zur Sättigung des $S_0 \leftrightarrow S_1$ -Übergangs ausreichenden – Intensität ermittelt werden.

Damit ist der hier angestrebte knappe Überblick über die Beschreibung der Wechselwirkung Laserlicht-Molekül im Rahmen der optischen Bloch-Gleichungen abgeschlossen. Die besondere Leistungsfähigkeit dieses Formalismus liegt in seiner Flexibilität bezüglich Erweiterung. So können zum Beispiel zusätzliche Felder wie Mikrowellen-Strahlung (zur optischen Detektion der magnetischen Resonanz, ODMR) [101], das Lichtfeld eines zweiten Lasers (Pump-Probe-Experimente) [34–36] oder Radiofrequenz-Wechselfelder [37] integriert werden. Allerdings sind die Gleichungen dann normalerweise nur noch numerisch zu lösen, so daß zur Ableitung analytischer Ausdrücke und zur physikalischen Interpretation oft mit anderen Näherungen wie zum Beispiel dem *dressed atom* Modell [96] gearbeitet wird. Falls keine Kohärenz-Phänomene beschrieben werden sollen, so kann auch ein vereinfachter kinetischer Ansatz herangezogen werden. Da bei dieser Vorgehensweise auch das nichtphotochemische Lochbrennen leicht integriert werden kann, werden ihre Grundlagen im nächsten Abschnitt etwas näher erläutert.

2.1.3 Die Beschreibung durch Ratengleichungen

Für den Fall daß nur ein Zeitbereich abgedeckt werden soll, in dem alle vom Laserfeld hervorgerufenen Kohärenz-Phänomene längst abgeklungen sind, kann statt der optischen Bloch-Gleichungen ein vereinfachter kinetischer Ansatz zur Ableitung der Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ benutzt werden. Seine Gültigkeit ist somit auf Zeiten τ beschränkt, die wesentlich größer sind als die charakteristischen Zeiten aller auftretenden Phasenrelaxationsprozesse. Auf dieser Zeitskala können die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix vernachlässigt werden und die zeitliche Entwicklung des Systems wird allein durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten $n_i(t) = \rho_{ii}(t)$ beschrieben. Für das Drei-Niveau-System aus Abb. 2.2 gelten unter diesen Voraussetzungen die folgenden Ratengleichungen:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_1 \\ \dot{n}_2 \\ \dot{n}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -w & w + k_{21} & k_{31} \\ w & -(w + k_{21} + k_{23}) & 0 \\ 0 & k_{23} & -k_{31} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Die Pumprate w , welche die Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten durch Absorption und stimulierte Emission beschreibt, ist dabei anschaulich darstellbar als die von dem Molekül absorbierte Leistung (Intensität I mal Absorptionsquerschnitt σ) geteilt durch die Energiequantelung des Übergangs $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$:

$$w = \frac{I\sigma}{\hbar\omega_{21}} \quad (2.14)$$

Um die Frequenzabhängigkeit der Pumprate zu berücksichtigen muß der Absorptionsquerschnitt als Funktion der Laserverstimmung $\delta_L = \omega_{21} - \omega_L$ ausgedrückt werden, wozu die Linienform des elektronischen Übergangs bekannt sein muß. Nähere Ausführungen dazu sind in 2.2.1 zu finden, die letztendlich relevante Formel für den Ansatz (2.13) lautet [105]:

$$w = \frac{\Omega^2}{2} \cdot \frac{\Gamma}{\delta_L^2 + \Gamma^2} \quad , \quad (2.15)$$

wobei die Laserintensität jetzt über das Quadrat der in Abschnitt 2.1.1 eingeführten Rabi-Frequenz Ω eingeht und Γ die Gesamt-Dephasingrate durch longitudinale und transversale Relaxationsprozesse bezeichnet (auch hierzu mehr in Abschnitt 2.2.1).

Aus den Ratengleichungen kann nun wiederum die Korrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ berechnet werden, indem man das Gleichungssystem unter der Anfangsbedingung $n_1(0) = 1$ löst. Der Lösungsweg verläuft so, wie es schon für die optischen Bloch-Gleichungen (siehe Abschnitt 2.1.1) angedeutet worden ist: Laplace-Transformation, Anwendung der Cramerschen Regel und Rücktransformation durch Partialbruchzerlegung; einzig die Anzahl der Gleichungen ist durch den Wegfall aller Nichtdiagonalelemente von $\boldsymbol{\rho}$ geringer. Zudem genügt es jetzt, einen Ausdruck für $n_2(t)$ abzuleiten, denn die Korrelationsfunktion erhält man in Analogie zu (2.12) durch die Bildung des folgenden Quotienten:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{n_2^{(0)}(\tau)}{n_2(\infty)} \quad (2.16)$$

Da die ISC-Raten wesentlich kleiner sind als die inverse Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes ($k_{23}, k_{31} \ll k_{21}$) kann der erhaltene Ausdruck noch weiter vereinfacht werden. Die Korrelationsfunktion ergibt sich als Summe von zwei Exponentialfunktionen, von denen nur eine einen nennenswerten Beitrag für den Zeitbereich $\tau \gg 1/\Gamma$ liefert, in dem der kinetische Ansatz (2.13) gültig ist. (Der zweite Exponentialterm beschreibt im Prinzip das Antibunching bei kurzen Zeiten, gibt aber die Rabi-Oszillationen nicht wieder, was einer inkohärenten optischen Anregung entspräche.) Der resultierende Ausdruck für die Korrelationsfunktion, der zum ersten Mal in leicht anderer Form von Bernard et al. [32] abgeleitet worden ist, lautet:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{k_{23}^{\text{eff}}}{k_{31}} \cdot \exp(-(k_{23}^{\text{eff}} + k_{31})\tau) \quad , \quad (2.17)$$

worin sich die effektive Triplet-Populationsrate k_{23}^{eff} aus der Triplet-Populationsrate k_{23} und der bedingten Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Molekül im Singulett-Zustand auch angeregt ist, ergibt:

$$k_{23}^{\text{eff}} = \frac{w}{k_{21} + 2w} \cdot k_{23} = \frac{I}{I'_s + 2I} \cdot k_{23} \quad , \quad (2.18)$$

wobei die letzte Umformung durch die Einführung der für das optische Drei-Niveau-System charakteristischen Sättigungsintensität I'_s gemäß

$$w = \frac{I}{I'_s} \cdot k_{21} \quad (2.19)$$

erreicht wurde. Die Apostrophierung soll dabei zur Vermeidung von Verwechslungen mit der in der Literatur üblicherweise leicht anders definierten Sättigungsintensität I_s [106] beitragen. Aus (2.15), (2.19) und der Definition der Rabi-Frequenz Ω erhält man mit $I = \frac{1}{2}\epsilon_0 c E^2$ für den Fall der resonanten Anregung ($\delta_L = 0$):

$$I'_s = \frac{\hbar^2 c \epsilon_0 k_{21} \Gamma}{|\mu_{21}|^2} \quad , \quad (2.20)$$

wobei μ_{21} die Projektion des molekularen Übergangsdipolmoments auf die Richtung des elektrischen Wechselfeldes der Laserstrahlung bezeichnet.

Die Bestimmung des ISC-Raten kann somit durch die Auswertung der Intensitätsabhängigkeit von $g^{(2)}(\tau)$ nach (2.17) erfolgen; dabei kann die Sättigungsintensität I'_s als weiterer Fitparameter angesehen werden. Auf die hierzu noch nötige Korrektur der experimentell bestimmten Korrelationsfunktionen um den Beitrag des Untergrundsignals [32] soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

In dem bisher vorgestellten Ansatz ist die Tatsache, daß sich der Triplet-Zustand aus drei Unterniveaus T_x , T_y und T_z zusammensetzt, noch nicht berücksichtigt worden. Bei planaren aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Terrylen sind die zu den beiden in-plane Niveaus (T_x , T_y) gehörenden ISC-Raten normalerweise ähnlich, aber vom denen des T_z -Zustandes deutlich zu unterscheiden. Daher erhält man (bei ausreichend gutem

Signal) einen deutlich erkennbaren biexponentiellen Zerfall der Korrelationsfunktion. In erster Näherung können die beiden Komponenten als unabhängig voneinander betrachtet und getrennt gemäß (2.17) ausgewertet werden [107]. Für eine genauere Betrachtung muß obiger Ansatz aber auf vier Niveaus (S_0 , S_1 , $T_{(x,y)}$ und T_z) erweitert werden. Es ist gezeigt worden, daß sich durch diese exaktere Auswertung Änderungen in einzelnen ISC-Raten von bis zu 20 % ergeben können [108]. Zu der hier angestrebten Veranschaulichung der prinzipiellen Vorgehensweise reicht der Drei-Niveau-Ansatz aber völlig aus.

Die Bedeutung des hier erläuterten Verfahrens liegt in seiner Flexibilität: Allgemein kann mit kinetischen Ansätzen jede photophysikalische Dynamik behandelt werden, die sich auf Zeitskalen abspielt, in denen Kohärenz-Phänomene nicht mehr relevant sind. Beim Studium einzelner Moleküle unter den verschiedensten Bedingungen ist ein immer wieder auftretendes Verhalten das sogenannte „Blinking“, also das Auftreten von deutlichen Dunkelphasen in der Fluoreszenz-Zeitspur [55, 109]. Durch Korrelationsmessungen können in solchen Fällen die Raten der Übergänge zwischen den „hellen“ und den „dunklen“ Zuständen bestimmt werden. Durch intensitätsabhängige Experimente kann so zum Beispiel zwischen lichtinduzierten und spontanen Prozessen unterschieden werden, ein wichtiger erster Schritt zur Aufklärung der für die Dunkelphasen verantwortlichen physikalischen Prozesse.

2.2 Hochauflösende optische Spektroskopie in Festkörpern

Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimenten stellt die selektive Adressierung von Terrylenmolekülen über ihre unterschiedliche Absorptionsfrequenz den letztendlich entscheidenden Schritt zur Isolierung einzelner Chromophore dar, dem allerdings immer eine räumliche Vorauswahl zugrunde liegt. Bevor auf die verschiedenen Techniken zur räumlichen und spektralen Selektion einzelner Absorber eingegangen wird, soll daher zunächst ein Überblick über die optischen Spektroskopie an Wirt/Gast-Systemen bei tiefen Temperaturen gegeben werden. Dabei werden zunächst die verschiedenen homogenen und inhomogenen Einflüsse auf die Form der Absorptionslinien der Gastmoleküle diskutiert. Aufbauend darauf können die Grundlagen zweier wichtiger Verfahren zur Überwindung der inhomogenen Verbreiterung erläutert werden: Sowohl die Fluoreszenzlinienverschmälerung wie auch das permanente spektrale Lochbrennen basieren auf der Selektion eines Subensembles von Chromophoren mit (nahezu) identischer Absorptionsfrequenz. Eine Vorstellung des TLS-Modells, das in den mechanistischen Überlegungen im Ergebnisteil wiederholt herangezogen werden wird, beschließt diesen Teil der Arbeit.

2.2.1 Die homogene Linienform

Aus den optischen Bloch-Gleichungen läßt sich die Frequenzabhängigkeit des molekularen Absorptionskoeffizienten bestimmen. Hierzu muß die induzierte Polarisierung als Funktion der Verstimmung δ_L der Laserfrequenz gegen den optischen Übergang ausgedrückt werden. Durch Vergleich des erhaltenen Ausdrucks mit dem aus der klassischen

Elektrodynamik bekannten Zusammenhang kann dann die molekulare Suszeptibilität χ identifiziert werden, deren Imaginärteil proportional zum gesuchten Absorptionskoeffizient ist. Die Details dieser Vorgehensweise sind zum Beispiel in [95] zu finden, hier sollen nur die Ergebnisse aufgeführt und durch eine vereinfachte Betrachtungsweise plausibel gemacht werden.

Nach der Heisenbergschen Unschärferelation kann wegen der endlichen Lebenszeit des angeregten Zustandes die Übergangsfrequenz ω_0 (bisher als ω_{21} bezeichnet) nicht beliebig genau definiert sein. Betrachtet man den optischen Übergang als klassischen Dipol, der mit der Frequenz ω_0 oszilliert, so muß man den Energieverlust der Abstrahlung durch einen Amplituden-Dämpfungsterm der Form $\exp(-\Gamma \cdot t)$ berücksichtigen. Durch Fourier-Analyse der gedämpften Schwingung erhält man die Verteilung $I(\omega)$ der am Spektrum beteiligten Frequenzen: Es ergibt sich eine Lorentzfunktion, die bei ω_0 zentriert ist und deren halbe Halbwertsbreite gerade dem Dämpfungsfaktor Γ entspricht:

$$I(\omega) = \frac{2\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2.21)$$

Somit kann die Linienbreite des elektronischen Übergangs mit den schon bei der Vorstellung der optischen Bloch-Gleichungen (2.4) erwähnten Relaxationsprozessen in Verbindung gebracht werden, indem aus der Dichtematrix ρ die gedämpften Oszillationen des molekularen Dipolmoments abgeleitet werden. Wie bereits erwähnt ist das Dipolmoment durch diejenigen Komponenten des in Abschnitt 2.1.1 definierten Zustandsvektors \mathbf{m} gegeben, die nur von den Nichtdiagonalelementen von ρ abhängen. Daher muß zur Ableitung der Linienbreite der Einfluß der Relaxationsprozesse auf diese Elemente untersucht werden.

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 faßt alle Kanäle zusammen, die zu einer spontanen Populationsrelaxation vom angeregten Zustand $|2\rangle$ in den stabilen Grundzustand $|1\rangle$ führen. Hierzu zählen in erster Linie die spontane Emission und die interne Konversion, aber auch beispielsweise der intermolekulare Energietransfer. Wenn die S_1 -Population mit der Rate $1/T_1$ abnimmt, so folgt aus der Definition (2.1), daß bei dem Koeffizienten c_2 ein Relaxationsbeitrag der Form $\dot{c}_2 = -(2T_1)^{-1}c_2$ auftreten muß. Die S_0 -Besetzungswahrscheinlichkeit nimmt entsprechend mit der Rate $1/T_1$ zu, da aber bei der Relaxation keine definierte Phase zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand übertragen wird, läßt sich daraus nur eine Aussage über den Betrag von c_1 ableiten, nämlich $|\dot{c}_1| = +(2T_1)^{-1}|c_2|$. Die Ableitung der Nichtdiagonalelemente wird aus den Ableitungen von c_1 und c_2 (beziehungsweise den komplex konjugierten c_1^* und c_2^*) nach der Produktregel gebildet, dabei leisten die Summanden mit \dot{c}_1 wegen der stochastischen Verteilung der Phase im Mittel aber keinen Beitrag. So ergibt sich für die Nichtdiagonalelemente und damit auch für das Dipolmoment ein Dämpfungsfaktor $\Gamma_1 = (2T_1)^{-1}$. Die minimale, nur durch die Lebenszeit begrenzte Linienbreite (gemeint ist hier die volle Halbwertsbreite, *full width at half maximum*) eines elektronischen Übergangs ist somit $\Delta\omega = 2\Gamma_1 = 1/T_1$.

Abgesehen von der gerade behandelten Populationsrelaxation treten noch weitere Dämpfungsterme in den Nichtdiagonalelementen der Dichtematrix auf. Die Ursache für diese zusätzlichen Beiträge liegt in der Wechselwirkung des betrachteten Moleküls mit

seiner Umgebung: Verschiebt sich durch eine solche Wechselwirkung die Übergangsfrequenz um $\delta\omega$, so führt das zu einer Änderung der Phase von $\delta\omega \cdot \tau$, wenn die Störung über einen Zeitraum τ wirkt. Die fluktuierenden Störungen durch die Umgebung bewirken somit ein Abklingen der durch das Laserfeld hervorgerufenen definierten Phasenbeziehung zwischen den beiden am Übergang beteiligten Zuständen, ohne daß es zu einer Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten selbst kommt. Alle Beiträge zu dieser reinen Phasenrelaxation (*pure dephasing*) werden zusammengefaßt und durch die Einführung der transversalen Relaxationszeit T_2^* berücksichtigt. Der zusätzlich auftretende Dämpfungsterm in den Bewegungsgleichungen der Nichtdiagonalelemente von ρ nimmt demgemäß den Wert $\Gamma_2 = 1/T_2^*$ an.

Die Linienbreite setzt sich dann additiv aus den Beiträgen durch die longitudinale und die transversale Relaxation zusammen, entsprechend dem Gesamt-Dämpfungsfaktor $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$; oft wird dies auch durch die Einführung der Relaxationszeit $T_2 = \Gamma^{-1}$ berücksichtigt. Die resultierende normierte Lorentzlinie hat dann, nach dem Übergang von der Kreisfrequenz ω auf die einfache Frequenz ν , die Form:

$$I(\nu) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta\nu_{\text{hom}}}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_{\text{hom}}/2)^2} \quad , \quad (2.22)$$

wobei für die homogene Linienbreite $\Delta\nu_{\text{hom}}$ gilt:

$$\Delta\nu_{\text{hom}} = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (2.23)$$

Das Adjektiv „homogen“ drückt dabei aus, daß alle für obige Gleichung relevanten Prozesse sich im zeitlichen Mittel auf alle Absorber gleich auswirken.

Für die reine Phasenrelaxationszeit T_2^* sind bei Gastmolekülen die Wechselwirkungen mit den niederfrequenten Anregungszuständen (Phononen) der Wirtsmatrix entscheidend. Eine genauere Betrachtung muß die stochastische Natur der dadurch hervorgerufenen Modulation des elektrischen Dipol-Oszillators explizit berücksichtigen. Kubo konnte hierbei zeigen, daß das Lorenzprofil (2.22) erhalten bleibt, wenn die Frequenz der stochastischen Fluktuationen viel größer ist als die Frequenz des Oszillators [110].

Die in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente fanden üblicherweise bei Temperaturen unterhalb von 2 K statt. Unter diesen Bedingungen ist die Dynamik der kristallinen Wirtsmatrix soweit eingefroren, daß der Beitrag der reinen Phasenrelaxation vernachlässigbar klein wird ($T_2^* \rightarrow \infty$). Somit ist die homogene Linienbreite hauptsächlich durch die Lebenszeit T_1 des ersten angeregten Zustandes bestimmt. Es ist allerdings dabei noch folgendes zu beachten:

Die obigen Überlegungen zur Linienform gelten nur für den Fall des „langsamen“ Resonanzdurchgangs, für den der Frequenzvorschub $\frac{d\nu}{dt}$ beim Verstimmen der Laserfrequenz über die molekulare Absorptionslinie so klein gewählt werden muß, daß sich das System in jedem Frequenzintervall $[\nu, \nu + d\nu]$ auf den durch seine photophysikalischen Parameter bestimmten stationären Endwert einstellen kann. Außerdem führen hohe Anregungsintensitäten zum Auftreten von Leistungsverbreiterung (*power broadening*): Die

zunehmende Sättigung des optischen Übergangs schlägt sich in einer erhöhten Linienbreite $\Delta\nu'_{\text{hom}}$ nieder, für die gilt [95]:

$$\Delta\nu'_{\text{hom}} = \sqrt{\Delta\nu_{\text{hom}}^2 + \frac{1}{2} \cdot \Omega^2} \quad (2.24)$$

Dabei wurde die Intensität des Laserfeldes wieder mittels des Quadrats der Rabi-Frequenz Ω berücksichtigt.

2.2.2 Phononenseitenbanden und vibronische Übergänge

Im vorhergehenden Abschnitt wurden bei der Diskussion der Linienform nur rein elektronische Übergänge berücksichtigt. Die dabei vorgestellte lorentzförmige homogene Linie gibt daher nur einen Beitrag zum beobachtbaren Spektrum wieder. Dieser wird als die Nullphononenlinie (*zero phonon line*, ZPL) bezeichnet [111] und entspricht der Mößbauer-Linie, die bei der rückstoßfreien Emission von γ -Quanten auftritt. Zusätzlich zur Nullphononenlinie sind weitere Übergänge beobachtbar, die durch die Kopplung von niederenergetischen Anregungszuständen der Matrix (Phononen) an den elektronischen Übergang verursacht werden (lineare Elektron-Phonon-Kopplung). Durch die Erzeugung oder Vernichtung von Phononen treten so weitere Banden auf, die um die entsprechende Phononenenergie (typischerweise zwischen 20 und 200 cm^{-1}) gegenüber der molekularen Resonanz ν_0 verschoben sind. Die elektronischen Übergänge finden so schnell statt, daß die Atomkerne von Molekül und Umgebung nicht sofort ihre neue Gleichgewichtslage einnehmen können. Dadurch werden bevorzugt die Übergänge angeregt, in denen die wahrscheinlichsten Kernkoordinaten des angeregten Zustandes mit der Grundzustands-Gleichgewichtslage möglichst gut übereinstimmen (Franck-Condon-Prinzip). Solche Übergänge finden somit auch unter Beteiligung von Wirts-Phononen statt, weil angeregte Schwingungszustände eine größere Wahrscheinlichkeit für von der Gleichgewichtslage verschiedene Konformationen aufweisen.

Bei Raumtemperatur sind zahlreiche Phononen der Wirtsmatrix thermisch angeregt, daher ist die Nullphononenlinie durch Dephasingprozesse verbreitert (quadratische Elektron-Phonon-Kopplung) und von den phononischen Banden verdeckt. Durch eine Erniedrigung der Temperatur kann diese Dynamik des Wirtsgitters aber in zunehmendem Maße eingefroren werden. Die weitere Diskussion beschränkt sich auf einen Temperaturbereich, in dem die Zahl der thermisch angeregten Phononen gegen Null geht. Die reine Dephasingzeit T_2^* geht dann gegen unendlich und die homogene Linienbreite ist im Prinzip durch die Lebenszeit des angeregten Zustandes festgelegt. Inwieweit jetzt elektronische Übergänge unter Beteiligung von Wirtsphononen auftreten wird durch die Stärke der linearen Elektron-Phonon-Kopplung [112] bestimmt. Die Linien der einzelnen Phononenübergänge sind wegen ihrer kurzen Lebenszeit dabei so verbreitert, daß ihre Banden überlappen und somit nur eine einzige breite Phononenseitenbande (PSB) beobachtet wird. Diese tritt in der Absorption blauverschoben zur ZPL auf und in der Fluoreszenz entsprechend rotverschoben [113]. Für den Fall der Absorption ist die resultierende Linienform schematisch in Abb. 2.3 dargestellt.

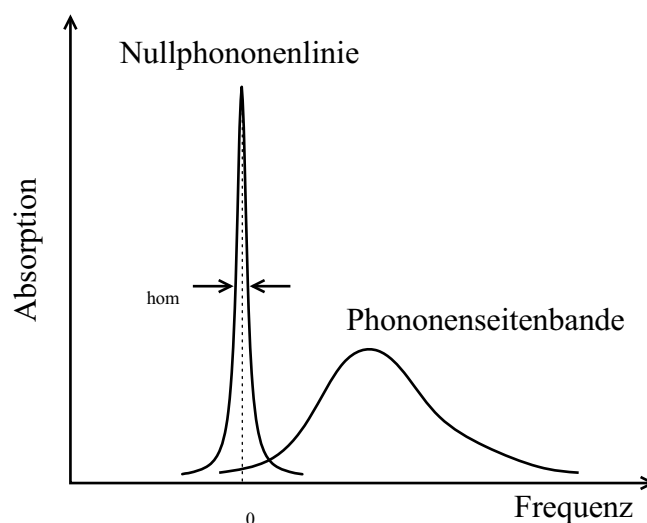


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Tieftemperatur-Absorptionslinie eines in einen Festkörper eingelagerten Gastchromophors.

In der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie werden Wirt/Gast-Systeme mit schwacher linearer Elektron-Phonon-Kopplung bevorzugt, weil dann eine hohe spektrale Selektivität durch gezieltes Anregen der einzelnen intensiven Nullphononenlinien erreicht werden kann. Typischerweise liegt die Linienbreite der ZPL bei 10–100 MHz ($\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), wogegen die PSB einige zehn cm^{-1} breit ist. Die relative Stärke des Nullphononenübergangs wird durch den Debye-Waller-Faktor charakterisiert, der als das Verhältnis der integralen Intensität der Nullphononenlinie I_{ZPL} zur Gesamtintensität $I_{\text{ZPL}} + I_{\text{PSB}}$ definiert ist. Vorteilhaft für die frequenzselektive Einzelmolekülspektroskopie ist dementsprechend ein Debye-Waller-Faktor nahe Eins, damit möglichst intensive Nullphononenlinien beobachtet werden können.

Neben dem rein elektronischen Übergang $S_0 \leftrightarrow S_1$ und seiner Phononenseitenbande treten noch weitere Übergänge auf, bei denen zusätzlich noch angeregte Schwingungszustände des Gastmoleküls selbst beteiligt sind; diese sind typischerweise um 200–4000 cm^{-1} gegenüber der rein elektronischen Nullphononenlinie verschoben. Die relative Intensität der Banden wird dabei wieder vom Frack-Condon-Prinzip bestimmt. Durch die Wechselwirkung mit der Wirtsmatrix können allerdings Lage und relative Intensität der Schwingungsbanden anders sein als im „freien“ Molekül. Ein entsprechend erweitertes Termschema, das die vibronischen Übergänge und die Phononenseitenbanden beinhaltet, ist in Abb. 2.4 dargestellt. Im Absorptionsspektrum treten alle Banden auf, die Übergängen vom Schwingungsgrundzustand des S_0 -Zustands in die vibronischen Niveaus des S_1 -Zustands entsprechen, wobei jede vibronische Bande noch eine Phononenseitenbande aufweist. Da die Lebenszeit der angeregten Schwingungsniveaus um etwa 2–3 Größenordnungen kürzer ist als die Fluoreszenzlebenszeit, treten umgekehrt im Fluoreszenzspektrum nur Banden auf, die Übergängen vom S_1 -Schwingungsgrundzustand in die vibronischen Niveaus von S_0 zugeordnet sind. In der vorliegenden Arbeit wurde

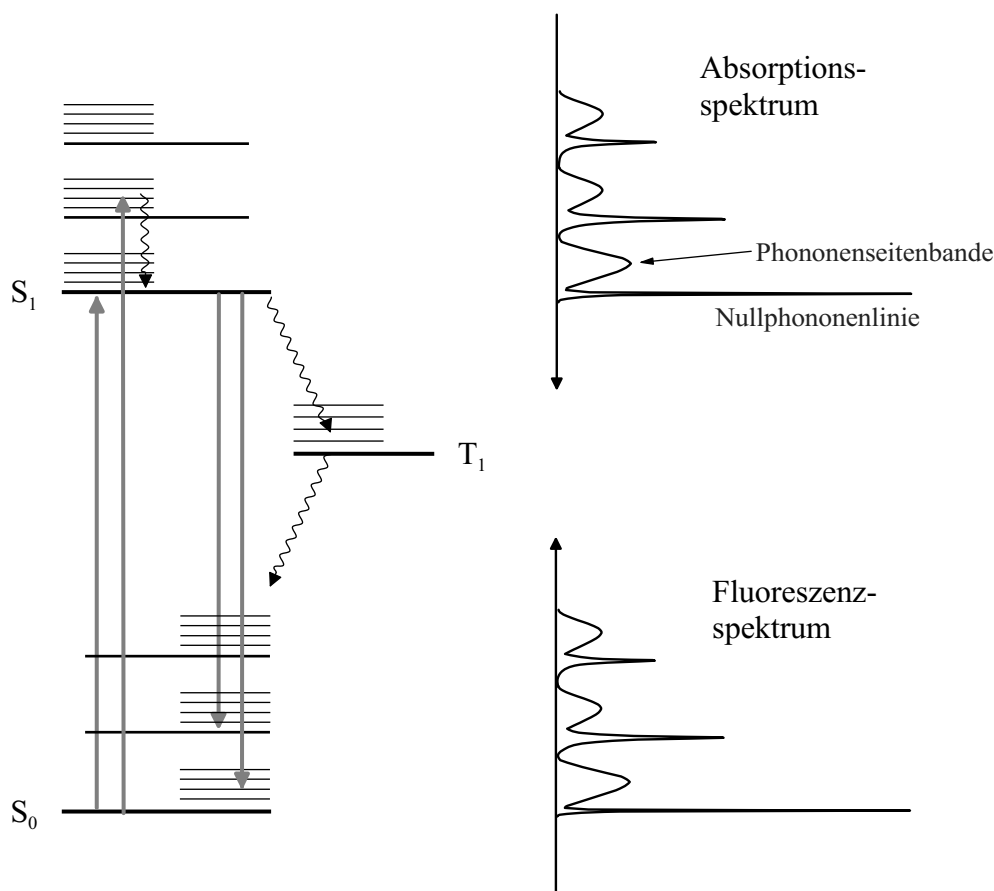


Abb. 2.4: Vereinfachtes Jablonski-Termschema eines in eine feste Matrix eingelagerten Dotiermoleküls. Zu jedem der elektronischen Niveaus S_0 , S_1 und T_1 gehören mehrere Schwingungsniveaus und phononische Zustände; im Falle des Triplett-Zustands T_1 wurde die Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit noch weiter vereinfacht. Die rechte Seite zeigt das aus den verschiedenen möglichen Übergängen resultierende Absorptions- und Fluoreszenzspektrum bei tiefen Temperaturen. (nach [114])

die Absorption immer indirekt über die emittierte Fluoreszenz detektiert; diese Technik bezeichnet man als Fluoreszenzanregungs-Spektroskopie. Durch Verstimmen eines schmalbandigen Farbstofflasers kann so die Nullphononenlinie genau ausgemessen werden und zum Beispiel lichtinduzierte spektrale Dynamik oder der Einfluß eines externen elektrischen Feldes auf die Absorptionsfrequenz untersucht werden.

2.2.3 Die inhomogene Verbreiterung

Werden Chromophore in niedriger Konzentration in ein kristallines Wirtsgitter eingebaut, so sollte die makroskopische Struktur des Gitters dadurch nicht verändert werden. Inwieweit das Wirtsgitter in der unmittelbaren Umgebung der Dotiermoleküle verzerrt wird, hängt von der strukturellen Kompatibilität von Wirt und Gast ab. Im idealen

Wirt/Gast-System würden alle Absorber die gleichen Wechselwirkungen mit ihrer wohldefinierten Umgebung erfahren, so daß ihre Absorptionsfrequenzen identisch wären und die Spektren nur homogene Beiträge enthalten würden. In jedem realen Kristall treten aber immer die verschiedensten Kristallbaufehler auf, daher haben die eingelagerten Chromophore unterschiedliche lokale Umgebungen. Wie in Abb. 2.5 veranschaulicht, führt das zu einer Streuung ihrer Resonanzfrequenzen um einen Erwartungswert; die Absorptionsbande des Ensembles ist inhomogen verbreitert. [115]. Die inhomogenen Li-

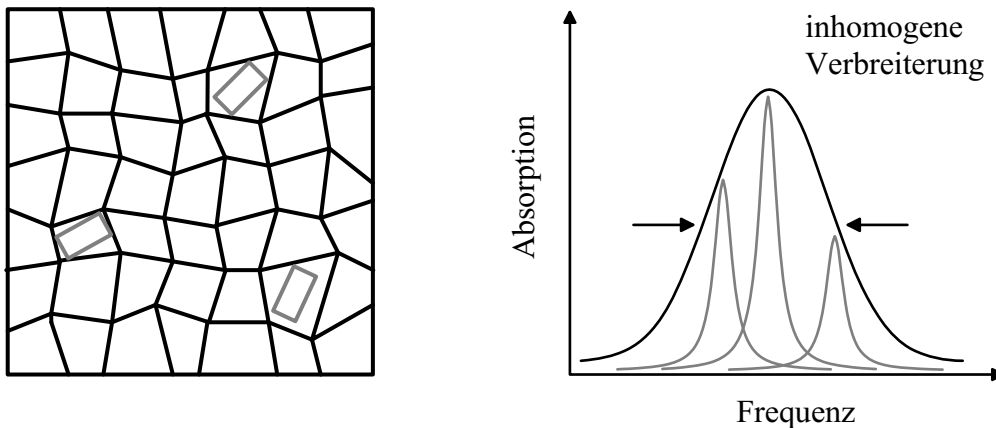


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der von Kristallbaufehlern verursachten inhomogenen Verbreiterung der Absorptionsbande. Beispielhaft sind die Beiträge von drei verschiedenen, unterschiedlich wahrscheinlichen Übergangsfrequenzen explizit eingezeichnet. (Aus zeichnerischen Gründen wurde auf die Darstellung der Phononenseitenbanden verzichtet und die homogene Linienbreite im Vergleich zur inhomogenen Verbreiterung stark übertrieben.)

nienbreiten in Kristallen liegen in der Größenordnung von 1–100 GHz; dagegen zeigen Polymere und Gläser aufgrund der größeren strukturellen Unordnung Verbreiterungen von über 1000 GHz. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit spezieller Techniken zur Überwindung der inhomogenen Verbreiterung, damit die homogene Linie – die, wie bereits erwähnt, bei tiefen Temperaturen eine Breite von weniger als 100 MHz haben kann – experimentell zugänglich wird. Zwei solche Verfahren, die Fluoreszenzlinienverschmälerung und das spektrale Lochbrennen, werden in den folgenden Abschnitten genauer vorgestellt. Auf der anderen Seite bietet die inhomogene Verbreiterung die Chance zur spektralen Selektion einzelner Absorber: Bei einer schrittweisen Erniedrigung des Dotierungsgrades der Wirtsmatrix wird sich immer mehr eine „Rauhigkeit“ der inhomogenen Bande bemerkbar machen. Diese rührt daher, daß die Anzahl der Absorber pro Frequenzintervall keiner beliebig glatten Verteilung gehorchen kann, sondern statistischen Schwankungen unterworfen ist; man spricht in diesem Zusammenhang von der statistischen Feinstruktur (SFS) der inhomogenen Bande [116,117]. In den Flanken der inhomogenen Verteilung wird daher der mittlere spektrale Abstand der Chromophore irgendwann deutlich größer als deren homogene Linienbreite, so daß einzelne Absorptionslinien selektiv adressiert werden können. Eine weitere Erniedrigung der Absorberkonzentration erlaubt schließlich auch die spektrale Selektion in der Mitte der inhomogenen Bande.

2.2.4 Fluoreszenzlinienvershmälerung

Die gerade diskutierte inhomogene Verbreiterung führt dazu, daß bei einem Ensemble von Dotierungsmolekülen das in Abb. 2.4 dargestellte wohlstrukturierte Tieftemperatur-Fluoreszenzspektrum bei breitbandiger Anregung nicht beobachtet werden kann, weil die inhomogenen Beiträge der Chromophore mit unterschiedlicher Übergangsfrequenz die schmalen homogenen Linien überdecken. Abhilfe schafft hier die Fluoreszenzlinienvershmälerung [118,119] (*fluorescence line narrowing*, FLN), bei der mit einem schmalbandigen Laser diejenigen Chromophore aus der inhomogenen Bande selektiert werden, die innerhalb der homogenen Linienbreite beziehungsweise innerhalb der spektralen Bandbreite der Laseremission in ihrer Absorptionsfrequenz übereinstimmen. In der Emission dieses Subensembles sind die Linien dann soweit vershmälert, daß die vibronische und phononische Struktur des elektronischen Übergangs aufgelöst werden kann. Die rein elektronische Nullphononenlinie kann allerdings nur bei Anregung eines Schwingungsniveaus von S_1 beobachtet werden, weil sie sonst spektral nicht vom Anregungslicht abgetrennt werden kann. Die ausgewählten Moleküle haben zwar ähnliche Absorptionsfrequenzen, da diese aber von vielen, teilweise unkorrelierten Parametern bestimmt werden, enthalten die FLN-Spektren immer noch inhomogene Beiträge.

2.2.5 Spektrales Lochbrennen

Die Methode des spektralen Lochbrennens wurde zum ersten Mal zur Bestimmung von homogenen Linienbreiten bei NMR-Übergängen angewendet [120]. Die Technik beruht auf der Sättigung eines Zweiniveau-Systems durch eine (im Vergleich zur homogenen Linienbreite) schmalbandige Anregungsquelle. Da die selektiv gesättigten Zentren für eine weitere Absorption nicht mehr zur Verfügung stehen, entsteht hierdurch bei der Frequenz der Anregung ein „Loch“ in der inhomogen verbreiterten Absorptionsbande. Aus der Breite des Loches, welches sich mit der Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation $1/T_1$ wieder füllt, kann die homogene Linienbreite $1/T_2$ ermittelt werden. Da die Lebenszeit des Loches von der Lebenszeit des angeregten Zustandes abhängt, klassifiziert man dieses Verfahren auch genauer als „transientes“ Lochbrennen.

Bei optischen Übergängen sind transiente spektrale Löcher wegen der kürzeren T_1 -Zeiten ($\sim 10^{-8}$ s) experimentell viel schwieriger zugänglich. Das erste Experiment in kondensierter Phase wurde an einem relativ langlebigen verbotenen Übergang des Rubins durchgeführt [121]. Für Lochbrenn-Experimente an Dotierungsmolekülen im Festkörper sind daher normalerweise andere Prozesse wichtig, die zu spektralen Löchern führen, welche bei tiefen Temperaturen eine deutlich längere Lebenszeit haben als der elektronisch angeregte Zustand [122,123]. Zur Unterscheidung spricht man dann von „permanentem“ spektralem Lochbrennen (*persistent spectral hole-burning*, PSHB) [94]. Durch die fortgesetzte Anregung der Gastchromophore werden in diesem Fall offensichtlich anhaltende Veränderungen an der Wirt/Gast-Struktur induziert, die zu einer Änderung der Absorptionsfrequenz der adressierten Gastmoleküle führen. Nach einem Brennprozeß von ausreichender Dauer ist daher bei der Brennfrequenz ein spektrales Loch in der Absorptionsbande sichtbar.

Bei mechanistischen Betrachtungen des PSHB unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Fällen [113]: Beim photochemischen Lochbrennen werden die Absorber selbst durch den Anregungsprozeß photochemisch verändert. Dabei kann es sich um reversible Vorgänge handeln, wie zum Beispiel Verschiebungen von Protonen oder Umlagerungen von Wasserstoffbrückenbindungen, aber auch um irreversible Prozesse wie die Fragmentierung der Chromophore. In allen Fällen existiert ein Photoprodukt, dessen Absorptionswellenlänge und Emissionsspektrum es deutlich von der Ausgangsverbindung unterscheiden.

Demgegenüber handelt es sich beim nichtphotochemischen Lochbrennen um Prozesse, bei denen durch die optische Anregung eine Änderung der Matrix-Molekül-Konfiguration induziert wird [124], ohne daß es zu einer chemischen Veränderung wie dem Bruch von Bindungen kommt. Solche Vorgänge können auch als eine spektrale Umverteilung der Absorber innerhalb des inhomogenen Linienprofils interpretiert werden; die inhomogene Bande gibt dabei gewissermaßen den maximal zugänglichen Konformationsraum vor. Für eine Vielzahl von beobachteten nichtphotochemischen Lochbrennprozessen ist die mikroskopische Natur der verantwortlichen Matrixfreiheitsgrade nicht geklärt. Zu den wenigen literaturbekannten Mechanismen zählen die Spinkonversion von Methylgruppen [125] und Umlagerung von Netzwerken aus Wasserstoffbrückenbindungen [94]. Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit einem Modellsystem, an dem reversibles nichtphotochemisches Lochbrennen auf Einzelmolekülebene untersucht werden konnte, wodurch eine detaillierte Charakterisierung der lichtinduzierten Konformationsänderungen möglich wurde. Daher soll an dieser Stelle noch etwas genauer auf die Eigenschaften von nichtphotochemischen Lochbrennprozessen eingegangen werden.

In den kinetischen Ansatz zur Beschreibung des optischen Drei-Niveau-Systems (siehe Abb. 2.2) kann das permanente spektrale Lochbrennen als zusätzlicher Zerfallskanal des angeregten Zustandes $|2\rangle$ integriert werden, der zur Photoproduktkonformation $|4\rangle$ führt [106, 113]. Diese Betrachtungsweise ist in dem vereinfachten Schema von Abb. 2.6 veranschaulicht. Dabei ist zu beachten, daß jetzt nicht mehr strikt zwischen den elektronischen Niveaus des Moleküls und den verschiedenen Konformationen der Matrix getrennt werden kann. In dieser Hinsicht ist Abb. 2.6 also stark vereinfacht. Auch wurde den verschiedenen elektronischen Niveaus des Systems in der Photoproduktkonformation keine Rechnung getragen, da die resonante Anregung gemäß Voraussetzung nur den optischen Übergang des Originalzustandes pumpen soll. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Modellsystem erlaubt es, die experimentellen Bedingungen so zu wählen, daß das Photoprodukt thermisch stabil ist ($k_{41} \rightarrow 0$). Weiterhin ist es dann möglich, die Rückumwandlung in den Originalzustand gezielt durch resonante Anregung des Photoproduktes herbeizuführen. In diesem Fall gilt Abb. 2.6 mit vertauschten Rollen von Original- und Produktzustand sowie anderen Werten für die Übergangsraten.

Die genaue Form von spektralen Löchern hängt unter anderem auch von der Brenndauer, der Intensität und der Konzentration der Absorber ab. Im allgemeinen erhält man als die Lochbreite gerade die doppelte homogene Linienbreite [113]; an Löchern, die durch das Wegbrennen von nur wenigen Absorbieren erzeugt wurden, können allerdings auch deutlich geringere Lochbreiten beobachtet werden [22, 126]. An dieser Stelle soll nicht weiter auf dieses Thema eingegangen werden, weil in der Tieftemperatur-

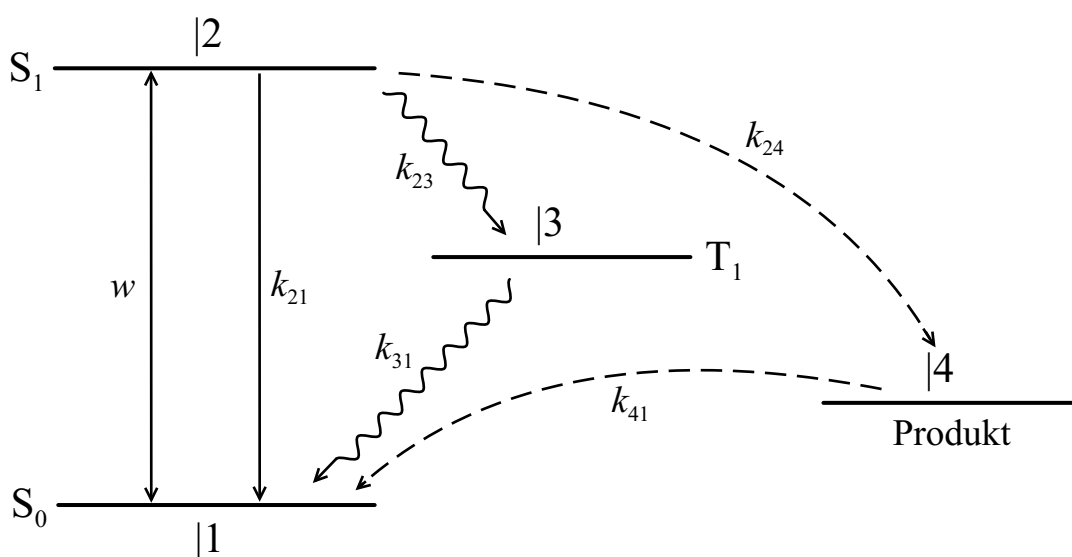


Abb. 2.6: Vereinfachte Darstellung der kinetischen Beschreibung von nichtphotochemischen Lochbrennprozessen. Der Übergang in die Photoproduktkonformation $|4\rangle$ wird als zusätzlicher Zerfallskanal des angeregten Zustandes mit der Rate k_{24} beschrieben. Eine eventuell mögliche thermisch aktivierte Rückumwandlung in den Originalzustand ist durch die Rate k_{41} berücksichtigt.

Einzelmolekülspektroskopie die homogene Absorptionslinie immer direkt ausgemessen werden kann. (Würde man bei einem Lochbrennprozeß an einem einzelnen Molekül das Lochspektrum wie üblich durch Division oder Subtraktion der nach und vor dem Brennprozeß aufgenommenen Fluoreszenzanregungsspektren bilden, so erhielte man trivialerweise nur invertierte Repliken der homogenen Linie des einen weggebrannten Chromophors.)

Die Rate des nichtphotochemischen Lochbrennens (k_{24} in Abb. 2.6) muß bei Systemen, die für die Einzelmolekülspektroskopie geeignet sind, um Größenordnungen kleiner sein als die Fluoreszenzrate. Anderenfalls wäre es nicht möglich, vor dem Eintreten des Lochbrennprozesses überhaupt genug Fluoreszenzphotonen zur Unterscheidung des Molekülsignals von Untergrund zu detektieren. In diesem Fall kann die Betrachtungsweise weiter vereinfacht werden: Zunächst wird sich die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes – n_2 in (2.13) – auf ihren intensitätsabhängigen stationären Endwert $n_2(\infty)$ einstellen. Die effektive Rate λ eines Lochbrennprozesses, der aus dem angeregten Zustand heraus abläuft, ist dann einfach $n_2(\infty) \cdot k_{24}$. Daher erwartet man für die Verteilung der Wegbrennprozesse eine Poisson-Statistik [28]: Betrachtet man ein Ensemble von identischen Molekülen, für die alle die gleichen Anregungsbedingungen herrschen, so gilt für die Wahrscheinlichkeit $P(n, t)$ dafür, daß während des Beobachtungszeitraums der Dauer t genau n Brennprozesse stattfinden, die folgende Gleichung:

$$P(n, t) = \frac{(\lambda \cdot t)^n}{n!} \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \quad (2.25)$$

Für ein einzelnes Molekül, an dem man den Lochbrennprozeß ausreichend oft wiederholen kann, ermittelt man entsprechend die Verteilung der Wegbrennzeiten τ . Damit sind die Wartezeiten gemeint, die jeweils vom Beginn der erneuten resonanten Anregung bis zum Eintreten des Lochbrennprozesses vergehen. Solche Wartezeiten gehorchen bei Poisson-Prozessen einer monoexponentiellen Verteilung [28]:

$$P(\tau) = N \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad , \quad (2.26)$$

wobei N eine Normierungskonstante ist und τ_0 als die charakteristische Wegbrennzeit bezeichnet wird, welche wegen der monoexponentiellen Verteilung mit dem Erwartungswert der Wegbrennzeit identisch ist. Durch den Nachweis einer Abnahme von τ_0 bei einer Erhöhung der Anregungsintensität kann gezeigt werden, daß es sich beim Verschwinden des Signals wirklich um einen lichtinduzierten Lochbrennprozeß handelt. Bleibt man dabei in einem Bereich weit unterhalb der Sättigung des optischen Übergangs, so daß $n_2(\infty)$ und damit λ proportional zur Intensität anwächst, dann sollte τ_0 entsprechend indirekt proportional zur Intensität sein.

Nichtphotochemische Lochbrennprozesse können auch stattfinden während sich das Gastmolekül im elektronischen Grundzustand befindet, wenn zuvor eine gewisse Anzahl von Anregungszyklen durchlaufen wurde. Da nämlich ein beträchtlicher Anteil der Emission langwellig zur Anregung erfolgt, verbleibt nach diesen Anregungszyklen die entsprechende Energiedifferenz als kinetische Energie im System. Diese teilweise Thermalisierung der Anregungsenergie kann dazu führen, daß die Barriere für eine konformelle Änderung des Wirtes auch dann noch überwunden oder durchtunnelt werden kann, wenn sich der Gast im elektronischen Grundzustand befindet. Auch für solche Prozesse erwartet man bei einer Erhöhung der Intensität eine Abnahme der mittleren Wegbrennzeit, da dann in der gleichen Zeit mehr Anregungszyklen durchlaufen werden und entsprechend mehr Energie thermalisiert wird.

Zur Beschreibung eines Lochbrennprozesses wird oft auch die Lochbrenn-Quanteneffizienz Φ_{HB} angegeben, die als das Verhältnis der Lochbrennrate k_{24} zu der Summe der Raten aller Zerfallskanäle des angeregten Zustandes definiert ist:

$$\Phi_{\text{HB}} = \frac{k_{24}}{k_{21} + k_{23} + k_{24}} \quad (2.27)$$

Die Lochbrenn-Quanteneffizienz kann aus der Anzahl der während der mittleren Wegbrennzeit τ_0 durchlaufenen Anregungszyklen berechnet werden. Ist der Absorptionsquerschnitt σ des Chromophores bekannt, so kann diese Zahl direkt aus der Anregungsintensität I ermittelt werden, anderenfalls ist eine Abschätzung des Wertes aus der Zählrate C , der Detektionseffizienz η_{d} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{f} möglich:

$$\Phi_{\text{HB}} = \frac{h \cdot \nu_0}{I \cdot \sigma \cdot \tau_0} \approx \frac{\Phi_{\text{f}}}{C \cdot \eta_{\text{d}} \cdot \tau_0} \quad (2.28)$$

Die obere Grenze der Lochbrenn-Quanteneffizienz von für die Einzelmolekülspektroskopie geeigneten Wirt/Gast-Systemen ist bei $\Phi_{\text{HB}} \approx 10^{-5}$ angesiedelt.

2.2.6 Das TLS–Modell

Die Tieftemperatureigenschaften von kristallinen Festkörpern lassen sich aufgrund ihrer geordneten Struktur gut durch Modelle beschreiben, die von quantisierten Gitterschwingungen, den Phononen, ausgehen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Debye-Theorie [127] zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, die für tiefe Temperaturen das beobachtete $C_v \propto T^3$ Verhalten voraussagt. Zur Beschreibung von amorphen Festkörpern bei tiefen Temperaturen andererseits muß ein anderes Modell, das des *Two-Level Systems* (TLS), herangezogen werden, welches Anfang der siebziger Jahre unabhängig voneinander von P. W. Anderson et al. [128] und von W. A. Philips [129] vorgeschlagen wurde. Obwohl das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Modellsystem Terrylen in *p*-Terphenyl von kristalliner Struktur ist, wird bei der Diskussion der Ergebnisse an vielen Stellen auf das TLS-Modell zurückgegriffen werden. Auch schon bei früheren Untersuchungen [15, 16] konnte gezeigt werden, daß sich manche Eigenschaften von in kristallinem *p*-Terphenyl eingelagerten Gastmolekülen durch die Verwendung dieses Modells beschreiben lassen [130, 131]. Daher sollen die Grundkonzepte des TLS-Ansatzes hier kurz dargestellt werden.

Aufgrund der fehlenden Fernordnung können amorphe Festkörper nicht wie Kristalle durch ein periodisches Gitterpotential beschrieben werden. Da viele Atome und Atomgruppen keine eindeutige Gleichgewichtslage mehr besitzen, sondern zwischen verschiedenen Konformationen ähnlicher Energie wechseln können, ist die Potentialhyperfläche eines amorphen Festkörpers eine nichtperiodische Struktur mit zahlreichen lokalen Minima. Ein mögliches Profil einer solchen $3N$ -dimensionalen Potentialhyperfläche entlang einer bestimmten verallgemeinerten Koordinate q ist in Abb. 2.7 (a) veranschaulicht. Die komplexe Potentialhyperfläche wird nun durch ein Ensemble von Doppelmuldenpotentialen modelliert, die durch jeweils zwei gekoppelte harmonische Potentiale unterschiedlicher Tiefe beschrieben werden. Jedes dieser Zweiniveau-Systeme ist durch seine Asymmetrie ΔE , die Barrierenhöhe V und den Abstand d , ausgedrückt durch eine geeignete verallgemeinerte Koordinate, charakterisiert. Diese wichtigen TLS-Parameter sind in Abb. 2.7 (b) dargestellt. Die Eigenschaften des amorphen Festkörpers hängen dann von der Verteilung dieser TLS-Parameter ab. Bei hohen Temperaturen wird die Wahrscheinlichkeit, ein gegebenes Zweiniveau-System im angeregten Zustand vorzufinden, durch die thermische Energie $k_B \cdot T$ und die Boltzmann-Verteilung bestimmt. Bei tiefen Temperaturen spielen Tunnelprozesse zwischen den beiden Niveaus die entscheidende Rolle, wobei zum Ausgleich der Energiedifferenz eine Beteiligung von Phononen erforderlich ist. Eine Übersicht über die verschiedenen möglichen Mechanismen ist in [132] zu finden. Eine Kenngröße für solche Tunnelprozesse ist der Tunnelparameter λ , der wie folgt definiert ist:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m \cdot V \cdot d^2}{2 \cdot \hbar^2}} \quad , \quad (2.29)$$

wobei m die Masse des tunnelnden „Teilchens“ ist, bei einem TLS also gegebenenfalls die Masse einer ganzen Gruppe von Atomen.

Durch das TLS-Modell konnten nicht nur die Wärmekapazität und die Wärme-

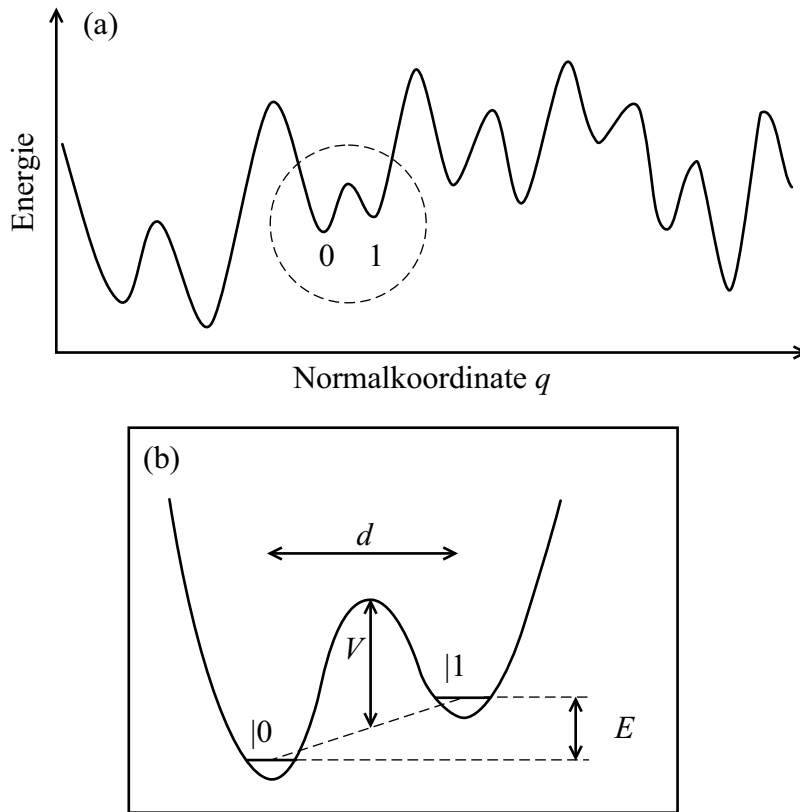


Abb. 2.7: (a) Schemazeichnung eines Schnittes durch die Potentialhyperfläche eines amorphen Festkörpers. Zur theoretischen Modellierung werden die vielen lokalen Minima paarweise zu *Two-Level Systems* zusammengefaßt. (b) Die charakteristischen TLS-Parameter, die im Text näher erläutert werden.

leitfähigkeit von amorphen Festkörpern bei tiefen Temperaturen erklärt werden; es gelang auch, die Einflüsse auf optische Linienbreite und -form von eingelagerten Gastmolekülen zu quantifizieren. Da ein TLS-Übergang durch die Verschiebung von Atomen zustande kommt, ist mit ihm auch eine mikroskopische Änderung der Ladungsverteilung verbunden. Daher kann jedes Zweiniveau-System über elektrostatische oder elastische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an den optischen Übergang der Dotierungsmoleküle an koppeln. Ein gegebenes Zweiniveau-System j verursacht somit beim Übergang vom Zustand $|0\rangle$ in den Zustand $|1\rangle$ eine Frequenzverschiebung ν_j des optischen Übergangs [130]:

$$\nu_j = \Lambda \cdot \frac{\Psi(\Omega_j)}{(r_j/a)^3} \quad (2.30)$$

Dabei ist r_j die Entfernung des TLS vom betrachteten Chromophor, $\Psi(\Omega_j)$ ist eine Funktion, die die relative Orientierung der Dipolmomente von optischem Übergang und Zweiniveau-System berücksichtigt und Λ ist ein für jedes Wirt/Gast-System charakteristischer Kopplungsparameter, der die Einheit einer Frequenz hat. Da (2.30) der bereits weiter oben erwähnten Arbeit zur Anwendung des TLS-Modells auf die kristalline Ma-

trix p -Terphenyl entnommen ist, taucht im Nenner zudem die Gitterkonstante a als Abstandsnormierung auf – in einem amorphen System gilt ebenso die $1/r_j^3$ Abhängigkeit, durch das Wegfallen der Gitterkonstante erhält der Kopplungsparameter Λ dann entsprechend die Einheit [Frequenz·Länge³].

Um nun die Linienform eines einzelnen Dotierungsmoleküls im amorphen Festkörper vorherzusagen, muß der Gesamteffekt der Dynamik aller an den betrachteten Absorber ankoppelnden Zweiniveau-Systeme ausgewertet werden, wozu sinnvolle Annahmen über die TLS-Dichte und die Verteilungen der einzelnen TLS-Parameter gemacht werden müssen. An dieser Stelle soll nur eine vereinfachte qualitative Erläuterung der zu beobachteten Effekte gegeben werden, die Details der stringenten quantitativen Behandlung können der Literatur [133–136] entnommen werden.

Zunächst ist es wichtig, auf welcher Zeitskala bei einem gegebenen TLS die spontanen Übergänge ablaufen. Geschieht dies schneller als das Verstimmen der Anregungsfrequenz bei der Aufnahme der molekularen Absorptionslinie, so wird die schnelle spektrale Dynamik nicht aufgelöst und daher ein quasistatischer Zustand beobachtet. Je nach Abstand des Zweiniveau-Systems äußert sich dies dann in einer Verbreiterung der homogenen Linie oder in einer Aufspaltung in zwei voneinander getrennte Signale. Durch die Wechselwirkung mit mehreren TLS erhält man entsprechend eine breitere Linie, die nicht mehr lorentzförmig sein muß, und/oder ein Multiplett von Linien. Bei langsamer TLS-Dynamik andererseits können die von den einzelnen TLS-Flips ausgelösten spektralen Shifts ν_j zeitlich aufgelöst werden. Man beobachtet demzufolge bei der wiederholten Aufnahme der molekularen Absorptionslinie eine stochastische Bewegung im Frequenzraum. Dieses Phänomen wird wegen der Analogie zur Diffusion von Teilchen im Realraum als spektrale Diffusion bezeichnet. Die Rolle der Stöße der diffundierenden Teilchen wird dabei von den stochastischen Übergängen der unkorrelierten Zweiniveau-Systeme übernommen.

Die gerade vorgestellten Konzepte können ohne Probleme auch auf Zweiniveau-Systeme übertragen werden, die Plätze in einem regelmäßigen Kristallgitter einnehmen [137, 138]. Daher kann das TLS-Modell bei den mechanistischen Überlegungen zum bistabilen optischen Schalten von einzelnen Molekülen, das in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, herangezogen werden. Als einzige Modifikation muß der TLS-Übergang jetzt als lichtinduziert – das heißt als von der optischen Anregung des Gastmoleküls ausgelöst – angesehen werden.

2.3 Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Moleküle

Das grundlegende Problem bei der Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle liegt in der Tatsache, daß in einer ausreichend kurzen Zeit genug Fluoreszenzphotonen eines einzelnen Emitters eingesammelt und detektiert werden müssen. In kondensierter Phase ist es zudem äußerst wichtig, das aus der Umgebung des untersuchten Absorbers stammende Untergrundsignal effizient zu minimieren, da ein schwaches Signal im statistischen Rau-

schen eines hohen Untergrundes untergehen kann. Das vorliegende Unterkapitel faßt die apparativen Voraussetzungen zusammen und stellt die wichtigsten Methoden zur räumlichen und spektralen Selektion einzelner Absorber vor, ebenso wie die Anforderungen an geeignete Probensysteme. Einen breiten Raum nehmen hierbei die Grundlagen der in dieser Arbeit angewendeten Technik der konfokalen Mikroskopie ein. Eine Zusammenstellung von experimentellen Testkriterien für den erfolgreichen Einzelmolekül-Nachweis beschließt diesen Abschnitt.

2.3.1 Apparative Voraussetzungen

Um hohe Fluoreszenzzählraten sicherzustellen, sollte die bei Einzelmolekülexperimenten verwendete Optik in der Lage sein, Fluoreszenzphotonen über einen möglichst großen Raumwinkel hinweg einzusammeln und zum Detektor zu leiten. Als Kenngröße für Mikroskop-Objektive dient die numerische Apertur (NA), die wie folgt definiert ist:

$$\text{NA} = n \cdot \sin \alpha \quad (2.31)$$

Bei n handelt es sich dabei um den Brechungsindex des Mediums, das den Bereich zwischen Chromophor und Optik ausfüllt, und α ist der halbe Öffnungswinkel des maximalen Lichtkegels, der, ausgehend von dem Chromophor als Punktlichtquelle, die Einsammeloptik gerade noch vollständig passieren kann. Somit ergibt sich die rein geometrische Einsammeleffizienz η_{geo} aus dem Verhältnis des von diesem Lichtkegel ausgefüllten Raumwinkels $\Omega_{\text{geo}} = 2\pi(1 - \cos \alpha)$ zum vollen Raumwinkel $\Omega_0 = 4\pi$:

$$\eta_{\text{geo}} = \frac{1 - \cos \alpha}{2} = \frac{1 - \cos[\arcsin(\text{NA}/n)]}{2} \quad (2.32)$$

Der maximal mögliche Winkel α liegt bei kommerziellen Mikroskop-Objektiven bei etwa 72° , was einer Einsammeleffizienz von circa 35 % entspricht. Bei der Verwendung eines Parabolspiegels andererseits, die bei frequenzselektiven Tieftemperatur-Experimenten möglich ist, können bis zu knapp 50 % erreicht werden.

Bei den bisherigen Überlegungen ist noch nicht berücksichtigt worden, daß ein fluoreszierendes Molekül nicht räumlich isotrop abstrahlt. Für einen freien Chromophor gilt die Abstrahlungscharakteristik des Hertzschen Dipols [139]: Das Strahlungsfeld ist rotationssymmetrisch zur Dipolachse und für die richtungsabhängige relative Intensität gilt die bekannte $\sin^2 \vartheta$ Beziehung, wobei ϑ den Winkel zur Dipolachse angibt. Somit sollte bei der Präparation und Halterung der Proben darauf geachtet werden, daß die zu untersuchenden Chromophore möglichst so orientiert werden, daß ihre Übergangsdipolmomente senkrecht zur optischen Achse der Einsammeloptik ausgerichtet sind. Je weniger diese Bedingung erfüllt werden kann, umso mehr gewinnt die Auswahl einer Optik mit hoher numerischer Apertur an Bedeutung. Entsprechend ist bei Messungen an Molekülen in ungeordneten Systemen zu bedenken, daß man bei der Auswahl einer Stichprobe immer bestimmte Orientierungen bevorzugen wird; dies muß bei der statistischen Auswertung der Meßergebnisse berücksichtigt werden. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß sich die Abstrahlungscharakteristik eines Moleküls deutlich ändert,

wenn es sich in der Nähe einer Grenzfläche zwischen Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices befindet. In speziellen Fällen könnte dieser Effekt zur Erreichung höherer Einsammelleffizienzen ausgenutzt werden [140].

Auf dem Weg von der primären Einsammeloptik zum Detektor treten dann noch weitere Verluste auf. So ergibt sich bei jedem Luft-Glas und Glas-Luft Übergang ein Reflexionsverlust von etwa 4 %. Das betrifft Linsen (auch die des Objektivs), Filter und optische Fenster, durch spezielle Antireflexions-Beschichtungen kann der Wert allerdings auf unter 1 % verringert werden. Muß der Strahl aus geometrischen Gründen mit Spiegeln umgelenkt werden, so resultiert ein Verlust von etwa 1 % pro Silberspiegel und bis zu 8 % bei Aluminiumoberflächen – diese Werte sind zudem Funktionen des Einfallswinkels, der Wellenlänge und der Polarisation.

Die notwendige Abtrennung von gestreutem Anregungslicht führt zu einer weiteren Abnahme des Signals, da der Teil der Einzelmolekülemission, der sich in der Wellenlänge nicht ausreichend vom Laserlicht unterscheidet, hierbei ebenso unterdrückt wird. Dieser Effekt ist besonders gravierend bei der frequenzselektiven Anregung in die rein elektronische Nullphononenlinie: Da bis zu 80 % des Fluoreszenzlichts in diesem Fall keine oder nur eine geringe Stokes-Verschiebung erfahren, wird ein beträchtlicher Teil des Signals mit dem Anregungslicht abgetrennt. Bei Anregung von hochvibronischen Übergängen werden die Verluste entsprechend geringer, auch hier ist aber die Transmissions- und Reflexions-Charakteristik aller verwendeten spektralen Filter zu berücksichtigen.

Schließlich spielt noch die Quantenausbeute des verwendeten Detektors eine Rolle. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Auftreffen eines Photons zu einem registrierten Zählereignis führt. Photomultiplier erreichen in dieser Hinsicht nur knapp 20 %, die moderneren Avalanche-Photodioden (APDs) im roten Spektralbereich bis zu 70 %. CCD-Kameras, die den Vorteil einer räumlich aufgelösten Detektion bieten, liegen im sichtbaren bei Werten um 50 %.

Alle gerade aufgezählten Verlustquellen führen dann dazu, daß, abhängig vom verwendeten Aufbau, nur etwa 0.1 % bis maximal 10 % der emittierten Fluoreszenzphotonen auch detektiert werden können.

Wie bereits erwähnt, spielt neben der effizienten Detektion des Fluoreszenzsignals auch die Unterdrückung des Streulicht-Untergrundes eine wichtige Rolle, da sich im Festkörper neben dem einen untersuchten Chromophor noch bis zu 10^{10} Matrixmoleküle im Detektionsvolumen aufhalten. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Güte des Signals ist das Signal-zu-Rauschen Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR). Es gibt an, wie stark das Signal im Verhältnis zu dem von Signal- und Untergrund-Beiträgen verursachten Schrotrauschen ist. Nach der Poisson-Statistik, die bei der Photonendetektion gilt, geht mit einer mittleren Zählrate von \bar{N} Ereignissen immer eine Standardabweichung und damit ein Rauschen von $\sqrt{\bar{N}}$ einher. Somit erhält man das SNR aus dem Verhältnis des Signals zur Quadratwurzel aus der Summe von Signal und Untergrund [49]:

$$\text{SNR} = \frac{\eta_d \cdot \Phi_f \cdot \frac{P_0 \tau}{h\nu_0} \cdot (\sigma/A)}{\sqrt{\eta_d \cdot \Phi_f \cdot \frac{P_0 \tau}{h\nu_0} \cdot (\sigma/A) + (C_b \cdot P_0 + N_d) \cdot \tau}} \quad (2.33)$$

Obwohl obige Gleichung im ersten Moment etwas unübersichtlich wirkt, lassen sich alle auftretenden Terme leicht anschaulich erklären: Im Zähler von (2.33) steht die Zahl der detektierten Fluoreszenzphotonen, die von der Anzahl der durchlaufenen Anregungszyklen im Meßintervall τ abhängt. Diese Zahl wiederum ergibt sich aus der eingestrahelten Energie (dem Produkt der Laserleistung P_0 und der Zeit τ) nach Division durch die Anregungsenergie $h\nu_0$. Dabei berücksichtigt der Quotient aus molekularem Absorptionsquerschnitt σ und Fläche A des Laserspots am Molekülort den Bruchteil der tatsächlich absorbierten Energie. Aus der Zahl der Anregungszyklen folgt die Zahl der detektierten Photonen mittels der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f – die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Anregung zur strahlenden Relaxation unter Emission eines Fluoreszenzphotons führt – und der Gesamt-Detektionseffizienz η_d .

Im Nenner von (2.33) taucht die Anzahl der detektierten Fluoreszenzphotonen wieder auf, zusammen mit dem Streulicht–Untergrund und der Dunkelzählrate des Detektors. Die Summe aus diesen drei Beiträgen geht dann entsprechend dem oben gesagten mit der Quadratwurzel ein. Das Signal–zu–Rauschen Verhältnis hängt von der der Dauer des Meßintervalls ab und wird normalerweise für $\tau = 1$ s angegeben.

Aus der Gleichung ergibt sich damit, welche Eigenschaften der Apparatur zu einer Optimierung des SNR führen: Neben der Erzielung der maximal möglichen Einsamemeffizienz (siehe oben) ist dabei vor allem die Minimierung der Fläche des Anregungspots A wichtig. Hierauf wird bei der Beschreibung der verschiedenen Mikroskopie–Techniken im nächsten Abschnitt detailliert eingegangen. Der Streulicht–Untergrund ist in (2.33) durch die Konstante C_b berücksichtigt, die die Untergrundzählrate pro eingestrahelter Energie angibt und sowohl die Beiträge durch Rayleigh– wie auch durch Raman–Streuung berücksichtigt. Zur Minimierung von C_b sind vor allem eine hohe optische Qualität und Reinheit der Proben, die sorgfältige Säuberung der benutzten Substrate und die Verwendung von Materialien mit geringen Streukoeffizienten wichtig. Die Dunkelzählrate N_d schließlich hängt von der Art des verwendeten Detektors ab: Bei Photomultipliern kann sie durch Kühlung auf wenige counts/s abgesenkt werden, bei CCD–Kameras tritt auch bei Kühlung eine von der Integrationszeit unabhängige Sockelzählrate auf, die als *read-out noise* bezeichnet wird, und bei Avalanche Photodioden ist die erreichbare Dunkelzählrate wegen eines Hersteller–Monopols hauptsächlich ein Problem der Kosten und der Lieferzeit – die Spezifikationen von erschwinglichen Modellen liegen hier bei einigen zehn counts/s.

Bei der Wahl der Anregungsleistung P_0 ist zu beachten, daß der molekulare Absorptionsquerschnitt mit zunehmender Leistung wegen der Sättigung des optischen Übergangs abnimmt. Daher steigt nur bei geringer Anregungsleistung die Zählrate linear mit der

Leistung an. In Abhängigkeit von der Laserintensität I gilt [49]:

$$\sigma(I) = \frac{\sigma_0}{1 + I/I_s} \quad , \quad (2.34)$$

wobei σ_0 der Absorptionsquerschnitt für den Grenzfall $I \rightarrow 0$ ist und die Sättigungsintensität I_s von den photophysikalischen Parametern des Moleküls abhängt [106]. Der Streulicht-Untergrund dagegen steigt linear mit der Leistung an, daher gibt es genau einen Wert für P_0 , für den das SNR bei einem gegebenen System den bestmöglichen Wert erreicht. Generell sollte natürlich zur Optimierung des Absorptionsquerschnitts dafür gesorgt werden, daß die Polarisationsrichtung des Anregungslichts soweit wie möglich parallel zu dem Übergangsdipolmoment des Chromophors ausgerichtet ist und daß eine Anregungswellenlänge gewählt wird, die innerhalb einer starken Absorptionsbande des Moleküls liegt. Auf diese beiden Punkte wird in den folgenden Abschnitten bei der Vorstellung der verschiedenen Techniken noch genauer eingegangen.

2.3.2 Einzelmolekül-Mikroskopie

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den verschiedenen experimentellen Techniken, die benutzt werden können, um ein einzelnes Molekül räumlich selektiv anzuregen und das emittierte Fluoreszenzlicht mit ausreichend hoher Effizienz über dem Untergrund zu detektieren. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der konfokalen Mikroskopie, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet wurde. Vor ihrer detaillierten Besprechung wird aber zunächst ein kurzer Überblick über andere, teilweise eng verwandte Techniken gegeben. Welche zusätzlichen experimentellen Aspekte für die bei tiefen Temperaturen zudem mögliche spektrale Selektion einzelner Absorber zu beachten sind, wird dann im folgenden Unterkapitel erläutert.

Die erste wichtige Voraussetzung zur räumlichen Isolierung einzelner Chromophore ist die Herstellung von ausreichend verdünnten Proben, da natürlich keine der im folgenden vorgestellten Techniken eine atomare optische Auflösung erzielt. Die Proben müssen daher so gering dotiert sein, daß die mittlere Anzahl an Farbstoffmolekülen im minimalen Überlappungsbereich von Anregungs- und Detektionsvolumen deutlich kleiner als Eins ist. Dann können individuelle Absorber isoliert werden, wenn die Probe Punkt für Punkt abgerastert oder ein größerer Ausschnitt auf einen räumlich auflösenden Detektor abgebildet wird. Grundsätzlich kann zwischen Methoden unterschieden werden, die im optischen Fernfeld arbeiten, weswegen ihre bestmögliche Auflösung durch das Beugungslimit begrenzt ist, und Nahfeldtechniken, welche die Beugungsbegrenzung überwinden können.

Nahfeldmikroskopie

Die optische Nahfeldmikroskopie (*near-field scanning optical microscopy*, NSOM) [67–72] beruht darauf, eine Lichtquelle mit einer Apertur, die deutlich kleiner als die Lichtwellenlänge ist, in geringem Abstand (etwa 10 nm) über die Probe zu bewegen. Die Auflösung wird dabei nur durch die Größe der Apertur begrenzt. Gebräuchlich sind

hier vor allem dünn ausgezogene Glasfaser-Spitzen, die zur Verhinderung des seitlichen Lichtaustritts mit einer Metallschicht bedampft werden. Die Vorteile der Methode liegen neben der erhöhten Auflösung vor allem darin, daß beim Abrastern der Probe mit der Spitze zusätzliche topographische Informationen gewonnen werden können und daß im optischen Nahfeld am Rand der Apertur überwiegend parallel zur optischen Achse polarisierte Feldkomponenten vorkommen, wodurch die Orientierung des molekularen Übergangsdipolmoments bestimmt werden kann. Nachteile ergeben sich aus der geringen Transmission der kleinen Apertur, eventueller Faserfluoreszenz und der geringen Reichweite des Nahfelds, wegen der nur Moleküle auf oder nahe an Oberflächen untersucht werden können. Außerdem führt die Wechselwirkung der Chromophore mit der Metallschicht der Spitze zu einer Veränderung der molekularen Eigenschaften. Da die hohe räumliche Selektivität bereits in der Anregung erzielt wird, kann bei dem Verfahren die Einsammlung der Fluoreszenz mit gewöhnlicher Fernfeld-Optik erfolgen. Eine spezielle Form der Nahfeldmikroskopie, die als aperturlose NSOM bezeichnet wird, nutzt die Feldüberhöhung in der Nähe einer scharfen Metallspitze zur Überwindung des Beugungslimits bei gewöhnlicher Weitfeld-Beleuchtung [141]. Da aber durch den Feldüberhöhungseffekt auch ein effizienter Kanal zur Fluoreszenzlöschung bereitgestellt wird, bleibt die Anwendbarkeit dieser Methode auf spezielle Chromophore beschränkt.

Weitfeld–Abbildung

Unter der Bezeichnung Weitfeld–Abbildung (*wide-field imaging*) werden in der Einzelmolekülspektroskopie für gewöhnlich alle die Techniken zusammengefaßt, bei denen ein größerer Bereich der Probe (bis zu ca. $200 \times 200 \mu\text{m}^2$) auf einen räumlich auflösenden Detektor (normalerweise eine CCD–Kamera) abgebildet wird. Dadurch können im Vergleich zu den sequentiell arbeitenden Rastertechniken mehrere Moleküle parallel untersucht werden. Die Anregung der Fluorophore kann dabei entweder durch Weitfeld–Ausleuchtung mit einem entsprechend konditionierten Laserstrahl erfolgen [75, 76] oder in einem durch Totalreflexion (*total internal reflection*, TIR) erzeugten evaneszenten Feld [77, 78]. Die Vorteile bei TIR–Anregung liegen in der drastischen Verringerung des Untergrundes und im Auftreten einer nennenswerten Polarisation in Richtung der optischen Achse. Einschränkungen bei der Anwendungsbreite entstehen allerdings durch die geringe Reichweite des evaneszenten Feldes. Allgemein sind Weitfeld–Abbildungs–Techniken besonders für dünne Proben geeignet.

Einzelmolekül–Fließzytometrie

Eine in Lösung arbeitende Einzelmolekültechnik ist die Fließzytometrie [66]. Hierbei werden Farbstoffmoleküle von einem gleichmäßigen Flüssigkeitsstrom in einer Kapillare durch den Fokus eines Fluoreszenzmikroskops getrieben. Bei ausreichender Verdünnung sind die einzelnen Fluorophore durch zeitlich getrennte Emissionsereignisse nachzuweisen, die Methode wird deshalb auch als *photon burst detection* bezeichnet. Zudem können verschiedene Farbstoffe anhand ihrer Burst-Intensität, ihres Emissionsspektrums und ihrer Fluoreszenz-Lebenszeit unterschieden werden. In Kombination mit optischen Pinzet-

ten ist die Methode daher zur schnellen Sequenzierung von DNA im Gespräch, deren Nucleotidbasen zuvor selektiv mit Fluorophoren markiert werden sollen [63–66].

Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie

Ebenfalls in Lösung arbeitet die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (*fluorescence correlation spectroscopy*, FCS) [142, 143], bei der allerdings im Unterschied zur Fließzytometrie keine Vorzugsrichtung der Molekülbewegung vorgegeben wird. Die Fluorophore diffundieren durch das Detektionsvolumen eines konfokalen Mikroskops (siehe unten), wobei die Konzentration der Lösung so niedrig eingestellt wird, daß sich immer nur maximal zehn Chromophore auf einmal im Fokus befinden. Die durch die Diffusion verursachten Fluktuationen der Fluoreszenzintensität werden mit Hilfe der in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Autokorrelationsfunktion ausgewertet. Man erhält auf diese Art und Weise die Diffusionskonstante und kann zusätzlich den Teil der Fluoreszenzdynamik charakterisieren, der auf einer kürzeren Zeitskala als die Diffusion abläuft. Da die erhaltene Korrelationsfunktion aber aus den Beiträgen von vielen (gleichzeitig und nacheinander durch den Anregungsfokus gewanderten) Molekülen zusammengesetzt ist, handelt es sich bei der FCS genaugenommen nicht mehr um eine echte Einzelmolekültechnik.

Die konfokale Mikroskopie

Der Hauptvorteil der konfokale Mikroskopie [73, 74, 144–146] ist die erreichte Verbesserung der Tiefenschärfe, die eine effiziente Unterdrückung von Streulicht, welches von außerhalb des Detektionsvolumens liegenden Teilen der Probe stammt, ermöglicht. Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie ist in Abb. 2.8 schematisch dargestellt.

Die konfokale Mikroskopie beruht darauf, nur einen minimalen – das heißt beugungslimitierten – Bereich der Probe auszuleuchten und diesen Bereich nach räumlicher Filterung auf einen Punktdetektor abzubilden. Durch Abrastern der Probe wird dann Punkt für Punkt ein Bild (Intensität gegen Ort) des Scanbereichs erzeugt. Zur Ausleuchtung wird eine Punktlichtquelle – zum Beispiel ein auf eine Lochblende (*pinhole*) fokussierter Laserstrahl – mit einem Mikroskopobjektiv hoher numerischer Apertur auf die Probe abgebildet. Das aus dem so ausgeleuchteten Bereich stammende Fluoreszenz- und Streulicht wird mit demselben Objektiv eingesammelt und Richtung Detektor geleitet. An einem dichroitischen Strahlteiler (einem reflektierenden Tiefpass-Filter) wird dann der Hauptteil des gestreuten Laserlichts abgetrennt, das langwellig verschobene Fluoreszenzlicht passiert den Filter. Gegebenenfalls können danach noch zusätzliche Filter zur weiteren Unterdrückung des Streulichts dienen. In die Zwischenbildebene des optischen Systems setzt man nun eine zweite Lochblende, das Detektionspinhole, ein. Durch diese Lochblende wird die erhöhte Tiefenschärfe des konfokalen Mikroskops erreicht: Punktlichtquellen, die nicht in der Objektebene des Mikroskopobjektivs liegen, werden nicht in die Zwischenbildebene abgebildet; das von ihnen ausgesendete Licht ist daher in dieser Ebene mehr oder weniger stark defokussiert. Bei geeigneter Wahl der Größe des Detektionspinholes (siehe unten) wird dieser Teil des Untergrundes somit nur zu einem geringen Teil passieren können. Am Detektor kommt daher fast nur das aus der Fokalebene des

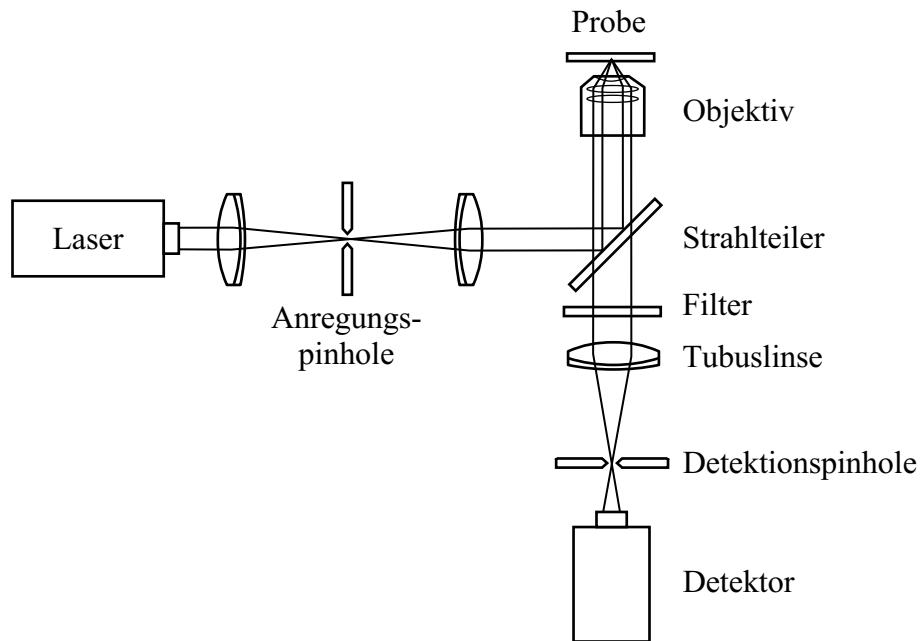


Abb. 2.8: Schematische Darstellung eines konfokalen Mikroskops mit ∞ -Optik.

Objektivs stammende Licht an. Die Position des Detektionspinoles muß dazu natürlich genau an die Position des Anregungspinoles angepaßt werden, da diese die Objektebene vorgibt.

Abschließend sei noch erwähnt, daß Abb. 2.8 den Sonderfall der „unendlichen“ Optik darstellt. Bei diesem Aufbau wird in der Anregung ein kollimierter Laserstrahl verwendet, der Anregungsfokus liegt daher genau in der Brennebene des Objektivs. Von diesem Punkt erzeugt das Objektiv alleine kein Zwischenbild, sondern wiederum einen kollimierten Rückstrahl – die Bildweite ist unendlich. Erst die Tubuslinse generiert daraus ein reales Bild und legt dadurch die Zwischenbildebene fest. Da bei dieser Art der Optik sowohl im Anregungs- wie im Detektionszweig Bereiche mit kollimierter Strahlführung vorkommen, ist diese Variante bezüglich der Wahl von Abständen und des Einsatzes von Filtern flexibler als eine auf bestimmte Abstände festgelegte „endliche“ Optik.

Die Intensitätsverteilung im Fokus

Bei der Beleuchtung einer kreisrunden Apertur mit einer ebenen Welle und der anschließenden Fokussierung des Lichts – was einer runden Linse entspricht – resultiert in der Brennebene eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung $I(r)$ nach dem Airy-Muster [147]:

$$I(r) = I_0 \left(\frac{2J_1\left(\frac{kar}{f}\right)}{\frac{kar}{f}} \right)^2 \quad (2.35)$$

Dabei ist $J_1(x)$ die sphärische Besselfunktion erster Ordnung, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist der Betrag des Wellenvektors, a der Radius der Öffnung, f die Brennweite und r der Abstand von der optischen Achse. Diese Intensitätsverteilung ist in Abb. 2.9 dargestellt. Da die Bessel-

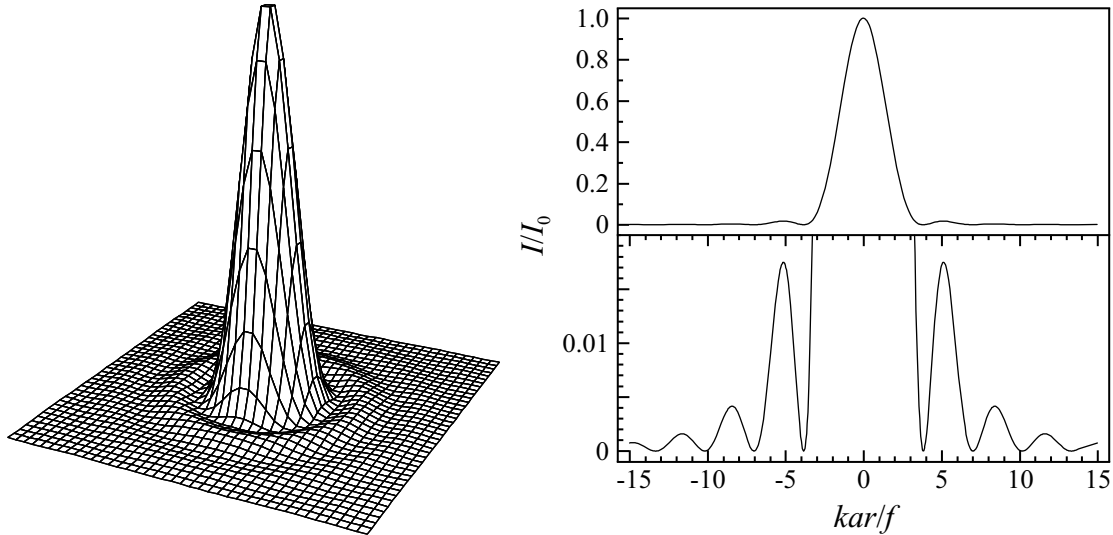


Abb. 2.9: Das Airy-Muster nach Gleichung (2.35): Die Intensitätsverteilung einer durch eine rotationsymmetrische Optik fokussierten ebenen Welle. Die rechte Seite zeigt die radiale Verteilung, wobei die Struktur der Nebenmaxima in der Ausschnittvergrößerung im unteren Teil deutlicher zu erkennen ist.

funktion keine einfache analytische Darstellung besitzt, ist es bequem, die Airy-Funktion durch eine Gauß-Kurve zu ersetzen. Durch einen entsprechenden Fit an die radiale Intensitätsverteilung aus Abb. 2.9 kann das Profil des zentralen Peaks sehr gut wiedergegeben werden. Die Nebenmaxima gehen dabei natürlich verloren, bei $r = 0$ erhält man eine um 1.6% zu hohe Intensität und die Halbwertsbreite wird 3.7% kleiner als der tatsächliche Wert abgeschätzt. In der Praxis spielen diese minimalen Abweichungen aber normalerweise keine Rolle. Die radiale Intensitätsverteilung $I(r)$ wird dann durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$I(r) = I_0 \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \frac{x^2}{w^2}\right) \quad , \quad (2.36)$$

wobei w die Halbwertsbreite (FWHM) des Gauß-Peaks ist. In der Fokalebene nimmt w seinen minimalen Wert w_0 an; aus dem Gauß-Fit an die Airy-Funktion (2.35) kann gezeigt werden, daß dabei gilt:

$$w_0 = 3.11 \frac{f}{ka} = 0.496 \frac{\lambda}{\text{NA}} \quad (2.37)$$

Für die letzte Umformung wurde dabei der Zusammenhang $a/f \approx \sin \alpha = \text{NA}$ ausgenutzt. Eigentlich müßte hier noch der Brechungsindex n des Mediums, welches den Raum

zwischen Linse und Fokalebene ausfüllt, berücksichtigt werden (siehe (2.31)), der zum Beispiel bei Immersionsobjektiven deutlich größer als Eins ist. Da der Brechungsindex eines eventuell vorhandenen Immersionsmediums dann aber auch im Betrag des Wellenvektors k auftaucht – weil mit λ normalerweise die Wellenlänge in Luft ($n \approx 1$) gemeint ist – hat dieser Faktor auf den letzten Quotienten in (2.37) keinen Einfluß. Obwohl diese Gleichung strenggenommen nur im Rahmen der paraxialen Näherung gilt, wird sie in der Literatur normalerweise auch für Mikroskopobjektive mit hoher numerischer Apertur angewendet.

Nach dem Formalismus der Gaußschen Strahlen, der besonders auch zur Beschreibung der Intensitätsverteilung in optischen Resonatoren und Laserstrahlen geeignet ist, wird die Intensitätsverteilung in fokussierten Strahlen durch sphärische Wellenfronten beschrieben, für deren Halbwertsbreite w als Funktion des Abstandes z von der Fokalebene ($z = 0$) gilt:

$$w^2(z) = w_0^2 + \left(\frac{\lambda z}{n\pi w_0} \right)^2 \quad (2.38)$$

Diese Gleichung geht für große Abstände von der Fokalebene ($|z| \gg w_0$) in den linearen Zusammenhang $w(z) = \frac{\lambda}{n\pi w_0} z$ über, der dem geraden Strahlengang in der Beschreibung durch die geometrische Optik entspricht.

Da für die sphärischen Wellenfronten, deren Fläche mit $w^2(z)$ anwächst, die Energieerhaltung gelten muß, lautet die dreidimensionale Intensitätsverteilung:

$$I(r, z) = I_0 \cdot \frac{w_0^2}{w^2(z)} \cdot \exp \left(-4 \ln 2 \frac{x^2}{w^2(z)} \right) \quad (2.39)$$

Wegen (2.38) folgt die Intensitätsverteilung in axialer Richtung somit einem Lorentz-Profil.

Die Auflösung des konfokalen Mikroskops

Welchen Abstand müssen nun zwei Chromophore in der Objektebene des konfokalen Mikroskops mindestens haben, damit sie getrennt aufgelöst werden können? Da die Moleküle wesentlich kleiner sind als der fokussierte Laserspot, wird beim Abrastern der Probe mittels des Fluoreszenzsignals der Absorber die Intensitätsverteilung im Fokus ausgemessen, sofern die Anregungsintensität so klein gewählt wird, daß Sättigungseffekte über den gesamten Bereich vernachlässigt werden können. Jeder Chromophor wird daher als ein Airy-Muster abgebildet. Nach dem Rayleigh-Kriterium ist die Grenze der Auflösung dann erreicht, wenn das Airy-Muster einer zweiten Punktlichtquelle genau im ersten Minimum der ersten Punktlichtquelle ihr Maximum hat. Bei einem geringeren Abstand gelten die beiden Lichtquellen nicht mehr als getrennt aufgelöst. Da die Airy-Funktion (2.35) ihr erstes Minimum bei $kar/f = 3.832$ hat, lautet das Rayleigh-Kriterium für den kleinsten noch aufzulösenden Abstand Δr :

$$\Delta r_{\text{Ray}} = 3.832 \frac{f}{ka} = \frac{0.61 \lambda}{\text{NA}} \quad (2.40)$$

Durch das Detektionspinhole in der Zwischenbildebene (siehe Abb. 2.8) wird die Auflösung weiter erhöht. Durch diese Lochblende kann nämlich die Punktabbildungsfunktion (*point spread function*, PSF) des Mikroskops verändert werden. Die PSF gibt an, wie eine Punktlichtquelle in der Objektebene durch das optische System abgebildet wird. Ohne Lochblende ergibt sich wegen der Umkehrbarkeit des Lichtwegs ebenso wie für die Fokussierung einer ebenen Welle ein Airy-Muster. Wird nun die Größe des Detektionspinholes so gewählt, daß sie dem Zentralpeak des Airy-Musters in der Zwischenbildebene entspricht, so wird die Punktabbildungsfunktion schmaler. Wie man zeigen kann, erhöht sich die laterale Auflösung um den Faktor $\sqrt{2}$, so daß jetzt gilt [145]:

$$\Delta r_{\text{konf}} \approx \frac{0.4 \lambda}{\text{NA}} \quad (2.41)$$

Bei einer weiteren Verkleinerung wird wegen der dann auftretenden Beugung an der Lochblende keine Verbesserung der Auflösung mehr erzielt. Weil der Zentralpeak des Airy-Musters nur 84 % der Gesamtintensität umfaßt, muß die erhöhte konfokale Auflösung mit einem Signalverlust von 16 % erkaufte werden.

Das Detektionspinhole hat natürlich auch einen Einfluß auf die effektiv detektierbare Intensitätsverteilung in axialer Richtung. Die genaue Herleitung [145], die ähnlich zu der oben angedeuteten Behandlung der lateralen Auflösung verläuft, ergibt:

$$I(z) = I_0 \left(\frac{\sin(nkz(1 - \cos \alpha))}{nkz(1 - \cos \alpha)} \right)^2 \quad (2.42)$$

Mit $I(z)$ ist jetzt die detektierte Intensität einer Punktlichtquelle gemeint, welche sich im Abstand z von der Objektebene befindet. Innerhalb der paraxialen Näherung erhält man den folgenden Wert für die Auflösung Δz_{min} (womit wieder der Abstand vom Hauptmaximum bei $z = 0$ zum ersten Minimum gemeint ist) [144]:

$$\Delta z_{\text{min}} = \frac{2n\lambda}{(\text{NA})^2} \quad (2.43)$$

2.3.3 Die spektrale Selektion einzelner Absorber

Wie in Abschnitt 2.2.3 bei der Diskussion der inhomogenen Verbreiterung bereits angedeutet, ist bei ausreichend tiefen Temperaturen zusätzlich zur räumlichen Isolierung einzelner Absorber auch noch deren spektrale Selektion möglich. Bei einem geeigneten Wirt/Gast-System kann unter kryogenen Bedingungen die Halbwertsbreite der inhomogenen Verteilung die homogene Linienbreite um mehrere Größenordnungen übersteigen. Befinden sich in einem solchen Fall mehrere Chromophore im Anregungsvolumen des optischen Aufbaus, so können diese über ihre unterschiedlichen Absorptionsfrequenzen selektiv adressiert werden, wenn als Anregungsquelle ein entsprechend schmalbandiger Farbstofflaser zur Verfügung steht.

Schmale homogene Absorptionslinien gehen außerdem mit einem erhöhten Peakabsorptionsquerschnitt $\sigma(\nu_0)$ einher, weil die molekulare Absorption dann fast gänzlich

in der schmalen rein elektronischen Nullphononenlinie konzentriert wird, was zu einer starken Wechselwirkung mit einem resonanten Laserfeld führt [49, 148]. Aus diesem Grund gelang die Detektion von einzelnen Molekülen erstmalig bei Tieftemperatur-Experimenten. Zunächst wurde dabei die Absorption der Chromophore direkt detektiert, wobei zur Unterdrückung von niederfrequentem Rauschen der Laserintensität eine aufwendige Doppelmodulationstechnik eingesetzt werden mußte [11, 12].

Kurz nach den ersten Absorptionsmessungen an einzelnen Molekülen konnte gezeigt werden, daß der Nachweis und die Untersuchung von einzelnen Chromophoren auch mittels einer experimentell einfacheren Fluoreszenzanregungstechnik [13, 14] möglich ist. Hierbei wird die Absorptionslinie eines Absorbers indirekt über die bei der Verstimmung eines schmalbandigen Farbstofflasers über die molekulare Resonanz detektierte Fluoreszenzintensität ausgemessen. Diese Methode erlaubt gegenüber der Absorptionsspektroskopie eine erhebliche Verbesserung des Signal-zu-Rauschen Verhältnisses, weil die Stokes-verschobene Einzelmolekülfluoreszenz durch effiziente spektrale Filter vom gestreuten Anregungslicht abgetrennt werden kann. Durch die Einführung der Fluoreszenzanregungsspektroskopie für einzelne Moleküle war außerdem der erste Schritt zur Übertragung von zahlreichen Methoden aus der Fluoreszenzmikroskopie auf das Einzelmolekülniveau gegeben. Die Fluoreszenzanregung ist daher heute die gängige Technik zur Abbildung und spektroskopischen Untersuchung einzelner Chromophore.

2.3.4 Anforderungen an die Wirt/Gast-Systeme

Die Durchführbarkeit von Einzelmolekülexperimenten ist auf Systeme beschränkt, deren photophysikalische Eigenschaften die Detektion einer möglichst hohen Anzahl von Photonen pro Zeit erlauben. Somit ist die maximal erreichbare Fluoreszenzrate ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl eines Probensystems. Bei voller Sättigung des optischen Übergangs ist die Fluoreszenzrate immer durch die Lebenszeit des angeregten Zustands begrenzt. Bei organischen Farbstoffmolekülen beträgt diese Lebenszeit typischerweise einige Nanosekunden, wodurch Fluoreszenzemissionsraten von etwa 10^8 Photonen pro Sekunde möglich wären. Da es aber für den angeregten elektronischen Zustand immer auch strahlungslose Relaxationskanäle wie interne Konversion, Energietransfer oder Intersystem-Crossing gibt, ist die tatsächlich erreichbare Emissionsrate unter Umständen deutlich geringer. Zur Beschreibung dieses Sachverhaltes dient die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f , die als das Verhältnis der Rate k_r der strahlenden Relaxationsprozesse zu der Summe der Raten aller Relaxationsprozesse definiert ist:

$$\Phi_f = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.44)$$

Dabei sind alle nicht-strahlenden Prozesse durch die eine Rate k_{nr} (*non radiative*) beschrieben. Besonders beachtet werden müssen dabei strahlungslose Prozesse, die nicht direkt in den elektronischen Grundzustand, sondern in einen metastabilen Dunkelzustand wie zum Beispiel den Triplett-Zustand führen. Solche „Bottleneck“-Zustände können durch die mit ihnen unter Umständen verbundenen langen (im Vergleich zur Lebenszeit

des angeregten Singulett-Zustandes) Dunkelphasen die Fluoreszenzrate wesentlich verringern. Für einen Chromophor in der Einzelmolekülspektroskopie ist daher eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_f \approx 1$), eine geringe Populationsrate für Dunkelzustände und eine hohe Depopulationsrate dieser Bottleneck-Zustände wünschenswert. Entscheidend ist dabei letztendlich das Zusammenspiel all dieser Prozesse, so daß zum Beispiel eine niedrigere Fluoreszenzquantenausbeute durchaus durch bessere Werte bei den anderen photophysikalischen Parametern wieder kompensiert werden kann.

Abgesehen von der Fluoreszenzrate ist natürlich auch wichtig, wie lange der Absorber resonant angeregt werden kann, bevor er durch ein irreversibles Photobleichen zerstört wird. Daher ist eine möglichst geringe Bleichrate wünschenswert; durch Maßnahmen zum Ausschluß von Sauerstoff kann diese oft günstig beeinflusst werden. Bei tiefen Temperaturen muß entsprechend die Wahrscheinlichkeit für spektrales Lochbrennen möglichst niedrig sein.

Die durch den Einsatz von Lasern möglich gewordenen Intensitäten erlauben ohne weiteres eine Sättigung des optischen Übergangs, allerdings wird dies bei einem großen molekularen Absorptionsquerschnitt schon bei geringeren Laserleistungen erreicht, was sich günstig auf den Streulichtuntergrund auswirkt. Typische Peakabsorptionsquerschnitte von Einzelmolekül-Chromophoren liegen bei Raumtemperatur bei etwa $4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, bei tiefen Temperaturen können für schmale Nullphononenlinien demgegenüber bis zu 10^{-11} cm^2 erreicht werden [148].

Die Matrix, in die der Gastchromophor eingebettet wird, sollte die Herstellung von dünnen Proben mit hoher optischer Qualität ermöglichen, damit der Streuuntergrund niedrig bleibt. Durch den Einsatz von Methoden wie der konfokalen Mikroskopie, die eine effiziente räumliche Filterung des Signals ermöglichen, sind zunehmend auch Experimente mit Matrizen geringerer optischer Qualität möglich geworden. Daneben muß die Matrix natürlich noch die speziellen Anforderungen, die sich aus der Art der Probe ergeben, erfüllen; als Beispiel sei hier nur der pH-Wert bei Untersuchungen an biologischen Proben genannt. Sollen frequenzselektive Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, so muß eine Wirt/Gast-Kombination gefunden werden, bei der schmale Nullphononenlinien beobachtet werden können und die Lochbrennquanteneffizienz niedrig ist.

Trotz der gerade aufgezählten zahlreichen und teilweise stringenten Forderungen an geeignete Wirt/Gast-Kombinationen konnten mittlerweile an einer Fülle von Systemen sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur Einzelmolekülexperimente durchgeführt werden [49–61].

2.3.5 Kriterien für die Einzelmoleküldetektion

Wenn man sich nun nach besten Kräften bemüht hat, die oben genannten Anforderungen an Apparatur und Probensystem zu erfüllen, so braucht man gewisse Anhaltspunkte dafür, daß auch tatsächlich die selektive Detektion von einzelnen Chromophoren gelungen ist. Ein strenges Testkriterium stellt dabei die Beobachtung von nicht-klassischen Effekten wie Photonen-Antibunching im emittierten Fluoreszenzlicht dar. Wie in Abschnitt 2.1.2 dargelegt, würde dieser Effekt selbst für ein kleines Ensemble von inkohären-

ten Emittlern nicht mehr beobachtbar sein. Allerdings ist die Messung dieses Phänomens experimentell aufwendig und verlangt eine relativ große Photostabilität der untersuchten Chromophore. In der Praxis wird daher normalerweise das Auftreten von einem oder mehreren der nachfolgend aufgeführten Indizien als ausreichend angesehen, auch weil die Einzelmoleküldetektion mittlerweile längst eine fest etablierte experimentelle Technik darstellt.

Ein erster Hinweis ergibt sich aus der Anzahl der Signale, seien es nun helle, Gaußförmige Spots in einem räumlichen Bild oder schmale Lorentz-förmige Linien in einem Anregungsspektrum. Durch Vergleich mit der eingesetzten Menge an Farbstoff kann bei bekannter Probenpräparation sofort festgestellt werden, ob die Zahl der Signale zumindest in der richtigen Größenordnung liegt. Zu bedenken ist allerdings, daß bei manchen Präparationsmethoden wie zum Beispiel der Sublimation die eingesetzten Chromophore nicht notwendigerweise quantitativ in die Probe überführt werden und daß ein nennenswerter Anteil der Absorber wegen einer ungünstigen Orientierung oder einer durch die Umgebung bedingten Änderung der photophysikalischen Parameter eventuell nicht detektiert werden kann. Man stellt daher meist eine wesentlich geringere Anzahl von Signalen fest, als nach der Probenpräparation zu erwarten wäre.

Bei frequenzselektiven Tieftemperaturexperimenten kann zudem das Auftreten von Lorentz-Profilen, deren Halbwertsbreite in etwa der (durch andere Messungen bekannten) Lebenszeit der Chromophore entspricht, als relativ eindeutiges Indiz gewertet werden. Hierbei müssen allerdings Effekte wie die Leistungsverbreiterung (2.24) und die spektrale Diffusion in Polymeren (siehe Abschnitt 2.2.6) berücksichtigt werden.

Ein ziemlich universeller, häufig auftretender Anhaltspunkt ist die Beobachtung von sprunghaften Änderungen in der Fluoreszenzintensität. Dabei kann es sich sowohl um irreversibles Photobleichen wie auch um reversible Übergänge in metastabile Dunkelzustände, wie zum Beispiel den Triplett-Zustand (Quantensprünge, siehe 2.1.2), handeln. In einem Ensemble würden reversible Prozesse nicht nachzuweisen sein, da die einzelnen Mitglieder unabhängig voneinander „blinken“ und ein irreversibler Prozeß würde zu einem kontinuierlichen Niedergang der Fluoreszenzintensität führen. Demgegenüber sollte bei der Untersuchung von einzelnen Chromophoren immer ein digitales „an/aus“-Verhalten zu beobachten sein. Auch bei Molekülen, die aus mehreren fluorophoren Untereinheiten aufgebaut sind, ist immer eine endliche Anzahl von definierten Helligkeitsstufen in der Intensitätszeitspur zu erwarten. Hier kann dann die statistische Auswertung der Intensitätsdaten genauere Hinweise über die photophysikalischen Vorgänge liefern.

Schließlich liefert auch die Polarisationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität einen Hinweis auf die erfolgreiche Einzelmoleküldetektion: Bei fester Laserleistung ist die Effizienz der Anregung von der Orientierung der Laserpolarisation relativ zum molekularen Übergangsdipolmoment abhängig. Daher sollte sich zum Beispiel bei der Drehung der Anregungspolarisation um den Winkel φ in der (x,y)-Ebene eine $\cos^2 \varphi$ -Beziehung für die beobachtete Fluoreszenzintensität ergeben, aus deren Phase die Orientierung des Übergangsdipolmoments bestimmt werden kann. Vorsicht ist allerdings bei Probensystemen geboten, deren Beschaffenheit und/oder Präparation eine makroskopische Vorzugsrichtung für die eingelagerten Chromophore vorgeben kann, da dann ein Ensemble eine ähnliche Polarisationsabhängigkeit wie ein einzelnes Molekül zeigen könnte.

2.4 Zur Theorie des Stark–Effekts

Als Stark–Effekt bezeichnet man den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf Atom- oder Molekülspektren. Durch das externe Feld wird die Lage der elektronischen Energieniveaus verändert, was im Spektrum zu einer Verschiebung der Banden führt. Zudem kann auch eine Aufspaltung von Spektrallinien zu beobachten sein, wenn durch das elektrische Feld die Entartung von am Übergang beteiligten elektronischen Zuständen aufgehoben wird. Dieses Unterkapitel erläutert zunächst die störungstheoretische Behandlung des Phänomens und geht dann auf den Einfluß der Matrix ein, der bei der Untersuchung von Dotierungsmolekülen berücksichtigt werden muß. Mögliche Ursachen für eine Abweichung von dem nach der vorgestellten Theorie vorhergesagten Verhalten werden ebenfalls diskutiert.

2.4.1 Der störungstheoretische Ansatz

Zunächst wird der Einfluß eines externen elektrischen Feldes auf die elektronischen Zustände eines freien Moleküls betrachtet. Solange das externe Feld deutlich kleiner ist als die intramolekularen Felder, die sich aus der Wechselwirkung der Atomkerne und der Elektronen ergeben, kann das externe Feld als schwache Störung betrachtet werden, so daß das Problem mit den Wellenfunktionen des ungestörten Teilchens als Basissatz behandelt werden kann. Zu dem Hamiltonoperator des freien Teilchens tritt dann der additive Störterm \hat{H}' hinzu, der die Wechselwirkung mit dem externen Feld \mathbf{E} im Rahmen der Dipolnäherung beschreibt:

$$\hat{H}' = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E} \quad , \quad (2.45)$$

mit dem elektrischen Dipoloperator $\hat{\boldsymbol{\mu}} = e \cdot \hat{\mathbf{r}}$. Nach der Störungstheorie 2. Ordnung ergeben sich dann die folgenden Beiträge zur Energie E_i des elektronischen Zustandes i [149]:

$$E_i = E_i^{(0)} - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{E} \quad (2.46)$$

Dabei ist $E_i^{(0)}$ die Energie des ungestörten Zustandes i , $\boldsymbol{\mu}_i = \langle i | \hat{\boldsymbol{\mu}} | i \rangle$ sein Dipolmoment und $\boldsymbol{\alpha}_i$ seine Polarisierbarkeit, die von den Übergangsdipolmomenten $\boldsymbol{\mu}_{ij} = \langle i | \hat{\boldsymbol{\mu}} | j \rangle$ zwischen i und allen anderen Zuständen j abhängt [150]:

$$\boldsymbol{\alpha}_i = \sum_{j \neq i} \frac{\boldsymbol{\mu}_{ij} \cdot \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ji} + \boldsymbol{\mu}_{ji} \cdot \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ij}}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.47)$$

Die Tilde ($\tilde{}$) bedeutet dabei, daß der betreffende Vektor als Zeilenvektor (1×3 Matrix) angesehen werden muß, der nach den Gesetzen der Matrixmultiplikation mit einem normalen Spaltenvektor (3×1 Matrix) multipliziert wird, damit für $\boldsymbol{\alpha}_i$ ein Tensor zweiter Stufe erhalten wird, wie es auch die klassische Elektrodynamik verlangt.

Bei der Beobachtung von einzelnen Molekülen wird über deren Absorptionsfrequenz die Energiedifferenz zwischen ihrem Grundzustand S_0 und dem ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 ausgemessen, daher hängt die auftretende Stark-Verschiebung von den Differenzen der Dipolmomente und der Polarisierbarkeiten dieser beiden Zustände ab. Dies ist in Abb. 2.10 verdeutlicht. Durch Anwendung von Gleichung (2.46) auf die

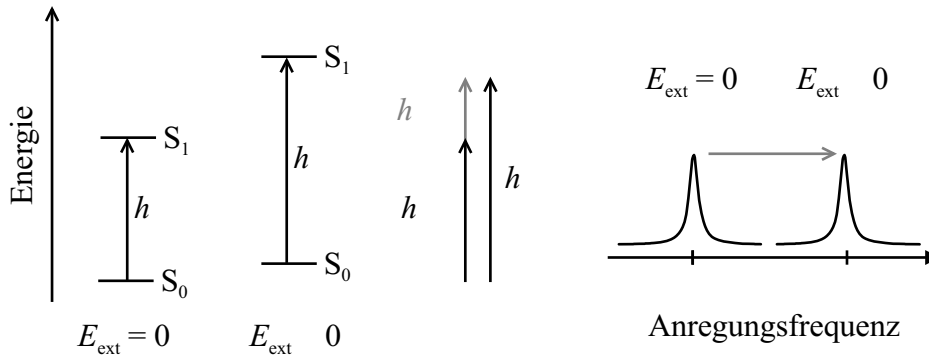


Abb. 2.10: Die Auswirkung eines externen elektrischen Feldes E_{ext} auf die Frequenz des $S_0 \leftrightarrow S_1$ Übergangs eines Farbstoffmoleküls. Da die beiden elektronischen Zustände unterschiedliche Änderungen ihrer Energie erfahren, kommt es zu einer Verschiebung der molekularen Absorptionslinie.

Energien der beiden am Übergang beteiligten elektronischen Zustände erhält man für die beobachtbare Stark-Verschiebung $\Delta\nu$ im externen Feld \mathbf{E} :

$$h \cdot \Delta\nu = -\Delta\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \Delta\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (2.48)$$

$\Delta\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_2 - \boldsymbol{\mu}_1$ ist gemäß dem oben gesagten die vektorielle Differenz der permanenten Dipolmomente von S_1 und S_0 und $\Delta\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_2 - \boldsymbol{\alpha}_1$ ist der Unterschied der zugehörigen Polarisierbarkeitstensoren. Gemäß (2.48) sagt die Störungsrechnung zweiter Ordnung zwei Beiträge zu der Frequenzverschiebung eines elektronischen Übergangs im elektrischen Feld voraus: Der lineare Stark-Effekt beschreibt die Wechselwirkung zwischen permanenten molekularen Dipolmomenten und dem externen Feld, und der quadratische Term resultiert aus der Wechselwirkung des zusätzlichen feldinduzierten Dipolmoments mit dem Feld. Der quadratische Stark-Effekt ist bei ausreichenden Feldstärken immer zu beobachten, während das Auftreten des linearen Beitrags von der Symmetrie des Moleküls abhängig ist. Wenn nämlich aufgrund der molekularen Konformation in beiden elektronischen Zuständen der Paritätsoperator mit dem Hamiltonoperator kommutiert, so lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen $|i\rangle$ immer eindeutig als gerade oder ungerade klassifizieren. In diesem Fall können Integrale des Typs $\boldsymbol{\mu}_i = \langle i | \hat{\boldsymbol{\mu}} | i \rangle$ nur den Wert Null annehmen, weil der Dipoloperator selbst von ungerader Parität ist. Für ein solches Verbot eines permanenten Dipolmoments reicht zum Beispiel das Vorhandensein eines Inversionszentrums oder mehrerer linear unabhängiger Drehachsen aus.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist der Einfluß eines externen elektrischen Feldes auf die Absorptionsfrequenz eines „freien“ Moleküls behandelt worden. Bei der Betrachtung

von Dotierungsmolekülen im Festkörper muß zusätzlich noch den dielektrischen Eigenschaften des Wirtsgitters Rechnung getragen werden. Der nächste Abschnitt stellt hierzu einige Ansätze vor und geht auf die auftretenden Probleme ein.

2.4.2 Der Einfluß der Matrix

Zur genauen quantitativen Auswertung von Stark-Effekt-Experimenten an Gastmolekülen muß der Einfluß der umgebenden Matrix sehr sorgfältig modelliert werden, weil das extern angelegte elektrische Feld innerhalb eines dielektrischen Festkörpers verändert wird und weil sich aus dem induzierten Dipolmoment des untersuchten Chromophors Rückkopplungseffekte auf das Wirtsgitter ergeben können.

Im einfachsten Fall kann die Matrix als ein homogenes Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ angesehen werden. Ein Gastmolekül sitzt nun in erster Näherung in einem kugelförmigen Hohlraum dieses umgebenden Mediums. Durch die feldinduzierte Polarisation der Matrix treten an der Grenzfläche des Hohlraums zusätzliche Ladungen auf, die zu einem erhöhten Feld in seinem Inneren führen. Am Ort des Gastmoleküls bewirkt somit das externe Feld \mathbf{E}^0 ein lokales Feld \mathbf{E}_{loc} , für das gilt [151]:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot \mathbf{E}^0 \quad (2.49)$$

Dieser Ansatz, der als die isotrope Lorentz-Näherung bezeichnet wird, ist nur bei ungeordneten Matrizen gerechtfertigt. In Kristallen dagegen kann die vorhandene Fernordnung zu deutlichen Unterschieden der dielektrischen Eigenschaften in verschiedenen Raumrichtungen führen, was die Beschreibung mittels tensorieller Materialkonstanten nötig macht. Dies wird innerhalb der anisotropen Lorentz-Näherung dadurch berücksichtigt, das aus dem Suszeptibilitätstensor χ ein Feldtransformationstensor \mathbf{L} berechnet wird, der das externe Feld \mathbf{E}^0 auf das lokale Feld \mathbf{E}_{loc} abbildet [152]:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{E}^0 \quad \text{mit} \quad \mathbf{L} = \mathbf{1} + \frac{1}{3}\chi \quad (2.50)$$

Der Suszeptibilitätstensor kann beispielsweise durch die richtungsabhängige Messung des Brechungsindex bestimmt werden. Problematisch ist dabei aber, daß bei einer solchen makroskopischen Meßgröße über eventuell vorhandene nichtäquivalente Matrixmoleküle gemittelt wird. Für die auch in dieser Arbeit verwendete Matrix *p*-Terphenyl ist bereits gezeigt worden, daß die Auswertung von Stark-Effekt-Messungen an eingelagerten Tetracen- und Pentacen-Molekülen bei Anwendung der anisotropen Lorentz-Näherung zu physikalisch zweifelhaften Ergebnissen führt [153].

Ein verallgemeinerter Ansatz [154] beschreibt sowohl die Gast- wie auch die Wirtsmoleküle innerhalb einer Punktdipol-Näherung und leitet analytische Ausdrücke für die aus ihrer Wechselwirkung untereinander und mit dem externen Feld zu erwartende Energieänderung her. Zudem kann gezeigt werden, daß dieser Formalismus etliche früher aufgestellte Modelle [155–158] äquivalent enthält. Nach dieser Behandlung erhält man nun wiederum einen linearen und einen quadratischen Term für die feldinduzierte Frequenzverschiebung, die formal denjenigen aus (2.48) ähnlich sind. Allerdings treten

jetzt alle Felder, Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit tensoriellen Vorfaktoren auf, welche die mikroskopische Transformation des externen Feldes und die Rückkopplungseffekte zwischen den induzierten Dipolen berücksichtigen. Zur Bestimmung dieser Tensoren müssen Summationen über die Gitterdipole ausgeführt werden, was nach Fouriertransformation im reziproken Raum unter Anwendung der Ewald-Methode [159–161] und Ausnutzung der Kristallsymmetrie geschehen kann. Problematisch ist dabei allerdings, daß zur Bildung der Gittersummen die effektiven molekularen Polarisierbarkeiten der Wirtsmoleküle im Kristallgitter bekannt sein müssen, welche sich von denen der freien Moleküle unterscheiden.

Für Kristallstrukturen mit mehr als einem anisotropen Molekül in der Elementarzelle können diese Polarisierbarkeiten nicht eindeutig aus dem Suszeptibilitätstensor und den Strukturparametern allein errechnet werden [162]. Die genaue Bestimmung erfordert vielmehr die aufwendige Auswertung der Phononenspektren des Wirtskristalls [154], so daß der gerade umrissene Formalismus in der Praxis kaum angewendet wird. Eine alternative Methode stützt sich auf detaillierte molekularmechanische Simulationen der Wirtsstruktur und erreicht dann eine Beschreibung der internen elektrischen Felder auf atomarer Ebene [163], womit die Grenzen eines einfachen molekularen Punktdipol-Ansatzes überschritten werden. Auch hier ist der Aufwand beträchtlich, so daß bei experimentell ausgerichteten Arbeiten normalerweise auf einfachere Ansätze zur Interpretation der Daten zurückgegriffen wird.

Eine mögliche Näherung basiert darauf, die Transformation des externen elektrischen Feldes durch die dielektrische Matrix zu berücksichtigen, aber die Wechselwirkungen zwischen den induzierten Dipolen zu vernachlässigen. Somit kann der Formalismus des freien Moleküls auf das Problem übertragen werden, es muß nur beachtet werden, daß das Feld \mathbf{E} am Ort des untersuchten Chromophores aus dem externen Feld \mathbf{E}^0 richtig berechnet wird. Gleichung (2.48) gilt dann unter Verwendung des folgenden Zusammenhangs:

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\epsilon}^{-1} \cdot \mathbf{E}^0 \quad (2.51)$$

Der Tensor $\boldsymbol{\epsilon}^{-1}$ ist die inverse dielektrische Funktion des Wirtskristalls [154] und vermittelt die Transformation auf das lokale Feld. Bei der genauen Bestimmung von $\boldsymbol{\epsilon}^{-1}$ stößt man wiederum auf die bereits angesprochenen Probleme im Bezug auf die schwer zu bestimmenden effektiven molekularen Polarisierbarkeiten. Daher wird in der Praxis meist mit einem genäherten Feldtransformationstensor \mathbf{f} gearbeitet.

Für die Matrix *p*-Terphenyl ist im Falle der monoklinen Raumtemperaturmodifikation unter der Annahme der Gleichverteilung auf die beiden nichtäquivalenten Untergitter hierfür der folgende Ausdruck abgeleitet worden [153]:

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} 1.731 & 0.000 & 0.051 \\ 0.000 & 1.780 & 0.002 \\ 0.094 & 0.001 & 1.254 \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

Eine weitere Vereinfachung kann angewendet werden, wenn das externe Feld parallel zu einer der Hauptachsen des Wirtskristalls angelegt wird und die Anisotropie von

\mathbf{f} nicht zu groß ist. In diesem Fall kann die Transformation $\mathbf{E} = \mathbf{f} \cdot \mathbf{E}^0$ durch eine einfache Skalierung des Betrages von \mathbf{E}^0 mit einem Faktor f ersetzt werden, welcher sich aus den für die Feldrichtung relevanten Komponenten des Tensors \mathbf{f} ergibt. Die Frequenzverschiebung (2.48) geht dadurch ebenfalls in eine skalare Form über:

$$h\Delta\nu = -\Delta\mu(fE^0) - \frac{1}{2} \Delta\alpha(fE^0)^2 \quad (2.53)$$

Die molekularen Parameter $\Delta\mu$ und $\Delta\alpha$ geben jetzt Projektionen der entsprechenden Größen auf die Richtung des angelegten Feldes an. Somit können diese Werte erhalten werden, wenn für verschiedene externe Feldstärken das Fluoreszenzanregungsspektrum eines einzelnen Moleküls aufgenommen und die beobachtete Verschiebung der Übergangsfrequenz als Funktion des externen Feldes nach (2.53) ausgewertet wird. Diese Vorgehensweise wurde bereits erfolgreich bei den ersten Messungen des Stark-Effekts an einzelnen Molekülen in kristallinen [19,23], ungeordneten [20] und parakristallinen [21,23] Matrizen angewendet.

Bei inversionssymmetrischen Molekülen wie Pentacen oder Terrylen ist, wie oben bereits erwähnt, das Auftreten eines permanenten elektrischen Dipolmoments aus Symmetriegründen verboten. Daher kann eine auftretende lineare Stark-Verschiebung auf ein von dem permanenten elektrischen Feld der Wirtsmatrix am Ort des Gastes induziertes Dipolmoment zurückgeführt werden. Die Stärke dieses permanenten lokalen Feldes kann aus dem induzierten Dipolmoment berechnet werden, wenn aus dem quadratischen Stark-Beitrag die Polarisierbarkeit des Gastes bekannt ist [19]. Auf diese Art kann ein einzelnes Gastmolekül als empfindliche lokale Sonde für das interne Feld des Wirtes dienen. Für das in dieser Arbeit untersuchte Modellsystem Terrylen in *p*-Terphenyl ist die Anwendung dieses Konzeptes aber problematisch, weil zahlreiche spektroskopische Hinweise auf eine Verzerrung der Terrylenstruktur durch die Wirtsmatrix vorhanden sind; zudem scheint der Übergang in den angeregten Singulett-Zustand von weiteren konformellen Änderungen begleitet zu sein [164]. Daher wird in der vorliegenden Arbeit auf die Berechnung der lokalen Felder nach [19] verzichtet.

Trotz der zahlreichen gerade diskutierten Schwierigkeiten bei der quantitativen Interpretation von Stark-Effekt-Messungen wird im Ergebnisteil gezeigt werden, daß sich aus den Daten auch bei einer Auswertung nach dem vereinfachten Ansatz (2.53) wertvolle Informationen über die Wirt/Gast-Wechselwirkung und die Geometrie des untersuchten Chromophores und seiner unmittelbaren Umgebung ableiten lassen. Dies wird dann zu einer detaillierten Hypothese über den Mechanismus des hier untersuchten nichtphotochemischen Lochbrennens auf Einzelmolekülebene führen. Hierbei sind allerdings noch einige weitere Aspekte des Einflusses von externen Feldern auf Wirt/Gast-Systeme zu bedenken, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

2.4.3 Elektrostriktiver Druck und verwandte Effekte

Eine Deutung des Stark-Effekts nach (2.53) liefert die S_1 - S_0 Unterschiede in Dipolmoment und Polarisierbarkeit für das untersuchte Gastmolekül, genauer gesagt für ein

„Supermolekül“, welches unter Umständen aus dem Chromophor und einer umgebenden Hülle von Matrixmolekülen modelliert werden muß. Effekte, die von Unterschieden in den Polarisierbarkeiten höherer Ordnung ($\chi^{(2)}$ etc.) herrühren, sollten mindestens um den Faktor 10^{-3} schwächer sein und werden daher bei der Behandlung normalerweise vernachlässigt [23]. Dennoch können in den beobachteten Frequenzverschiebungen Beiträge auftreten, die in höherer Ordnung vom angelegten Feld abhängen oder dem Stark-Plot aus anderen Gründen eine mit (2.53) überhaupt nicht mehr auswertbare Form verleihen. Eine mögliche Ursache hierfür kann das Auftreten von feldinduzierten, mikroskopischen oder makroskopischen Änderungen des Wirtsgitters sein, was im folgenden näher ausgeführt wird.

Ein dielektrischer Festkörper erfährt in einem elektrischen Feld eine Erhöhung seiner Dichte, die von dem Bestreben nach Minimierung der freien Energie der induzierten Dipole herrührt. Dieses Phänomen wird als der elektrostriktive Effekt bezeichnet [165]. Aus dieser Dichteerhöhung resultiert der elektrostriktive Druck p_e , der vom Quadrat der externen Feldstärke E und von der dielektrischen Suszeptibilität χ des Mediums abhängt:

$$p_e = \frac{\chi}{2} \cdot E^2 \quad (2.54)$$

Durch die Druckerhöhung kann sich nun das von einer nicht-zentrosymmetrischen Umgebung induzierte Dipolmoment des Chromophors ändern, welches zum linearen Anteil der Stark-Verschiebung (2.53) beiträgt. Da die induzierten Dipolmomente linear von den Positionen der umgebenden Moleküle abhängen, sollte sich auch eine lineare Abhängigkeit des S_1 - S_0 -Dipolmomentsunterschiedes $\Delta\mu$ vom Druck p ergeben [23]:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + \mathbf{k} \cdot p \quad (2.55)$$

Der vektorielle Vorfaktor \mathbf{k} hängt dabei von der mikroskopischen Struktur der den Absorber umgebenden Matrix, von ihrer lokalen Kompressibilität und von den durch den Einbau in die Matrix verursachten Verzerrungen der Geometrie des Gastes ab. Insgesamt ergibt sich somit ein Beitrag zur feldinduzierten Frequenzverschiebung, der in dritter Ordnung von E abhängt. Dieser durch den elektrostriktiven Druck verursachte Anteil ist für gewöhnlich etwa um den Faktor 10 schwächer als der quadratische Stark-Effekt aufgrund der Polarisierbarkeitsdifferenz [38]. Die lokale Kompressibilität kann allerdings selbst in einer kristallinen Matrix starken Schwankungen unterliegen, was durch Messung der druckabhängigen Frequenzverschiebung einzelner Moleküle gezeigt werden kann [22, 25, 26]. Bei Stark-Effekt Messungen an Dibenzanthanthren (wie Terrylen ein aromatischer Kohlenwasserstoff) in Hexadecan wurde bei etwa einem Prozent der untersuchten Chromophore eine Feld/Frequenz-Kurve erhalten, die mit einem Polynom dritten Grades beschrieben werden mußte [23]. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß diese Moleküle sich in Bereichen mit anomal hoher lokaler Kompressibilität befinden, wodurch der kubische Effekt über den elektrostriktiven Druck zu nennenswerten Beiträgen führt.

Weitere Abweichungen vom einfachen Verhalten können von einer makroskopischen Deformation der Probe herrühren. Exemplarisch soll hier der Einfluß einer eventuellen

Verkrümmung der in dieser Arbeit untersuchten Kristallplättchen diskutiert werden. Die für die nachfolgenden geometrischen Überlegungen relevanten Größen sind in Abb. 2.11 dargestellt. Solange die Krümmung gering ist, das heißt wenn der Krümmungsradius r

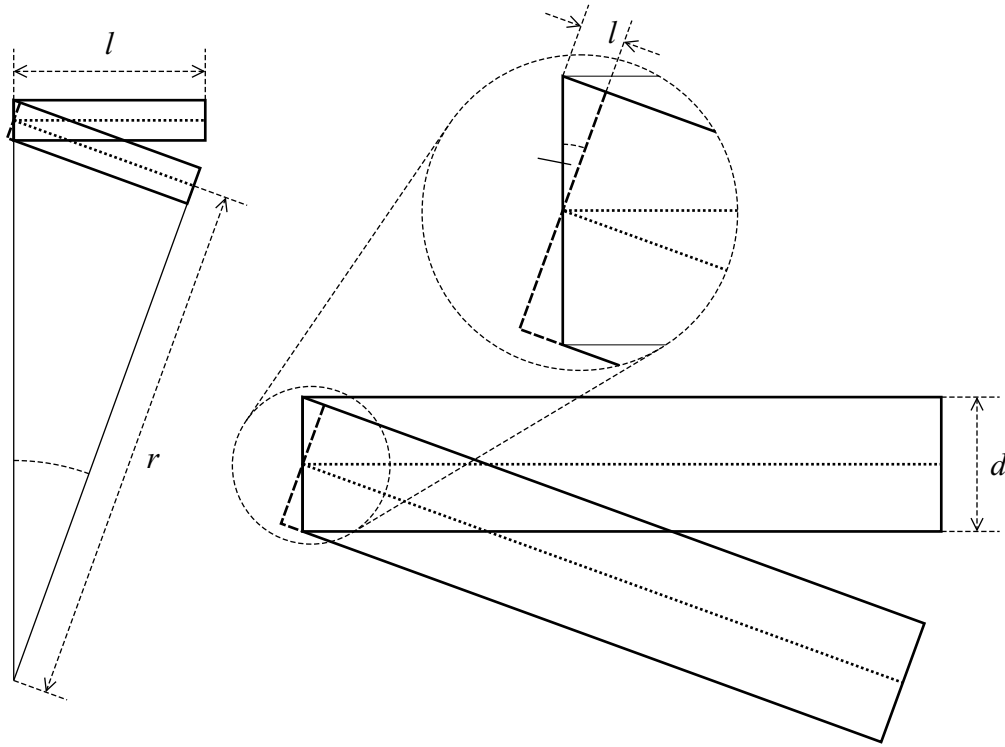


Abb. 2.11: Skizze zur Abschätzung der bei einer Verkrümmung eines Kristallplättchens auftretenden Volumenänderung (nach [166]).

groß ist im Vergleich zu den Abmessungen der Probe, können die resultierenden Deformationen in guter Näherung durch lineare Streckungen und Stauchungen beschrieben werden. Dabei bleibt die neutrale Schicht in der Mitte des Plättchens unverändert, wogegen auf Ober- und Unterseite die maximale Streckung beziehungsweise Stauchung um Δl auftritt. Geht man davon aus, daß die anderen beiden Raumrichtungen bei schwachen Krümmungen nicht beeinflußt werden, so kann man die maximale Volumenänderung über die Längenänderung abschätzen:

$$\frac{\Delta V}{V} = \pm \frac{\Delta l}{l} = \pm \frac{d \tan \alpha}{2l} = \pm \frac{d}{2r} \quad (2.56)$$

Aus dieser Volumenänderung kann mittels der isothermen Kompressibilität κ , die im folgenden zur Vereinfachung über den betrachteten Druckbereich als konstant angenommen wird, die Druckänderung Δp in der Matrix berechnet werden:

$$\Delta p = -\frac{\Delta V}{V\kappa} = \mp \frac{d}{2r\kappa} \quad (2.57)$$

Eine makroskopische Deformation der Probe durch das elektrische Feld kann dann auftreten, wenn Teile des Kristalls elektrostatisch oder durch Ladungsträgerinjektion aufgeladen wurden. In diesem Fall wirken zur elektrischen Feldstärke proportionale Kräfte, deren Angriffspunkte von der Ladungsverteilung innerhalb der Probe abhängen. Da andererseits die Deformation im Gültigkeitsbereich des Hookschen Gesetzes über den Elastizitätsmodul linear von der Kraft abhängt, kann man für diesen Fall einen $\Delta p \propto E$ Zusammenhang erwarten. Gemäß (2.55) wäre dann ein zusätzlicher quadratischer Beitrag zur feldinduzierten Frequenzverschiebung zu erwarten. Zudem tritt aber auch eine direkte Frequenzverschiebung $\Delta\nu_p$ durch die Druckveränderung auf, für die gilt [167]:

$$\Delta\nu_p = 2\kappa \Delta\bar{\nu}_s \Delta p \quad (2.58)$$

Hierbei ist $\Delta\bar{\nu}_s$ der Lösemittelshift, also die Verschiebung der Absorptionsfrequenz bei Einlagerung in die Matrix, verglichen mit der des freien Chromophors in der Gasphase. Die Druckverschiebung würde somit im Fall einer makroskopischen Deformation einen linearen Beitrag zur Frequenz/Feld-Kurve liefern und bei einem rein elektrostriktiven Einfluß nach (2.54) einen (schwächeren) quadratischen.

Die obigen Ausführungen sollen es ermöglichen, die im Ergebnisteil beschriebenen teilweise ungewöhnlichen Resultate von Stark-Effekt Messungen an einzelnen Terrylenmolekülen in *p*-Terphenyl zumindest qualitativ zu verstehen und zudem aus der Geometrie des experimentellen Aufbaus eine Abschätzung darüber zu erhalten, in welcher Größenordnung die Auswirkungen solcher „Störeffekte“ bei diesem System liegen können. Weitere Komplikationen, wie zum Beispiel feldinduzierte TLS-Übergänge, die zu einem diskontinuierlichen Verhalten in der Frequenz/Feld-Kurve führen können, werden dort ebenfalls kurz besprochen.

2.5 Das Modellsystem Terrylen in *p*-Terphenyl

In Abschnitt 2.3.4 wurden die Anforderungen an Probensysteme für die frequenzselektive Einzelmolekülspektroskopie erläutert. Diese Anforderungen werden in nahezu idealer Weise von Terrylenmolekülen, die in einen *p*-Terphenylkristall eingelagert sind, erfüllt. Hier soll nun zunächst die Matrix *p*-Terphenyl beschrieben werden, mit besonderem Augenmerk auf ihre Eigenschaften bei tiefen Temperaturen; danach wird der Chromophor Terrylen kurz vorgestellt. Die photophysikalischen Eigenschaften von Terrylen in *p*-Terphenyl, soweit sie zu Beginn der vorliegenden Arbeit bekannt waren, bilden den Abschluß dieses Unterkapitels. Aus diesen Eigenschaften ergibt sich die Themenstellung dieser Arbeit und damit die Wahl von Terrylen/*p*-Terphenyl als Modellsystem.

2.5.1 Die Eigenschaften von kristallinem *p*-Terphenyl

Die Struktur von *p*-Terphenyl, das aus drei *para*-verknüpften Phenylringen besteht (siehe Abb. 2.12), wird in der Gasphase von zwei gegenläufigen Tendenzen beeinflusst: Zur effizienten Delokalisierung der π -Elektronen wäre eine vollständig planare Konformation optimal, die sterische Hinderung zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen anderer-

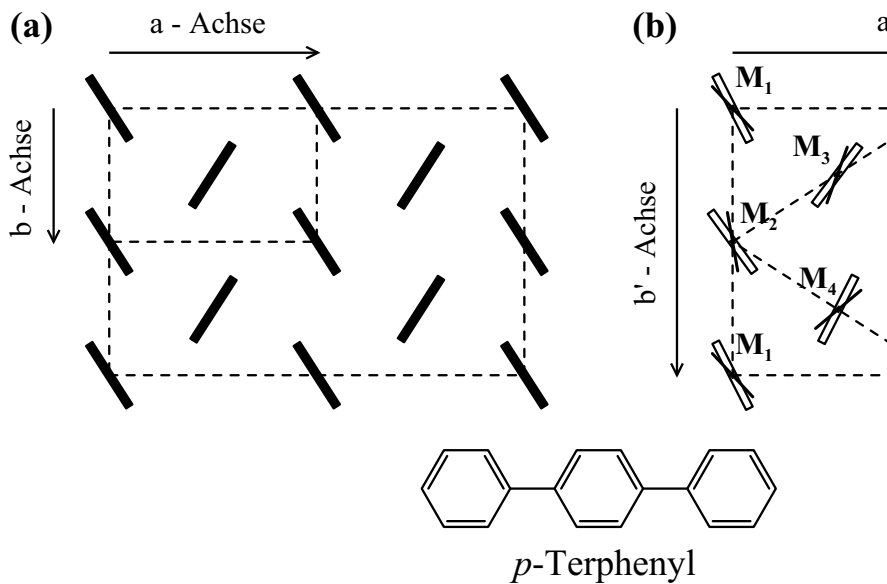


Abb. 2.12: (a) Die monokline Raumtemperaturmodifikation von kristallinem *p*-Terphenyl, dargestellt in Projektion auf die kristallographische (a,b)-Ebene. Die Elementarzelle enthält zwei nicht-äquivalente, pseudo-planare Moleküle, die beide mit ihrer langen Achse nahezu parallel zur c-Achse liegen. Die Abbildung zeigt einen größeren Ausschnitt von 2×2 Elementarzellen, um den Vergleich mit der Tieftemperaturmodifikation zu erleichtern. (nach [168]) (b) Die entsprechende Tieftemperaturmodifikation ($T < 193$ K). Die Elementarzelle enthält jetzt vier nicht-äquivalente *p*-Terphenylmoleküle, die hier mit M_1 bis M_4 bezeichnet sind. Die Abbildung zeigt eine größere, pseudo-monokline Elementarzelle, die wahre trikline Elementarzelle ist durch die gestrichelte Raute angedeutet. Die nicht ausgefüllten Rechtecke geben die Orientierung der beiden äußeren Phenylringe jedes Moleküls an, die kurzen Striche entsprechend die des mittleren Ringes. Es existieren zwei mögliche Strukturen, die separate Domänen im Kristall bilden; die zweite Struktur kann aus der hier dargestellten durch Spiegelung an der (a,c)-Ebene erhalten werden. (nach [169])

seits bevorzugt eine Verdrillung der Phenylringe gegeneinander [170, 171]. Die zusätzlichen Packungskräfte im Kristallgitter schränken die Bewegungsfreiheit des mittleren Ringes ein, die verbleibende Librationsbewegung findet dann in einem symmetrischen Doppelmuldenpotential statt, dessen Minima bei einer Verdrehung von $\pm 13.3^\circ$ aus der Molekülebene liegen [172]. Bei Raumtemperatur geschieht diese Librationsbewegung so schnell, daß die *p*-Terphenylmoleküle in Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten pseudo-planar erscheinen [168]. Die resultierende Kristallstruktur ist monoklin ($P2_1/a$) mit zwei nicht-äquivalenten Molekülen pro Elementarzelle ($a = 8.1 \text{ \AA}$, $b = 5.6 \text{ \AA}$, $c = 13.6 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ$) [168]. Entlang der c-Achse ist der Kristall aus schwach gebundenen Schichten aufgebaut. Innerhalb jeder dieser Schichten sind die *p*-Terphenylmoleküle in alternierenden Reihen $\pm 32.7^\circ$ gegen die kristallographische b-Achse verkippt. Abbildung 2.12 (a) zeigt diese Struktur in einer Projektion auf die (a,b)-Fläche des Kristalls.

Bei $T = 193$ K findet ein Übergang von der (dynamisch) ungeordneten Hochtempera-

tur- zur geordneten Tieftemperaturmodifikation statt. Das Doppelmuldenpotential für die Librationsbewegungen der mittleren Phenylringe wird unsymmetrisch, was zur Ausbildung von kleinen Clustern mit antiferromagnetischer relativer Orientierung der mittleren Ringe führt. Bei langsamer Abkühlung unter die Phasenumwandlungstemperatur können diese Cluster zu makroskopischen Domänen heranwachsen. Die beiden möglichen Domänen sind über eine Gleitspiegelebene miteinander verknüpft und gleich wahrscheinlich [169], eine dieser Strukturen ist in Abb. 2.12 (b) dargestellt. Die Tieftemperaturmodifikation bildet einen triklinen Kristall ($P\bar{1}$), dessen Elementarzelle vier nichtäquivalente Moleküle M_1 – M_4 enthält. Diese vier Moleküle unterscheiden sich sowohl durch den Winkel, den die Ebene der koplanaren äußeren Ringe zur *b*-Achse des Kristalls einnimmt, wie auch durch den Diederwinkel zwischen dem mittleren Ring und den beiden äußeren. Die langen Achsen aller Moleküle bleiben zueinander parallel und schließen mit der *c*-Achse einen Winkel von 15° ein [169]. In der Literatur wird die Struktur wegen der besseren Vergleichbarkeit mit der Hochtemperaturmodifikation oftmals durch eine pseudo-monokline Elementarzelle beschrieben, welche acht Moleküle enthält ($a' = 16.01 \text{ \AA}$, $b' = 11.09 \text{ \AA}$, $c' = 13.53 \text{ \AA}$, $\beta' = 92.0^\circ$) [169].

Vor kurzem ist von P. Bordat und R. Brown ein mikroskopisches Modell von *p*-Terphenyl entwickelt worden, welches die Durchführung von detaillierten molekulardynamischen Simulationen erlaubt [173]. Die Rechnungen liefern gute Übereinstimmung mit den gemessenen strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Kristalle, insbesondere wird ein Unordnungs–Ordnungs–Phasenübergang bei etwa 190 K vorhergesagt und die Ring–Flip–Bewegungen, wie auch ihre kritische Verlangsamung in der Nähe der Phasenübergangstemperatur, werden richtig beschrieben. Ein derartig ausgereiftes Modell der Matrix ist natürlich eine wichtige Voraussetzung für alle mechanistischen Überlegungen zum Lochbrennen einzelner Terrylenmoleküle in *p*-Terphenyl.

2.5.2 Der Chromophor Terrylen

Terrylen ($C_{30}H_{16}$) ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff, der aus drei *peri*-kondensierten Naphthalineinheiten aufgebaut ist und damit das nächsthöhere Homologe des Perylens darstellt, siehe Abb. 2.13. Terrylen ist seit 1956 bekannt [174], wurde aber spektrosko-

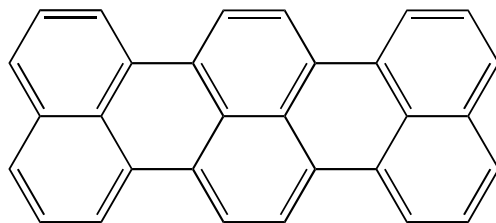


Abb. 2.13: Die Strukturformel des Chromophors Terrylen.

pisch kaum untersucht, bevor Orrit et al. im Jahre 1992 sein Potential für die Einzelmolekülspektroskopie demonstrieren konnten [20]. Die Vorteile von Terrylen liegen

in seinem großen Extinktionskoeffizienten ($\approx 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), seiner hohen Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_f = 0.7$ [30, 175] und in der Tatsache, daß sein S_0 – S_1 –Übergang in einem Spektralbereich liegt, der mit dem robusten Laserfarbstoff Rhodamin 6G gut zugänglich ist ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ in Benzol bei Raumtemperatur [174]). Die von Terrylen bekannten spektroskopischen Daten stützen sich überwiegend auf Untersuchungen in kondensierter Phase bei tiefen Temperaturen, die meist mit Einzelmolekültechniken durchgeführt wurden [30, 176–182]. Aus druckabhängigen Messungen von Terrylen in p -Terphenyl konnte aber zumindest nach (2.58) das Maximum der Absorption in der Gasphase zu etwa 509 nm abgeschätzt werden [25].

2.5.3 Die Eigenschaften von Terrylen in p -Terphenyl

Terrylen in p -Terphenyl als Probensystem für die Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie wurde erstmals von S. Kummer et al. untersucht [107]. Trotz des beträchtlichen Größenunterschieds zwischen Terrylen und p -Terphenyl (siehe Abb. 2.12 und 2.13) ist es möglich, durch Sublimation einer Mischung beider Komponenten terrylendotierte p -Terphenyl-Einkristalle herzustellen, wie in Kapitel 3.4 ausführlicher beschrieben ist. Dabei zeigt Terrylen in p -Terphenyl bei tiefen Temperaturen vier rein elektronische Absorptionsbanden wie in Abb. 2.14 am Beispiel des Fluoreszenzanregungsspektrums einer hochkonzentrierten polykristallinen Probe zu sehen ist. Diese vier spektralen Sites

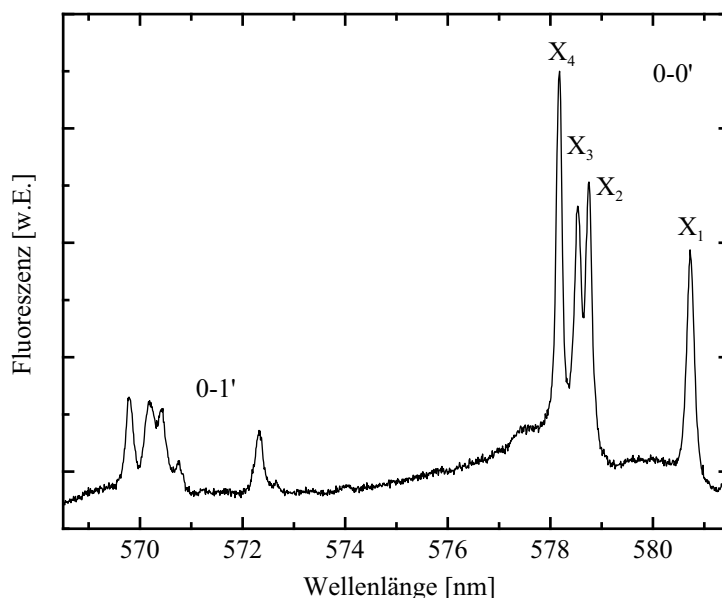


Abb. 2.14: Das Fluoreszenzanregungsspektrum einer hochkonzentrierten, polykristallinen Terrylen/ p -Terphenyl-Probe bei $T = 1.4 \text{ K}$. Die vier rein elektronischen Übergänge ($0 - 0'$) entsprechen Wellenlängen von 580.4 nm (X_1), 578.5 nm (X_2), 578.3 nm (X_3) und 577.9 nm (X_4). Bei kurzen Wellenlängen erkennt man zusätzlich die vibronischen Banden ($0-1'$), deren Energie jeweils circa 250 cm^{-1} höher ist als die des rein elektronischen Übergangs der entsprechenden Site. (aus [183])

werden mit X_1 bis X_4 bezeichnet und vier verschiedenen Einbaulagen im Kristall zugeordnet [107]. Moleküle aus den Sites X_2 und X_4 zeigen extrem hohe Fluoreszenzzählraten und eine so gute Photostabilität, daß eine Reihe von neuartigen Experimenten mit einzelnen Molekülen durchgeführt werden konnte. Hierzu zählen die direkte Beobachtung von Singulett–Triplet–Quantensprüngen [33, 184, 185] und die Messung des ac–Stark–Effektes an einzelnen Molekülen [34]. Auch der Einfluß von externen Feldern [22, 25, 26] und quantenoptische Effekte in der Nähe einer Microcavity [186] konnten untersucht werden.

Moleküle aus den Sites X_1 und X_3 andererseits zeigen bei längerer resonanter Anregung lichtinduzierte spektrale Sprünge, also Änderungen ihrer Absorptionsfrequenz [183]. Das Photoprodukt der Site X_3 ist dabei auch bei 1.4 K nicht stabil und wandelt sich innerhalb einiger zehn Sekunden wieder in den Originalzustand um, was an einer Rückkehr der molekularen Absorptionslinie an die ursprüngliche spektrale Position zu erkennen ist. Im Rahmen von eigenen Vorarbeiten [187], die gemeinsam mit S. Kummer durchgeführt wurden [183], konnte für Moleküle aus der Site X_1 gezeigt werden, daß diese einen bei 1.4 K stabilen Photoproduktzustand bilden. Weiterhin konnte die Absorptionsfrequenz des primären Photoproduktes identifiziert werden und es stellte sich heraus, daß der Prozeß reversibel ist, also durch die Anregung des Photoproduktes umgekehrt werden kann. Somit erschienen Terrylenmoleküle aus der X_1 –Site von *p*-Terphenyl als ideale Kandidaten für detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus von lichtinduzierten Frequenzsprüngen einzelner Moleküle in der vorliegenden Arbeit. Hierzu sollte die Kinetik dieses nichtphotochemischen Lochbrennprozesses genauer untersucht werden und eventuell vorhandene sekundäre Photoprodukte waren zu identifizieren. Durch die Anwendung von verschiedenen komplementären spektroskopischen Techniken sollten so dann genug Indizien gesammelt werden, um die Formulierung einer Hypothese über den zugrundeliegenden Mechanismus zu ermöglichen.

3 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

Ein Großteil der im nächsten Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse wurde an einer Apparatur zur frequenzselektiven Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie erhalten, die von J. Tittel [188] und S. Kummer [183] gemeinsam aufgebaut wurde. Diese Apparatur stand zu Beginn der vorliegenden Arbeit voll funktionstüchtig zur Verfügung und wurde später um die zur Durchführung der Stark-Effekt-Messungen benötigten Komponenten ergänzt. Nach dem Umzug nach Mainz wurde dann ein tieftemperaturtaugliches laserscannendes Konfokalmikroskop neu aufgebaut, das zusätzlich zur frequenzselektiven Arbeitsweise auch die rein räumliche Isolierung einzelner Fluorophore durch die mikroskopische Abbildung einer entsprechend verdünnten Probe ermöglichen sollte. Dadurch sollte der zugängliche Temperaturbereich drastisch erweitert und die Anzahl der zugänglichen Probensysteme erhöht werden. Im vorliegenden Kapitel wird diese neue Apparatur detailliert beschrieben, ebenso wird auf die Präparation der verwendeten Proben eingegangen. Zunächst folgt allerdings ein kurzer Abriß der Funktionsweise der alten Apparatur, um die wichtigsten Unterschiede zu erläutern und einige der Gründe für den Wechsel zur konfokalen Mikroskopie plausibel zu machen. Weitere Einzelheiten können bei Bedarf den oben erwähnten Arbeiten von J. Tittel und S. Kummer entnommen werden.

In der rein frequenzselektiven Apparatur wurde das Anregungslicht mit einer Linse ($f=10\text{ mm}$) auf die Probe fokussiert und die emittierte Fluoreszenz zusammen mit gestreutem Laserlicht von einem Parabolspiegel gesammelt und als annähernd kollimierter Strahl weitergeleitet. Dieser Aufbau befand sich im Inneren eines optischen Kryostaten, mit dem die Probe bis auf 1.4 K abgekühlt werden konnte. Nach weitgehender spektraler Abtrennung des Laserlichts wurde die verbleibende Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge mittels eines gekühlten Photomultipliers erfaßt und mit einer *single photon counting* Elektronik weiterverarbeitet. Zudem bestand die Möglichkeit, die Fluoreszenz in einem Spektrograph zu dispergieren und auf einer CCD-Kamera wellenlängenselektiv aufzuzeichnen [132]. Der ausgeleuchtete Bereich innerhalb der Probe betrug bei dieser Optik etwa $(5\ \mu\text{m})^2 \times$ Probendicke und konnte in einer Raumrichtung circa $\pm 50\ \mu\text{m}$ lateral über die Probe bewegt werden. Dieser Aufbau bediente sich somit hauptsächlich der spektralen Selektion der sich in dem relativ ausgedehnten Anregungsvolumen befindenden Chromophore mittels einer schmalbandigen Anregungsquelle. Der Hauptvorteil bei dieser Vorgehensweise liegt in der Möglichkeit, einen Parabolspiegel mit hoher Einsammeleffizienz (fast 50 %) zu verwenden, wofür aber auf räumliche Auflösung

weitestgehend verzichtet werden muß. Das Einsatzgebiet bleibt daher auf tiefe Temperaturen beschränkt, und auf Probensysteme, die Linienverschmälerung zeigen.

Damit ist der Überblick über die zu Beginn der vorliegenden Arbeit verwendete Apparatur beendet. Etliche Bestandteile wie zum Beispiel das Lasersystem, die stabilisierenden Elemente im Anregungsstrahlengang und der optische Kryostat sind nahezu identisch zu den im folgenden detailliert beschriebenen entsprechenden Komponenten des neuen Aufbaus, so daß die obige knappe Beschreibung an dieser Stelle genügen soll.

3.1 Das Lasersystem

Als Anregungslichtquelle wurde ein schmalbandig emittierendes Lasersystem gewählt, um eine hohe Frequenzauflösung und damit die Möglichkeit zur spektralen Selektion einzelner Absorber zu erhalten. Hierzu diente ein von einem Argonionenlaser gepumpter Autoscan-Farbstofflaser, der im Einmodenbetrieb die eigene Emissionswellenlänge sehr genau bestimmen und zudem computergesteuert eine beliebige Frequenz innerhalb der Emissionsbande des verwendeten Laserfarbstoffs anfahren kann. Eine zusätzliche externe Stabilisierung ermöglicht die Kontrolle und die Korrektur der noch verbleibenden langsamen Laserdrift. Das gesamte Lasersystem ist auf einem schwingungs isolierten Tisch innerhalb einer „Flowbox“ aufgebaut, welche einen ständigen laminaren Strom von hochreiner Luft zum Schutz der empfindlichen Laseroptiken garantiert.

3.1.1 Der Argonionenlaser

Als Pumplaser wurde ein Innova 400–15 Argonionenlaser der Firma Coherent verwendet. Der Laser ist mit einer Automatik zur ständigen Nachregelung der Laserspiegel auf die optimale Stellung (*power track*) ausgestattet, die einen stabilen Betrieb ohne lange Aufwärmphasen ermöglicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit einer Leistung von 6 W auf der 514.5 nm Emissionslinie des Systems gearbeitet, wobei die Leistung durch eine interne Regelung konstant gehalten wurde (*light regulation mode*). Trotz des inhärenten schlechten Wirkungsgrads und der damit verbundenen erhöhten Anforderungen an Stromversorgung und Kühlung wurde ein Argonionenlaser gewählt, um sich die Möglichkeit der Verwendung von wesentlich kurzwelliger emittierenden Laserfarbstoffen, die mit den UV-Linien des Argonionenlasers gepumpt werden müssen, für die Zukunft offen zu halten.

3.1.2 Der Autoscan-Farbstofflaser

Der Autoscan-Farbstofflaser 899–29 der Firma Coherent stellt das ideale Lasersystem zur Untersuchung von lichtinduzierten Frequenzsprüngen einzelner Moleküle dar, weil er eine schnelle und genaue automatische Änderung der Emissionsfrequenz bei sofortiger Wiederherstellung der schmalbandigen Emission des aktiv stabilisierten Einmodenbetriebs ermöglicht. Der Strahlengang innerhalb des Ringresonators ist in Abb. 3.1 dargestellt. Als laseraktives Medium dient eine Lösung des Farbstoffes Rhodamin 6G

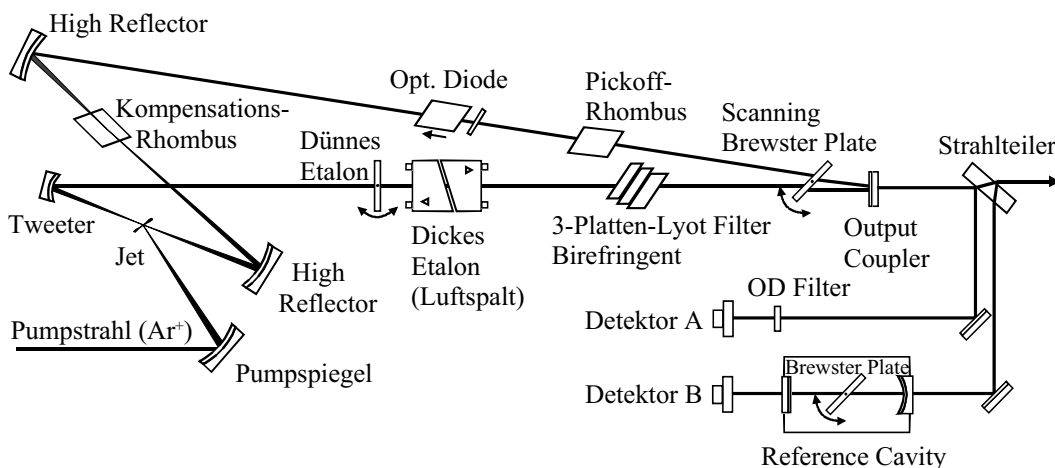


Abb. 3.1: Der Ringresonator des Autoscan-Farbstofflasers mit allen optischen Elementen und dem externen Referenz-Resonator. (Zeichnung freundlicherweise zur Verfügung gestellt von H.-W. Augustin [189])

in Diethylenglykol, die zur Vermeidung von nennenswerter Populierung des Triplet-Zustandes durch Umpumpen ständig erneuert wird. Hierzu wird ein dünner Strahl der Lösung durch eine Präzisionsdüse senkrecht zum Strahlengang durch den Resonator gespritzt und anschließend durch einen Auffangschlauch wieder zur Pumpe zurückgeleitet. Die Emission von Rhodamin 6G umfaßt in etwa den Bereich 560–630 nm, durch den Einsatz von anderen Farbstoffen kann praktisch der gesamte sichtbare Spektralbereich intervallweise abgedeckt werden.

Um die benötigte schmalbandige Emission zu erreichen, muß gewährleistet werden, daß von allen möglichen Resonatormoden (Abstand 0.18 GHz) nur eine einzige die Laserschwelle überschreiten kann. Durch den ringförmigen Resonator wird erreicht, daß eine umlaufende Resonatormode die durch das Fokussieren des Pump lasers im Farbstoffstrahl erzeugte Besetzungsinversion vollständig ausnutzen kann. Auf diese Art wird vermieden, daß in räumlichen „Löchern“ die Besetzungsinversion erhalten bleibt, was das Anschwingen weiterer Moden ermöglichen würde. Die dabei unerwünschte Umlaufrichtung wird mittels einer optischen Diode unterdrückt. In diesem Element wird durch das Zusammenwirken der Polarisationsdrehung eines Quarz-Plättchens (abhängig von der Umlaufrichtung) und eines Faraday-Rotators (abhängig von der Richtung eines festen Magnetfeldes) erreicht, daß die unerwünschte Umlaufrichtung eine doppelte Drehung ihrer Polarisation erfährt, während sich die beiden Effekte für die Gegenrichtung gerade kompensieren. Da alle optischen Elemente im Brewsterwinkel zum Strahlengang stehen, bewirkt jede Drehung der Polarisation aus der Senkrechten heraus sofort erhöhte Reflexionsverluste an allen diesen Elementen. Wegen des homogenen Verstärkungsprofils der Farbstofflösung reicht ein Verlust von wenigen Prozent, wie ihn die unerwünschte Umlaufrichtung wegen der Polarisationsdrehung erfährt, schon aus, um das Überschreiten der Laserschwelle zu verhindern.

Um nun aus den etwa 5000 Resonatormoden innerhalb des Verstärkungsprofils eines typischen Laserfarbstoffs genau eine auszuwählen, muß die Resonatorgüte wellenlängenabhängig verändert werden. Hierzu wird eine Kombination aus drei spektralen Filtern mit sukzessiv engerem Bandpassbereich (*filter stack*) verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß immer nur genau eine Mode bei allen drei Filtern innerhalb eines Transmissionsmaximums liegen kann.

Die grobe Vorselektion geschieht durch einen Drei-Platten-Lyotfilter (*birefringent filter*), der einen freien Spektralbereich von 83 THz und einen Bandpassbereich von 1.7 THz hat. Durch die Kombination von drei doppelbrechenden Kristallplatten unterschiedlicher Dicke wird erreicht, daß nur Licht aus einem bestimmten Wellenlängenbereich den Filter ohne merkbare Änderung des Polarisationszustandes passieren kann, so daß seine Reflexionsverluste im Resonator gering bleiben. Durch Drehung des Lyotfilters um eine zur Eintrittsfläche senkrechte Achse kann der Winkel, den der Laserstrahl mit der optischen Achse der doppelbrechenden Kristalle einschließt, verändert werden. Da sich hierbei der Brechungsindexunterschied zwischen dem ordentlichen und dem außerordentlichen Strahl ändert, wird so die Einstellung des Transmissionsmaximums auf eine gewünschte Wellenlänge möglich. Die Emissionsbandbreite des Farbstofflasers wird durch den Lyotfilter allein auf etwa 2 GHz eingeschränkt.

Die beiden anderen Filter sind zwei Etalons, ein „dünnere“ Etalon, das aus einem Glasplättchen besteht (FSR: 225 GHz, BP: 130 GHz) und ein „dickes“ Luftspalt-Etalon (FSR: 10 GHz, BP: 5 GHz), deren frequenzselektive Transmission durch die Bedingung für destruktive Mehrfachinterferenz der an den Grenzflächen reflektierten Teilstrahlen gegeben ist. Die Durchstimmung erfolgt hier durch Drehung des Glasplättchens beziehungsweise durch Änderung des Luftspalts mittels eines Röhrenpiezos.

Nach dem Einsetzen der beiden Etalons läuft der Laser im Einmodenbetrieb. Durch Druckschwankungen im Farbstoffstrahl und Störungen der Resonatorlänge (Vibrationen, Luftdruck- und Temperaturänderungen) bedingt, beträgt die verbleibende Emissionsbandbreite etwa 20 MHz, da es noch zu Modensprüngen innerhalb der Transmissionskurve des dicken Etalons kommen kann. Um die minimale Emissionsbandbreite von circa 500 kHz zu erreichen, müssen diese Störungen durch die mitgelieferte Regelelektronik des Lasers kompensiert werden. Hierzu wird ein Bruchteil des ausgekoppelten Laserstrahls in einen thermostatisierten Referenz-Resonator (*reference cavity*) geleitet und die Intensität des transmittierten Lichts gemessen, wobei über einen Normierungskanal reine Intensitätsschwankungen eliminiert werden. Eine Frequenzänderung führt nun zu einer veränderten Transmission durch den Referenz-Resonator, die von der Regelelektronik detektiert und durch Änderungen im Laser-Resonator korrigiert werden kann. Hierzu kann der Regelkreis die Stellung eines Glasplättchens anpassen, wodurch sich die effektive Resonatorlänge ändert (*scanning brewster plate*, für niederfrequente Störungen unterhalb 10 Hz), und einen piezomontierten Spiegel nachfahren (*tweeter*, für hochfrequente Störungen bis 10 kHz). Ein zweiter Regelkreis sorgt simultan dafür, daß das Transmissionsmaximum des dicken Etalons immer genau bei der selektierten Resonatormode bleibt. Hierzu wird eine schwache Oszillation des Etalonpiezos erzeugt, aus der ein phasenselektiv detektiertes Fehlersignal zur Nachführung der Piezospannung gewonnen werden kann (*“dither and track”*-Methode). Sind beide Regelkreise aktiv, so

spricht man auch vom „aktiv stabilisierten“ Einmodenbetrieb des Farbstofflasers.

Um die Frequenz des aktiv stabilisierten Farbstofflasers verstimmen zu können, muß nur der Referenz-Resonator in einer definierten Art und Weise verändert und der Laser-Resonator von den Regelkreisen automatisch nachgeführt werden. Hierzu befindet sich im Referenz-Resonator ein Glasplättchen, das ebenso wie das analoge Stellelement im Laser-Resonator verkippt werden kann. Eine an den Wellenlängenbereich des verwendeten Farbstoffs angepaßte Spannungsrampe bewirkt ein kontinuierliches Verstimmen der Transmissionsmaxima der Referenz um maximal 30 GHz, was zu einem ebensolchen Frequenzversatz der Laseremission führt. Innerhalb des 30 GHz Fensters können beliebige kleinere Frequenzscans durchgeführt werden. Zum Verlassen dieses Bereichs andererseits müssen die Regelkreise kurzzeitig deaktiviert und Lyotfilter sowie dünnes Etalon von Hand auf die neue Wellenlänge eingestellt werden, bevor wieder in den aktiv stabilisierten Betrieb übergegangen werden kann.

Der Autoscan-Laser bietet die vollständige Automatisierung der zum Schluß angesprochenen Prozedur. Hierzu wird über ein Computerprogramm und eine spezielle Schnittstelle direkt auf die Regelelektronik des Lasers zugegriffen, außerdem befinden sich im Laserkopf zwei zusätzliche Sensoren und ein Steppermotor zur Verstellung des Lyotfilters. So ist es möglich, die Transmissionsmaxima aller drei spektralen Filter auf eine Frequenz zu optimieren, die sich (wegen der 10 GHz-Schritte des dicken Etalons) um maximal 5 GHz von der Zielfrequenz unterscheidet. Durch Korrektur der Stellung des Glasplättchens im Resonator wird dann die verbleibende Differenz ausgeglichen.

Zur genauen Messung der Wellenlänge verfügt der Autoscan über ein fest am Laserkopf montiertes Wavelength-Meter (nicht in Abb. 3.1 eingezeichnet), das aus zwei Unter-einheiten aufgebaut ist. Zur groben Wellenlängenbestimmung dienen zwei optisch aktive Kristalle (*optical activity monochromator*, OAM) von leicht unterschiedlicher Länge, die thermostatisiert sind und über die Wellenlängenabhängigkeit der spezifischen Polarisationsdrehung arbeiten. Der Drehwinkel des transmittierten Lichts wird dabei mit Hilfe eines rotierenden Folienpolarisators bestimmt. Zur Erhöhung der Genauigkeit ist die Länge der OAMs so gewählt, daß die Drehung der Polarisation in jedem Fall mehrere vollständige Umläufe (360°) umfaßt. Aus dem Differenzwinkel der beiden OAMs kann dabei vorab die zur genauen Auswertung benötigte Anzahl der 360° -Umläufe errechnet werden. Mittels der OAMs kann so die Laserfrequenz auf etwa ± 60 GHz genau bestimmt werden. Die notwendige Eichung erfolgt vor Auslieferung des Lasers in den USA, kann aber, zum Beispiel beim Übergang auf einen anderen Laserfarbstoff, jederzeit vom Anwender wiederholt werden, sofern ein auf $\pm 1\text{cm}^{-1}$ genauer externer Frequenzstandard zur Verfügung steht.

Die genaue Bestimmung der Wellenlänge erfolgt mittels zweier ebenfalls thermostatisierter Präzisionsetalons (*vernier etalon*, VET). Diese beiden Etalons unterscheiden sich um knapp 5% in ihrem freien Spektralbereich (typische Werte: 6.5 GHz und 6.8 GHz), was zu einem sich kontinuierlich mit der Wellenlänge ändernden Versatz zwischen ihren Transmissionsmaxima führt (engl. *vernier* = Nonius). Zeichnet man bei einem Frequenzscan des Farbstofflasers die Transmissionskurven beider VETs simultan auf, so erhält man ein Muster, welches sich etwa alle 150 GHz wiederholt, also die Fehlergrenzen der OAM-Messung gerade umfaßt. In der Praxis genügt ein VET-Scan von etwa

15 GHz, um aus dem Abstand der Transmissionsmaxima die Wellenlänge genau zu bestimmen, wenn der ungefähre Wert aus der OAM-Messung zugrundegelegt wird. Die Firma Coherent garantiert hierfür eine absolute Genauigkeit von ± 200 MHz und eine relative Genauigkeit (Reproduzierbarkeit) von ± 50 MHz. Die VETs werden für jedes Autoscan-System individuell geeicht, wegen der höheren erforderlichen Genauigkeit gibt es für diese Kalibrierung (anders als bei den OAMs) keine Standardprozedur zur Wiederholung durch den Anwender. Alle erforderlichen Eichkonstanten sind in einem für jeden Laser angefertigten Eichprotokoll verzeichnet und werden ab Werk in der Software voreingestellt.

Die mitgelieferte Autoscan-Software enthält Routinen zur Laseransteuerung und Datenerfassung, wie auch Unterprogramme zur Fehlersuche und zur Unterstützung der regelmäßig erforderlichen Nachjustagen am Wavemeter und der bei einem Farbstoffwechsel zusätzlich notwendigen Nachkalibrierung der OAMs. Eine vom Anwender eingegebene Wellenlänge wird angefahren, indem zunächst die aktuelle Wellenlänge bestimmt und daraus die erforderlichen Veränderungen am Lyotfilter sowie am dünnen und am dicken Etalon berechnet werden. Während der anschließenden sukzessiven Verstellung dieser Elemente wird immer wieder eine Wellenlängenbestimmung durchgeführt, um die vorab berechneten Werte gegebenenfalls korrigieren zu können. Nach erfolgter Einstellung der drei spektralen Filter wird schließlich durch die Feinjustage der *scanning brewster plate* im Resonator die Zielwellenlänge genau erreicht. Von jeder aktuellen Wellenlänge aus kann das Programm Frequenzscans durchführen, die bis zu etwa 1000 GHz umfassen können. Dazu werden jeweils aufeinanderfolgende 10.2 GHz Scans mit leichtem spektralem Überlapp ausgeführt, wobei zwischen diesen Segmenten stets die Wellenlänge genau nachkorrigiert wird. Während der einzelnen Scans können bis zu drei Eingabekanäle (12-Bit A/D-Wandler) simultan ausgewertet werden. Das Programm setzt dann die Daten mittels der VET-Kurven zu einem nahtlosen und mit einer Frequenzachse versehenen Block zusammen, der in einem programmspezifischen binären Format oder als universell lesbare ASCII-Tabelle abgespeichert werden kann. Das Programm erfordert einen eigenen Rechner, da es nur im „echten“ MSDOS-Modus lauffähig ist und einige zeitkritische Routinen enthält, welche auf Hardware-Interrupts zurückgreifen. Die Einbindung dieses Rechners in ein übergeordnetes Meßprogramm ist mittels einer RS-232-Schnittstelle und einer (leider sehr rudimentären) Kommandosprache möglich, wurde aber in der hier vorgestellten Apparatur anders realisiert (siehe Unterkapitel 3.2.5).

3.1.3 Die externe Laserstabilisierung

Der Referenz-Resonator des Farbstofflasers und die frequenzselektiven Elemente des Wavelength-Meters sind zwar thermostatisiert, werden aber nicht auf genauere externe Standards nachgeregelt. Gemäß den Angaben des Herstellers ist daher eine Frequenzdrift des aktiv stabilisierten Systems von bis zu 100 MHz pro Stunde möglich. Auch durch eine regelmäßige Kontrolle mit der Autoscan-Software kann, wie im vorherigen Unterkapitel ausgeführt, keine bessere Genauigkeit als ± 50 MHz erreicht werden. Diese Leistungsmerkmale sind für genaue Messungen an einzelnen Molekülen nicht ausreichend, da deren Linienbreiten oft weniger als 50 MHz betragen und manche Experimente sich

über einen Zeitraum von mehreren Stunden erstrecken können. Daher ist eine zusätzliche Stabilisierung des Lasersystems auf einen stabileren externen Standard wünschenswert, damit ein Molekül über längere Zeit ständig in Resonanz gehalten oder ein bestimmter Frequenzbereich mehrfach reproduzierbar überstrichen werden kann. Zu diesem Zweck ist von S. Mais in München eine externe Stabilisierung konzipiert und aufgebaut worden, die dann nach Mainz mitgebracht und im Rahmen der vorliegenden Arbeit in vereinfachter Form und mit leicht veränderter Regelelektronik genutzt wurde. Eine detaillierte Beschreibung des optischen Aufbaus und der Regelelektronik ist in der Doktorarbeit von S. Mais [190] zu finden, hier soll nur kurz erläutert werden, wie diese Stabilisierung zum „passiven“ Mitprotokollieren der Laserdrift verwendet wurde. (Eine vereinfachte Skizze des Strahlengangs ist in Abb. 3.3 enthalten.)

Der zur Stabilisierung benötigte externe Standard wird von einem frequenzstabilisierten Helium–Neon–Laser zur Verfügung gestellt, bei dem eine kontinuierliche Messung des Intensitätsverhältnisses zweier Resonatormoden stattfindet, welche sich in ihrer Frequenz und ihrer Polarisation unterscheiden (*Melles Griot*, 05STO901). Aus dieser Messung wird ein Fehlersignal generiert, mit dessen Hilfe die Resonatorlänge so nachgeregelt werden kann, daß die Frequenzdrift über einen Zeitraum von 8 Stunden weniger als 3 MHz beträgt. Auf diesen HeNe–Standard wird nun ein konfokales Fabry–Perot–Etalon (*Coherent Spectrum Analyzer*, Modell 216, FSR: 300 MHz), stabilisiert. Hierzu wird einer der Spiegel des Etalons, der auf einem Piezoelement montiert ist, so verfahren, daß die resultierende Resonatorlänge genau der Flanke eines Transmissionspeaks (Halbwertsbreite etwa 1.5 MHz) der HeNe–Emission entspricht. In dieser Situation resultiert aus jeder Veränderung der Etalon–Geometrie ein vorzeichenbehaftetes Fehlersignal, das

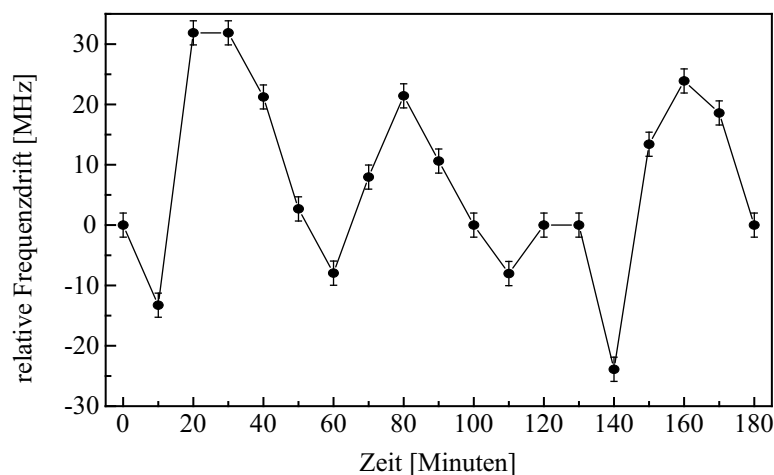


Abb. 3.2: Die zeitabhängige Frequenzdrift des Autoscan–Farbstofflasers im aktiv stabilisierten Einmodenbetrieb. Zur Bestimmung der Drift wurden in regelmäßigen Abständen Frequenzscans des Farbstofflasers durchgeführt ($\Delta\nu = 800$ MHz, $\lambda_0 = 575.000$ nm) und dabei Transmissionskurven eines stabilisierten Fabry–Perot–Etalons aufgezeichnet. Die relative Frequenzdrift ergibt sich dann aus dem spektralen Versatz der jeweiligen Transmissionskurve relativ zu der bei $t = 0$ aufgenommenen.

die Regelelektronik [190] zur Korrektur des Spiegelabstandes veranlaßt. Dadurch wird der Fabry–Perot–Resonator zu einem (relativen) Frequenzstandard, dessen Langzeitstabilität der des HeNe–Lasers entspricht. Bei jedem ausgeführten Frequenzscan des Farbstofflasers kann nun dessen Transmissionssignal (durch das stabilisierte Etalon) simultan zur Datenerfassung mit aufgezeichnet werden. Aus dem Versatz der Transmissionspeaks zwischen aufeinanderfolgenden Scans wird dann die Laserdrift ermittelt und bei der Auswertung der Daten automatisch korrigiert. Die Eichung des Scanbereichs ist über den bekannten freien Spektralbereich des Referenz–Resonators möglich. Die Strahlen von Farbstofflaser und HeNe–Referenz werden dabei über ihre Polarisierung unterschieden, so daß ihre Intensitäten mit separaten Photodioden gemessen werden können. Abbildung 3.2 zeigt ein Beispiel für die auf diese Art innerhalb von zwei Stunden beobachtete Frequenzdrift des verwendeten Lasersystems.

Die Laserstabilisierung ermöglicht es außerdem, über einen zweiten Regelkreis die durch das stabilisierte Etalon transmittierte Intensität der Farbstofflaser–Emission zu nutzen, um deren Frequenz über Stunden auf einem konstanten Wert zu halten („aktive“ externe Stabilisierung) [190]. Frequenzscans können dann mittels eines akusto-optischen Modulators durchgeführt werden. Da dieser Modus aber die schnelle Änderung der Emissionswellenlänge um ± 1 nm – wie sie für die vorliegende Arbeit erforderlich war – stark erschwert, wurde auf seine Implementierung verzichtet.

3.2 Das Tieftemperatur–Konfokalmikroskop

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit aufgebaute Apparatur sollte die mikroskopische und spektroskopische Untersuchung von einzelnen Molekülen über einen Temperaturbereich von 1.4 K bis Raumtemperatur ermöglichen. Hierzu waren verschiedenste Komponenten zur Konditionierung des Anregungslichts, eine geeignete Optik mit hoher Einsammeleffizienz zur räumlichen Abbildung der Probe, ein optischer Kryostat zur Erreichung der tiefen Temperaturen, leistungsfähige spektrale Filter zur Abtrennung des Anregungslichts, effiziente Photodetektoren und ein Meßprogramm zur Steuerung und Datenerfassung erforderlich. Abbildung 3.3 zeigt eine Übersichtsskizze des Aufbaus, die einzelnen Bestandteile werden dann nachfolgend im Detail erklärt.

3.2.1 Der Anregungsstrahlengang

Die optischen Elemente im Anregungsstrahlengang dienen dazu, den Laserstrahl so zu konditionieren, daß ein stabiler Langzeitbetrieb des mikroskopischen Systems mit möglichst optimaler Leistung der abbildenden Optik gewährleistet ist. Außerdem können Intensität und Polarisierung des Anregungslichts elektronisch geregelt und den jeweiligen Bedürfnissen des Experiments angepaßt werden.

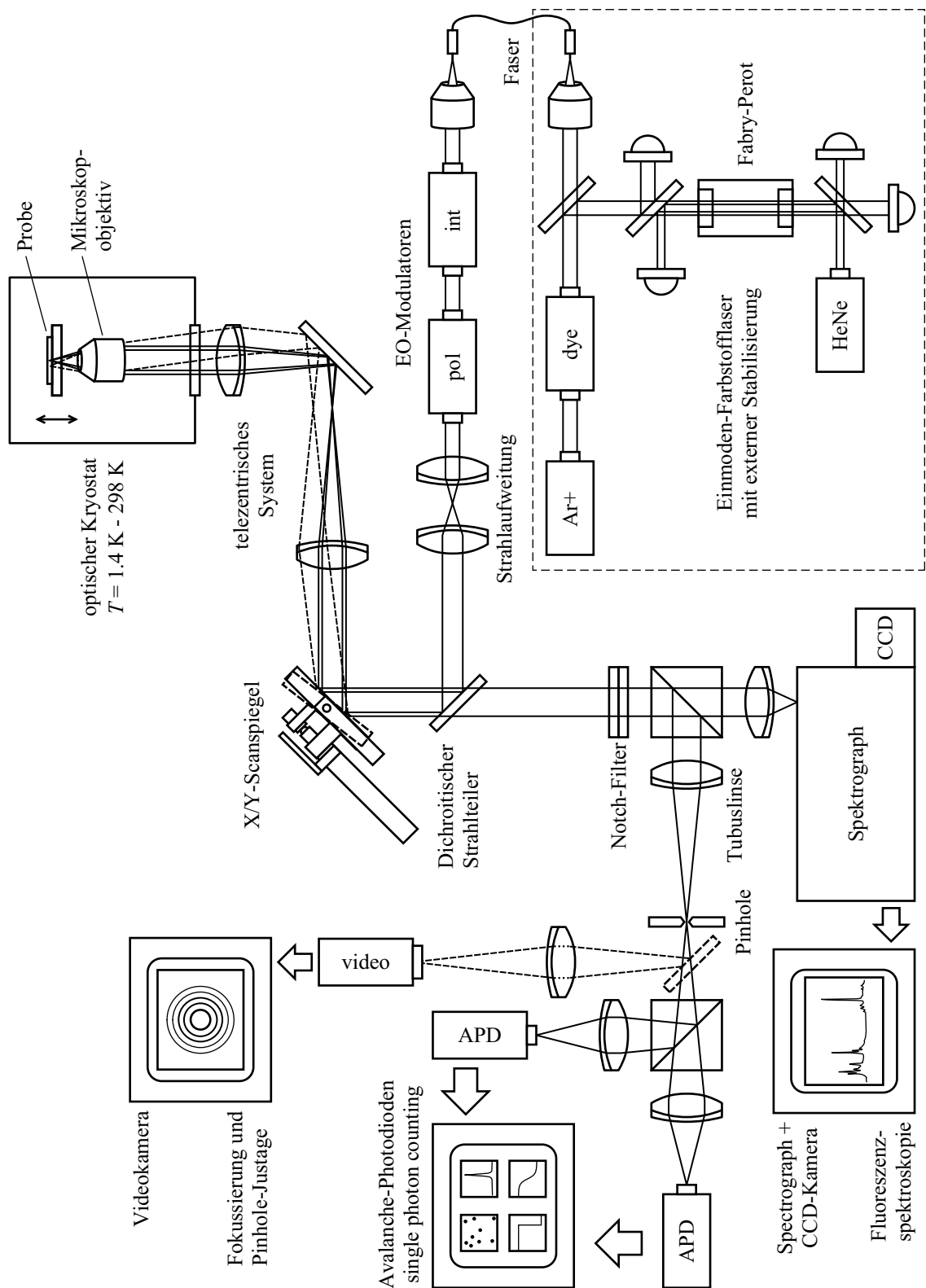


Abb. 3.3: Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop (weitere Erläuterungen im Text)

Räumliche Filterung und Intensitätsstabilisierung

Bei einem Frequenzscan des Farbstofflasers müssen optische Elemente in dessen Resonator bewegt werden, was zu einem leichten Strahlversatz und zu Intensitätsschwankungen führt. Zur räumlichen Stabilisierung wird daher der Laserstrahl über eine Glasfaser zum Experiment geführt. In diesem Wellenleiter propagiert das Licht innerhalb eines runden Kerns mit (im Vergleich zum Mantel) hohem Brechungsindex entlang der Faserachse, weil an der Grenzfläche zum Mantel Totalreflexion auftritt. Bei *single mode* Fasern ist der Kerndurchmesser so gewählt, daß oberhalb einer bestimmten Grenzwellenlänge (*cut-off wavelength*) nur noch eine saubere gaußförmige TEM_{00} -Mode weitergeleitet wird. Eine *single mode* Faser wirkt somit auch als Raumfilter und ersetzt daher im hier vorgestellten Aufbau das Anregungspinhole aus Abb. 2.8. Da unterhalb der *cut-off* Wellenlänge diese räumliche Filterung nicht mehr gegeben ist, wurde eine möglichst kurzwellige Faser gewählt, um die Apparatur für einen größeren Wellenlängenbereich nutzbar zu machen. Man erkaufte sich dies allerdings durch höhere Verluste beim Einkoppeln längerer Wellenlängen, da für sie jetzt der Kerndurchmesser eigentlich zu klein ist. Für die in der vorliegenden Arbeit benötigten Wellenlängen um 579 nm konnte eine Transmission von knapp 20 % erreicht werden, was angesichts der hohen mit Rhodamin 6G erzielbaren Laserleistungen aber mehr als ausreichend war. Um einen stabilen Polarisationszustand am Experiment zu gewährleisten, wurde eine polarisationserhaltende *single mode* Faser verwendet (*Fibercore*, HB450). Bei solchen Fasern wird durch eine vom Mantel verursachte definierte Verspannung der Kern doppelbrechend. Wenn dann linear polarisiertes Licht genau ($1-2^\circ$) parallel oder senkrecht zur optischen Achse des Kerns eingekoppelt wird, so erhält man am Auskoppelende ebenfalls linear polarisiertes Licht mit hohem Polarisationskontrast. Zum Ein- und Auskoppeln dienten Mikroskopobjektive, die auf die Apertur der Faser abgestimmt waren, wobei am Auskoppelende ein kollimierter Strahl erzeugt wurde, dessen Durchmesser (≈ 2 mm) auf die Aperturen der nachfolgenden optischen Elemente abgestimmt wurde.

Nach der Faser ist der Strahl dann räumlich fixiert, allerdings führt jeder Strahlversatz am Einkoppelende zu einer zusätzlichen Intensitätsschwankung. Zur Eliminierung aller Intensitätsschwankungen wurde ein elektro-optischer Intensitätsstabilisator eingesetzt (*Cambridge Research & Instrumentation*, LS-100-VIS). Dieser besteht im wesentlichen aus einer Pockelszelle, einem Polarisator und einer Photodiode. Die mitgelieferte Regelelektronik kontrolliert ständig (Bandbreite 200 kHz) die von der Photodiode registrierte Laserleistung, bei einer Abweichung vom Sollwert kann durch eine Spannungsänderung an der Pockelszelle der Polarisationszustand der Laserstrahlung so verändert werden, daß ein größerer oder kleinerer Anteil der Eingangsleistung den Polarisator passiert. Das Gerät hält die Ausgangsleistung auf $\pm 0.1\%$ konstant auf einem Sollwert, der zwischen etwa 20 % und 80 % der Eingangsleistung gewählt werden kann. Im Interesse eines stabilen Langzeitbetriebs wurde normalerweise ein Sollwert in der Mitte dieses Regelbereichs gewählt.

Einstellung von Laserleistung und -polarisation

Zur groben Voreinstellung der zum Experiment geleiteten Laserleistung dient ein variabler Abschwächer (*Newport*, M-925B). Dieser enthält zwei gegenläufig bewegliche Keilabschwächer, die so angeordnet sind, daß der zweite Keil den Strahlversatz durch den ersten Keil immer gerade kompensiert. Eine simultane Veränderung der Position beider Keile über ein mechanisches Getriebe ermöglicht die stufenlose Einstellung der Abschwächung bis maximal OD 3.0.

Als elektronisch ansteuerbares Element zur Feineinstellung der Anregungsleistung fungiert ein Lichtsteuersystem auf Flüssigkristallbasis (*Newport*, 932-05-V1). Ähnlich wie bei einer Pockelszelle kann auch hier über eine äußere Spannung die Doppelbrechung des Mediums variiert werden, was Auswirkungen auf den Polarisationszustand eines transmittierten Strahls hat. Daher kann auf diese Art und Weise die transmittierte Leistung durch einen nach dem Element angebrachten polarisationsabhängigen Strahlteiler reguliert werden. Im Unterschied zur Pockelszelle arbeitet das Flüssigkristall-Element allerdings nicht mit einer Gleichspannung, sondern mit einer 2 kHz-Rechteck-Wechselspannung, die von der Steuereinheit (*Newport*, 932-CX) erzeugt wird. Von der Amplitude dieser Wechselspannung, die der Anwender über einen BNC-Eingang festlegen kann, hängt dann die Phasenverzögerung zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl – und damit die Polarisationsänderung – ab. Der Hauptvorteil von Flüssigkristall-Systemen gegenüber den Pockelskristallen liegt in ihrem niedrigen Preis, allerdings beträgt die maximal mögliche Modulationsfrequenz nur etwa 12.5 Hz.

Ein weiteres elektro-optisches Element dient zur Drehung der Polarisationsrichtung des Anregungslichts um einen beliebigen Winkel bis zu 180° . Hierzu wird eine weitere Pockelszelle (*Gsänger*, LM0202) mit einem Fresnel-Rhombus ($\lambda/4$ -Phasenverzögerung) kombiniert. Der Laserstrahl tritt zunächst durch die Pockelszelle, die so ausgerichtet ist, daß ihre optische Achse einen Winkel von 45° mit der Polarisationsrichtung des Strahls einschließt. Je nach der anliegenden Spannung bleibt die lineare Polarisation erhalten (keine Phasenverzögerung), oder es entsteht zirkular polarisiertes ($\lambda/4$ -Phasenverzögerung) oder um 90° gedrehtes, wiederum linear polarisiertes Licht ($\lambda/2$ -Phasenverzögerung). In den beiden Übergangsbereichen zwischen diesen drei Sonderfällen ergeben sich elliptisch polarisierte Zustände, deren eine Hauptachse mit der ursprünglichen Polarisationsrichtung des Laserstrahls zusammenfällt. Der Fresnel-Rhombus ist nun so ausgerichtet, daß seine optische Achse zur ursprünglichen Polarisationsrichtung des Lasers parallel ist. Daher tritt das um 0° und 90° gedrehte linear polarisierte Licht unverändert durch dieses Element, während aus dem zirkular polarisierten Zustand durch die $\lambda/4$ -Phasenverzögerung ein um 45° gedrehter linearer Zustand erzeugt wird. Die elliptischen Zwischenzustände liefern ebenso linear polarisiertes Licht, die Drehwinkel liegen entsprechend zwischen denen der drei Sonderfälle. Wird die Spannung an der Pockelszelle über die $\lambda/2$ -Spannung hinaus weiter erhöht, so erhält man elliptische Zustände mit umgekehrtem Umlaufsinn, die dann nach dem Fresnel-Rhombus die Drehwinkel $> 90^\circ$ ergeben.

Die an der Pockelszelle anliegende Spannung wird von einem Verstärker (*Gsänger*, LIV20) bereitgestellt. Dieser kann entweder zum schnellen Schalten zwischen zwei vor-

eingestellten Zuständen (typischerweise 0° und 90°) benutzt werden oder über einen separaten Eingang zur kontinuierlichen Drehung der Polarisierung von 0° bis 180° . Dazu muß für jede Wellenlänge und Modulationsfrequenz die richtige Kombination von Offset- und Amplitudenspannung gefunden werden. Dies geschieht, indem nach dem Fresnel-Rhombus ein Polarisator in den Strahlengang eingesetzt wird, dessen transmittierte Intensität man bei eingeschalteter Modulationsspannung mit einer Photodiode und einem Oszilloskop aufzeichnet. Die Modulationsparameter werden dann solange iterativ verändert, bis man die erwartete symmetrische $(\cos \alpha)^2$ -Kurve erhält. Zur Erzeugung der Sägezahn-Modulationsspannung diente dabei ein Frequenzgenerator (*Hewlett Packard*, 8116A).

Strahlaufweitung und dichroitischer Strahlteiler

Ein Mikroskopobjektiv erreicht die optimale laterale Auflösung nach (2.40) nur dann, wenn es ausreichend ausgeleuchtet wird, weil die effektiv ausgenutzte Apertur die entscheidende Größe ist. Durch einen Strahlaufweiter, bestehend aus zwei Mikroskopobjektiven unterschiedlicher Brennweite, wurde sichergestellt, daß die Eingangsapertur des Mikroskopobjektivs ($\varnothing \approx 6$ mm) mit einer über den ganzen Bereich annähernd konstanten Intensität voll ausgeleuchtet wurde (*plane wave limit*). Hierbei mußte die Nachvergrößerung durch das telezentrische System (siehe unten) berücksichtigt werden.

Der dichroitische Strahlteiler hat die Aufgabe, das Anregungslicht zu reflektieren und die rückgeleitete Stokes-verschobene Fluoreszenz zum Detektionszweig passieren zu lassen. Im allgemeinen verwendet man dichroitische Strahlteiler, deren Flankenmitte (50 % Reflexion und 50 % Transmission) etwa 15–20 nm höher liegt als die Anregungswellenlänge. Besondere Sorgfalt ist bei der Planung von polarisationsabhängigen Messungen erforderlich, da die Transmissionskurve eines dichroitischen Strahlteilers polarisationsabhängig um bis zu 10 nm verschoben werden kann, was bei einer zu nahe an der Flanke liegenden Anregungswellenlänge zu störenden Intensitätsmodulationen bei Polarisationsdrehung führt. Da viele Hersteller auch auf Anfrage keine polarisationsabhängigen Transmissionskurven liefern können oder wollen, hilft nur ein Ausprobieren von verschiedenen in Frage kommenden Fabrikaten. Für den in der vorliegenden Arbeit relevanten Wellenlängenbereich um 579 nm konnte ein dichroitischer Strahlteiler gefunden werden (*Omega Optical*, 600DRLP), bei dem alle solchen Störeffekte unterhalb einer 5 %-Schwelle lagen.

3.2.2 Das telezentrische System

Wie in Kapitel 2.3.2 ausgeführt, wird bei der konfokalen Mikroskopie das räumliche Bild durch punktweises Abrastern der Probe erzeugt. Dies kann nun durch eine Bewegung der Probe selbst oder durch eine leichte Verkippung des Anregungs- und Detektionsstrahlengangs geschehen. Bei der hier vorgestellten Apparatur wurde letztere Vorgehensweise gewählt, weil es dadurch möglich war, die für das Scannen verantwortlichen Elemente gut zugänglich außerhalb des Kryostaten aufzubauen und die beim Arbeiten mit Piezo-scannern bei tiefen Temperaturen auftretenden Probleme zu umgehen. Es wurde somit

ein laserscannendes Konfokalmikroskop aufgebaut, wie es als kommerzielles Gerät für den Einsatz bei Raumtemperatur bereits fest etabliert ist.

Das Prinzip des laserscannenden Konfokalmikroskops beruht darauf, mit einem beweglichen Spiegel den Anregungsstrahl in zwei Achsen zu verkippen und den Drehpunkt dieser Kippbewegungen genau in das Mikroskopobjektiv abzubilden. Wegen der Umkehrbarkeit des Strahlengangs werden hierbei Anregungs- und Detektionsvolumen gleichermaßen über die Probe bewegt. In den kommerziellen Raumtemperatur-Mikroskopen werden zur Verkippung des Strahls normalerweise Galvanometerspiegel verwendet, die ein schnelles Verstellen und eine hohe Reproduzierbarkeit durch die Verwendung von kapazitiven Positionssensoren und einer *closed loop* Regelelektronik bieten. Allerdings kann pro Galvoelement nur in einer Richtung verkippelt werden, was zwei separate Spiegel mit unterschiedlichen Drehpunkten und eine kompliziertere Optik zur Korrektur von Abbildungsfehlern erforderlich macht. Für den hier beschriebenen Aufbau wurde eine einfachere und kostengünstigere Variante gewählt: Ein kardanischer Spiegelhalter (*Physik Instrumente*, B-455.20), der mit zwei Steppermotoren (*Physik Instrumente*, M-222.20) ausgestattet ist und somit die zum X/Y-Scannen benötigten zwei Freiheitsgrade direkt zur Verfügung stellt. Die durch die Motoren bedingte geringere Scangeschwindigkeit hatte auf die hier durchgeführten Messungen keinen negativen Einfluß, weil letztendlich die Frequenzscans der geschwindigkeitsbestimmende Faktor waren. Für Experimente, die das schnelle Abbilden eines größeren Bereichs erforderlich machen, kann die Apparatur zur Umgehung der langsamen Motoren in einer Weitfeld-Abbildungs-Konfiguration betrieben werden (siehe Unterkapitel 3.3).

Das Prinzip des telezentrischen Systems, welches den Drehpunkt von der Spiegeloberfläche auf das Mikroskopobjektiv im Kryostaten abbildet, ist in Abb. 3.4 veranschaulicht. Für einen unendlich dünnen Strahl würde eine einzige Linse genügen, um den Dreh-

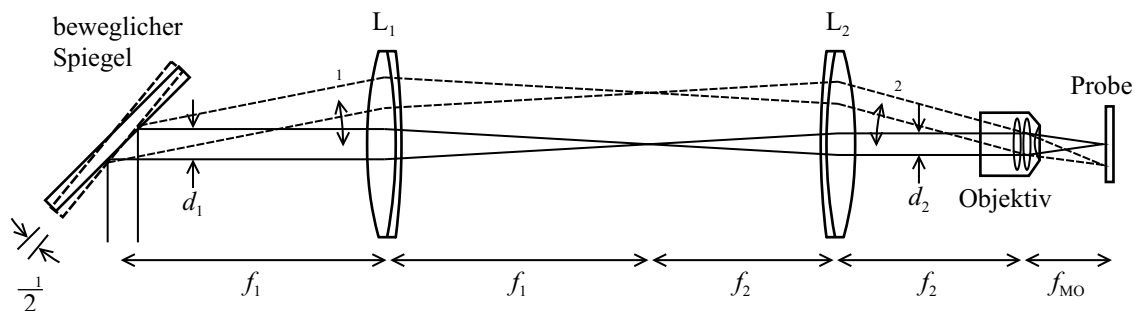


Abb. 3.4: Der Aufbau des telezentrischen Systems, welches das Scannen des Anregungsspts über die Probe ermöglicht.

punkt auf dem Spiegel in das Mikroskopobjektiv abzubilden. Spiegel, Linse und Objektiv müßten dazu nur so angeordnet werden, daß die Linsengleichung $f^{-1} = g^{-1} + b^{-1}$ erfüllt ist. Um andererseits aus einem kollimierten Strahl endlichen Durchmessers auf der Seite des Objektivs wieder einen kollimierten Strahl zu erhalten, ist die Verwendung eines Teleskops, also einer Kombination von zwei Linsen, deren Abstand gerade der Summe

ihrer Brennweiten entspricht, erforderlich. Spiegel und Mikroskopobjektiv werden dann, wie in Abb. 3.4 dargestellt, auf den beiden äußeren Brennpunkten des Systems plaziert. Der vom Spiegel ausgehende kollimierte Strahl wird dann immer auf einen Punkt in der Brennebene von L_1 fokussiert, dessen Abstand von der optischen Achse von dem Winkel α_1 und der Brennweite f_1 abhängt. Da dieser Punkt aber auch in der Brennebene von L_2 liegt, erhält man auf der Seite des Objektivs wiederum einen kollimierten Strahl, der, abhängig von der Brennweite f_2 , den Winkel α_2 mit der optischen Achse einschließt. Durch einfache geometrische Überlegungen ergibt sich für dünne Linsen im Rahmen der paraxialen Näherung ($\tan \alpha_i \approx \sin \alpha_i \approx \alpha_i$):

$$\alpha_2 = \frac{f_1}{f_2} \alpha_1 \quad (3.1)$$

Für die Durchmesser d_i der beiden Strahlen erhält man entsprechend:

$$d_2 = \frac{f_2}{f_1} d_1 \quad (3.2)$$

Die Wahl der Brennweiten f_1 und f_2 bei dem hier beschriebenen Aufbau ergab sich aus einigen durch andere Komponenten verursachten geometrischen Beschränkungen; generell wurde versucht, alle Strahlwege möglichst kurz zu halten, um die Auswirkungen von etwaigen mechanischen Instabilitäten zu minimieren. Im Inneren des Kryostaten betrug wegen der Abmessungen des Probenraums der minimal mögliche Abstand zwischen Objektiv und Eintrittsfenster 80 mm, was die Wahl von f_2 nach unten begrenzte. Die letztendlich verwendeten Werte waren $f_1 = 140$ mm und $f_2 = 100$ mm. Für beide Linsen wurden antireflex-beschichtete Präzisionsachromate gewählt, um die chromatischen und sphärischen Aberrationen des Systems so klein wie möglich zu halten.

Nach den Spezifikationen des Herstellers entspricht ein Schritt der Steppermotoren einer Verkipfung des Spiegels um 0.295 arcsec, und damit einer Verkipfung des Strahls um 0.59 arcsec. Gemäß (3.1) erhält man mit der Brennweite des Mikroskopobjektivs $f_{MO} = 2.9$ mm hieraus den Eichfaktor des Strahlscanners von 11.6 nm/count. Die praktisch erreichbare Bewegungsauflösung liegt aus Gründen der Motormechanik allerdings um einen Faktor von etwa 1.7 höher, nämlich bei 19.7 nm. Dies ist bei einer zu erwartenden optischen Auflösung im Bereich von 500 nm ausreichend zur genauen Positionierung eines Moleküls in der Mitte des Anregungsspot. Die maximal erzielbare Scangeschwindigkeit beträgt etwa $100 \mu\text{m/s}$, was zur Abrasterung eines $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Bereiches in 256×256 Punkten bei einer Integrationszeit von 1 ms pro Datenpunkt leicht ausreicht.

3.2.3 Kryostat und Probenhalter

Zur Erreichung der für die frequenzselektive Einzelmolekülspektroskopie nötigen tiefen Temperaturen wurde ein optischer Kryostat (*Janis Research Company*, SVT-10CNDT) mit flüssigem Helium als Kühlmittel verwendet. Dieser Kryostat besitzt zur Vorkühlung einen Tank für flüssigen Stickstoff, der die Form eines Zylindermantels hat und ein Heliumreservoir gleicher Form sowie den zylindrischen Probenraum umschließt. Diese drei

Bestandteile sind durch ein Stützvakuum voneinander und von der Außenwelt thermisch isoliert, wobei die Zwischenräume zur Vermeidung des strahlenden Wärmeübertrags zusätzlich mit vielen locker gewickelten Schichten einer reflektierenden Isolationsfolie ausgekleidet sind. Vom Heliumreservoir ist der Transfer von flüssigem Helium in den Probenraum durch eine Kapillarleitung möglich und kann mittels eines speziellen Kaltventils geregelt werden. Im Badbetrieb füllt man dabei den Probenraum mit flüssigem Helium und bringt so die Probe auf 4.2 K. Durch Erniedrigung des Gasdrucks über dem flüssigen Helium kann dessen Temperatur bei Bedarf bis auf 1.4 K erniedrigt werden. Im Verdampferbetrieb wird die Probe durch einen ständigen Strom von Helium gekühlt, welches am Eintrittsort in den Probenraum verdampft und nach oben abgepumpt wird. Die Temperatur wird am Heliumverdampfer und am Probenort mit je einem Sensor kontrolliert, der auf der genau bekannten Temperaturabhängigkeit der Strom/Spannung–Kennlinie einer Siliziumdiode (*Lakeshore*, DT-470-CU-13) beruht. Ein Temperatur–Controller mit PID–Regelkreis (*Lakeshore*, Model 330-11) kann durch die Ansteuerung einer am Heliumverdampfer sitzenden Heizung die Temperatur auf einem vorgegebenen Sollwert im Bereich von etwa 2 K bis 300 K halten.

Der Kryostat besitzt vier seitliche Fenster, die auf einer Höhe von etwa einem Zehntel seiner Gesamtlänge im unteren Teil des Probenraums angebracht sind, und ein Bodenfenster, durch das in der vorliegenden Arbeit optische Anregung und Detektion erfolgten. Durch eines der seitlichen Fenster konnte mittels eines 45° Spiegels am Probenhalter zudem der Zustand der Probe jederzeit kontrolliert werden. Jedes der fünf optischen Fenster besteht aus drei Elementen, von denen das mittlere zur Absorption von Wärmestrahlung dient.

An die Beschaffenheit des Probenraums angepaßt ist der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Probenhalter, dessen Aufbau in Abb. 3.5 skizziert ist. Der obere Teil des Probenstabs besteht aus einer Längenverstellung, einem vakuumdichten Anschlußkasten und einem zum Kryostat passenden Flansch–Ansatz. Bei der Längenverstellung handelt es sich um eine Konstruktion aus zwei Stützplattformen und einer höhenverstellbaren Halterung, mit der die in Länge des in den Probenraum hineinragenden Teils des Stabes so angepaßt werden kann, daß das Mikroskopobjektiv am unteren Teil des Probenhalters in der richtigen Höhe sitzt. Der Anschlußkasten beherbergt die benötigten vakuumdichten Apparatedosen zur Zuführung der Hochspannung für die Stark–Effekt–Messungen und zur Ansteuerung des zweiten Temperatursensors und der Elektromagneten zur Feinfokussierung (siehe unten). Der Flansch–Ansatz schließlich gewährleistet einen dichten Abschluß des Probenraums, aus dem während der Durchführung von Experimenten normalerweise kontinuierlich Helium unter reduziertem Druck aus dem Probenraum abgepumpt wird.

Im Inneren des Probenraums sorgen zunächst vier Hitzeschilde aus poliertem Metall für eine weitgehende Abschottung gegen Wärmestrahlung von den „heißen“ Teilen am oberen Ende des Probenstabs. Ein rundum an der Wandung des Probenraums anliegender Zentrierkranz dient der Fixierung des Probenstabs, um einen möglichst guten Schutz vor mechanischen Instabilitäten und Vibrationen zu gewährleisten. Im untersten Teil, dessen Aufbau im Detail in Abb. 3.6 wiedergegeben ist, befinden sich schließlich die Verstellelemente zur genauen Positionierung der Probe in der Fokalebene des Mikro-

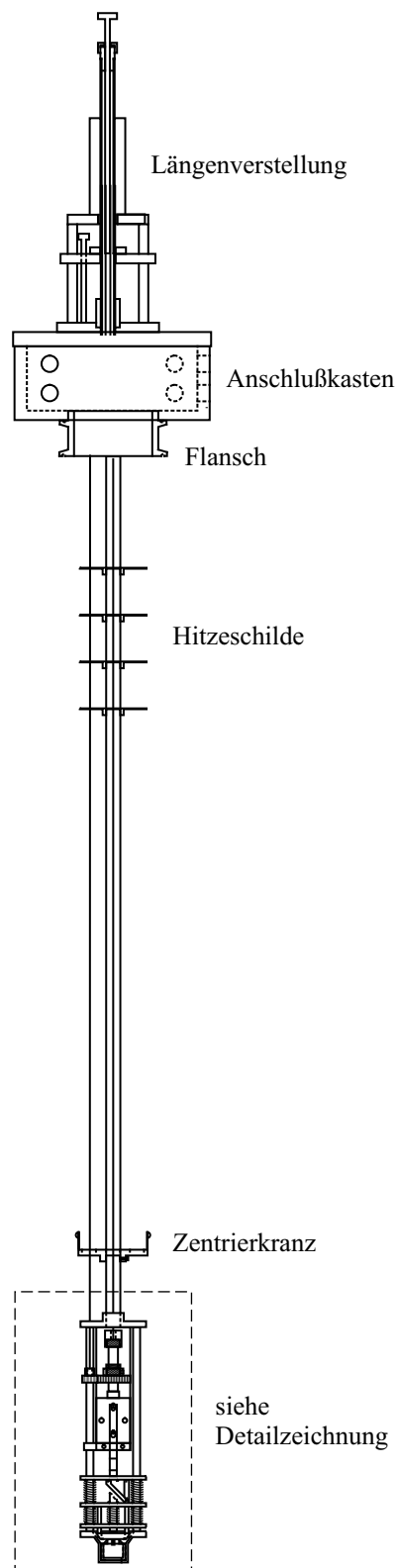


Abb. 3.5: Der Aufbau des Tieftemperatur-Probenhalters

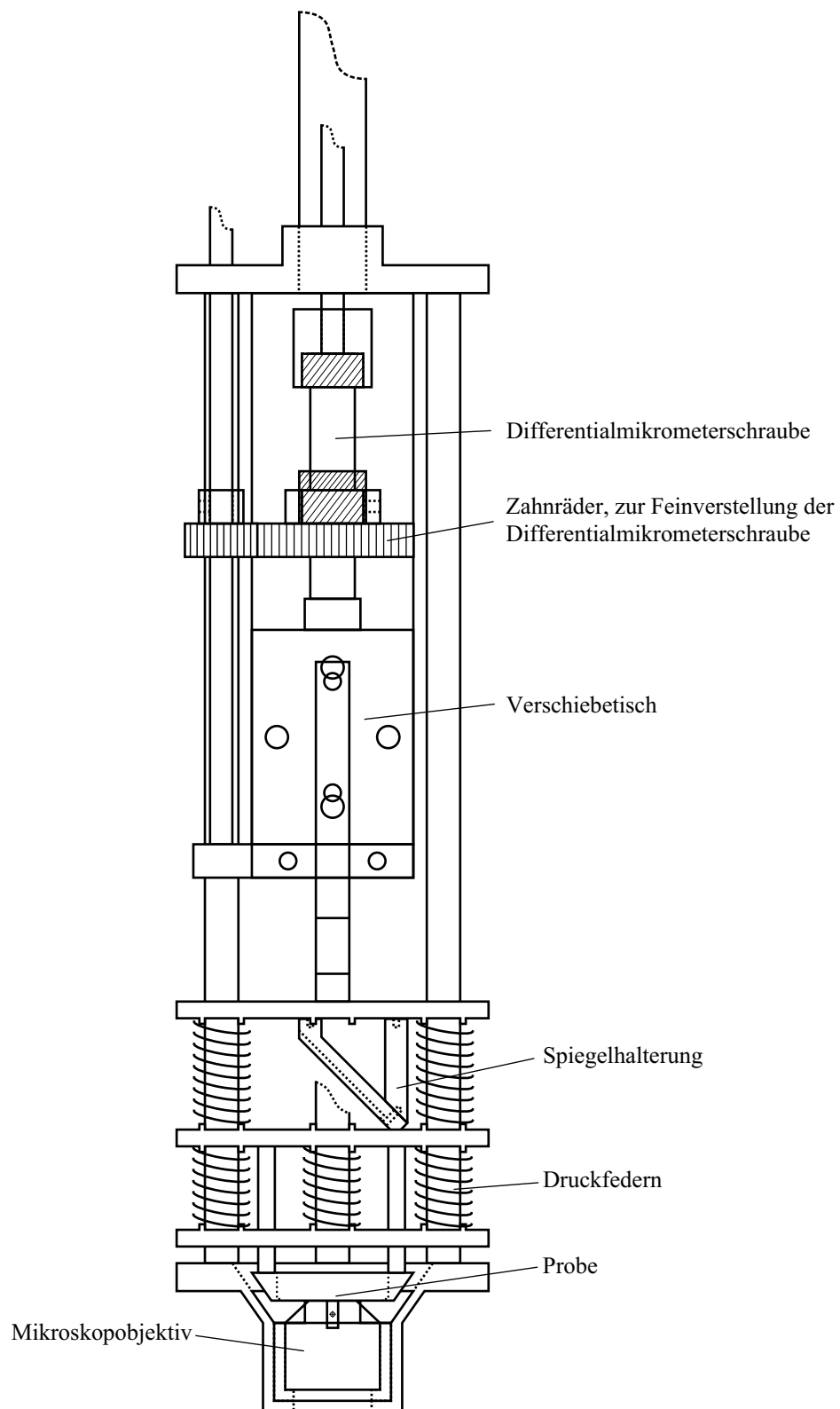


Abb. 3.6: Detailzeichnung des unteren Teils des Probenhalters.

skopobjektivs. Das Objektiv selbst bleibt hierzu ortsfest an der Position, die durch das telezentrische System außerhalb des Kryostaten festgelegt ist. Die Halterung der Probe ist an einem Linearverschiebetisch aus Edelstahl (*Newport*, M-UMR3.5) befestigt, der von einer Differentialmikrometerschraube (*Newport*, DM11-5) bewegt wird. Hierzu sind durch Quetschverschraubungen zwei von außen drehbare Stangen zu der Mikrometerschraube heruntergeführt. Eine zentrisch laufende Stange greift dabei über eine Kupplung direkt am Grobtrieb an ($\Delta z = 500 \mu\text{m}/\text{Umdrehung}$), die Feinverstellung wird von der zweiten seitlich geführten Stange über ein Zahnradgetriebe (24 zu 56 Zähne) bewegt ($\Delta z = 6.4 \mu\text{m}/\text{Umdrehung}$ der Stange). Durch drei Führungsstangen wird hierbei eine definierte axiale Bewegung erreicht. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, die durch Druckfedern fixierte Halterung der Probe über die Anziehungskraft zwischen drei Permanentmagneten und drei Elektromagneten (aus zeichnerischen Gründen nicht in Abb. 3.6 dargestellt) durch einen extern zugeführten variablen Stromfluß in feinen Schritten zu bewegen.

Die Auswahl eines geeigneten Mikroskopobjektivs ist eines der Hauptprobleme bei der Konzeption eines Tieftemperaturmikroskops. Für die hier beschriebene Apparatur mußte ein Objektiv gefunden werden, welches für unendliche Bildweite korrigiert ist, einen Arbeitsabstand von mindestens 0.3 mm erlaubt, dabei auf ein Deckglas korrigiert ist (zur Anbringung der Stark-Elektroden mußte die Probe von beiden Seiten bedeckt sein) und außerdem einen wiederholten Einsatz bei tiefen Temperaturen unbeschadet übersteht. Den bestmöglichen Kompromiß zwischen diesen Anforderungen und der Realität stellte letztendlich ein Objektiv von *Melles Griot* dar (01F/OAS017, $60\times$, $\text{NA}=0.85$, $f = 2.9 \text{ mm}$, Arbeitsabstand 0.45 mm), das immerhin in den ersten drei Punkten den Anforderungen entspricht. Trotz anfänglicher gegenteiliger Behauptungen des Herstellers stellte sich aber heraus, daß dieses Objektiv verkittete achromatische Doublets enthält, welche aufgrund thermischer Verspannungen zwischen den verklebten Glaskörpern mit der Zeit eine vermehrte Anzahl von feinen Rissen in der Kittschicht zeigten. Offensichtlich kann aber jedes solche Objektiv trotzdem etwa sechs Monate ohne eine dramatische Verschlechterung seiner optischen Qualität verwendet werden. Als dauerhaft beständige Alternativen zu diesem Objektiv kommen, je nach Art der Probe, zum Beispiel asphärische Singlets, *solid immersion lenses* oder Reflexionsobjektive in Frage. Der modulare Aufbau des Probenstabs erlaubt eine problemlose nachträgliche Integration von Halterungen für solche Komponenten.

Die Probe selbst wird auf einem runden Quarzplättchen mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von etwa 0.2 mm (*TQS*, Spectrosil B) angebracht, welches in eine runde Halterung eingesetzt und dort festgeklemmt wird. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben handelte es sich um Kristallplättchen mit Kantenlängen von einigen Millimetern und einer Dicke von circa $5 \mu\text{m}$, die mit einem Klebstofftropfen vorsichtig auf dem Glasträger befestigt wurden. Abbildung 3.7 zeigt dies, ebenso wie die zur Messung des Stark-Effektes auf das Glasplättchen aufgebrachte Elektrodenstruktur. Die der Probe abgewandte Seite des Glasplättchens war dabei zuvor mit einer etwa 100 nm dicken Schicht von Indium-Zinn-Oxid (*indium tin oxide*, ITO) bedampft worden (Firma *Quarterwave*), welche eine Transmission von mehr als 80 % im Bereich von 560–670 nm aufwies. Die Gegenelektrode bestand aus einer ebensol-

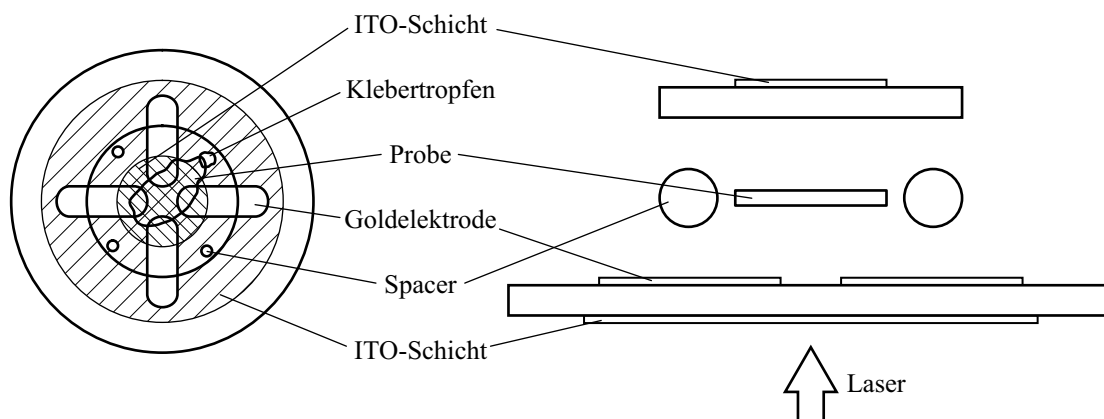


Abb. 3.7: Die Befestigung eines Sublimationskristalls auf dem mit Elektrodenstrukturen versehenen Quarzplättchen. Die Draufsicht auf der linken Seite ist im Maßstab 2:1, in der seitlichen Explosionsansicht (rechts) wurde zugunsten der Klarheit der Darstellung auf einen einheitlichen Maßstab verzichtet.

chen ITO-Schicht, die sich auf der Oberseite eines Deckplättchens ($\varnothing=10$ mm) befand, das unter Verwendung von $50\ \mu\text{m}$ -Spacern (*MO-SCI Corporation*) auf dem größeren Glasplättchen aufgeklebt wurde. In zwei weiteren Raumrichtungen konnten mit Hilfe von vier Fingerelektroden zusätzliche elektrische Felder angelegt werden. Diese Fingerelektroden bestanden aus Goldstrukturen mit einer Schichtdicke von etwa 150 nm, auf denen die Probe unmittelbar zu liegen kam. Zur Kontaktierung aller Elektroden wurde ein Epoxid-Leitfähigkeitskleber (*EPOXY Produkte*, e-soldier 3021) verwendet und zur Spannungszuführung dienten dünne, teflonummantelte Drähte, die in dieser Form aus einem Koaxialkabel (*Lemo*, LSM-50) herausgeschält wurden. Eine ähnlich konstruierte Stark-Zelle wurde schon vor der Verfügbarkeit des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops in den Linsen-Parabolspiegel-Aufbau integriert, sie erlaubte allerdings nur das Anlegen des Feldes in einer Raumrichtung. Weitere Einzelheiten hierzu können der Diplomarbeit von R. Matzke entnommen werden [191].

3.2.4 Der Detektionsstrahlengang

Der Detektionsstrahlengang entspricht vom Objektiv über das telezentrische System bis hin zum dichroitischen Strahlteiler genau dem Anregungsstrahlengang. Wegen der Umkehrbarkeit des Lichtwegs wird die eingesammelte Fluoreszenz nach dem beweglichen Spiegel unabhängig von dessen Stellung als ortsfester, kollimierter Strahl durch den dichroitischen Strahlteiler und durch einige weitere Komponenten zur spektralen und räumlichen Filterung zu den Detektoren geleitet. Nachdem ein Großteil des gestreuten Anregungslichts schon am dichroitischen Strahlteiler abgetrennt wurde, folgen im Strahlengang noch zusätzliche spektrale Filter zur weitergehenden Unterdrückung des Restuntergrundes. Für die vorliegende Arbeit wurde hierzu ein holographischer Notch-Filter verwendet, der für die bei Terrylen in *p*-Terphenyl benötigten Anregungswellenlängen

von 578–580 nm speziell angefertigt wurde (*Kaiser Optical*, HSNPF-579.0) und diesen Bereich mit einer optischen Dichte von 6.0 abschwächt. Für andere Anwendungen sind im Aufbau zusätzliche Halterungen für Lang- oder Bandpassfilter bereits fest integriert.

Gemäß dem konfokalen Prinzip (siehe Abb. 2.8) folgt dann die räumliche Filterung durch das Detektionspinhole. Da bei einer Unendlich-Optik die Vergrößerung des Bildes in der Zwischenbildebene durch das Verhältnis der Brennweiten von Tubuslinse und Mikroskopobjektiv gegeben ist, wurde zur Fokussierung auf die Lochblende eine achromatische Linse der Brennweite $f = 175$ mm verwendet, um die nominelle Vergrößerung des Mikroskopobjektivs ($60\times$) zur Vermeidung von Abbildungsfehlern so gut wie möglich einzuhalten. Um wenig Signal am Pinhole zu verlieren, wurde bei tiefen Temperaturen normalerweise mit einem (zu großen) Pinhole von $150\ \mu\text{m}$ gearbeitet. Bei Raumtemperatur konnte demgegenüber wegen der höheren Anregungsintensitäten mit einer $50\ \mu\text{m}$ -Lochblende ein besseres Signal-zu-Rauschen Verhältnis erzielt werden.

Das am Pinhole transmittierte Licht wird mittels einer weiteren achromatischen Linse der Brennweite $f = 100$ mm auf die aktive Fläche ($170 \times 170\ \mu\text{m}^2$) einer Avalanche Photodiode (APD, *EG&G*, SPCM-AQ-141) abgebildet. Einzelne absorbierte Photonen reichen aus, um an diesem Detektor über einen optischen Halbleiterübergang eine Ladungslawine auszulösen, die von einer externen Elektronik als Spannungspuls registriert werden kann. Die Quanteneffizienz dieses Vorgangs beträgt in dem für Terrylen relevanten Wellenlängenbereich etwa 60 %. Die Option, durch Einsatz einer zweiten APD und eines entsprechenden Strahlteilers eine polarisations- oder wellenlängenabhängige Zweikanaldetektion durchzuführen, wurde bei der Konzeption der Apparatur vorgesehen, aber während der vorliegenden Arbeit nicht benötigt.

Zur groben Vorfokussierung besteht die Möglichkeit, das Detektionspinhole aus dem Strahlengang zu klappen und den Fokus in der Zwischenbildebene auf einem Monitor zu begutachten. Hierzu wird ein Spiegel in den Strahlengang geklappt, so daß der Zwischenbild-Fokus von einer Linse vergrößert auf eine Videokamera (*IPPI*, YC05) abgebildet wird. Bei Annäherung der Probe an das Mikroskopobjektiv kann dann der Rückreflex von der Probenoberfläche zur Justage genutzt werden. Nach dem Wiedereinklappen des Pinholes kann dessen Position mit Hilfe des Bildes der Videokamera ebenfalls optimiert werden, bevor der Klappspiegel wieder aus dem Strahlengang entfernt wird.

Weiterhin ist es möglich, mittels eines Strahlteilers nach dem Notch-Filter einen Teil des Fluoreszenzlichts zu einem Spektrograph zu leiten und dispergiert auf den pixelierten Chip einer CCD-Kamera abzubilden. Die räumliche Filterung findet hier durch die Fokussierung auf den Eintrittsspalt des Spektrographen und durch das gezielte Auslesen nur eines Teilbereichs auf dem CCD-Chip statt. Der für die neue Apparatur vorgesehene Spektrograph und die CCD-Kamera standen allerdings zum Ausprobieren dieser Option bisher nicht zur Verfügung, da sie für einen anderen Aufbau ständig benötigt wurden. An dieser Stelle soll daher dieser kurze Abriss genügen, weitere Details zu dem an der alten Apparatur in München verwendeten gleichartigen Aufbau können, wie bereits erwähnt, der Doktorarbeit von R. Kettner entnommen werden [132].

In der einfachsten Detektionsanordnung, in der das gesammelte Fluoreszenzlicht mit einem Spiegel (an Stelle des Spektrographen-Strahlteilers) zu nur einer APD gelenkt wird, ergibt sich für die Apparatur eine Gesamt-Detektionseffizienz von etwa 1 %.

3.2.5 Experimentsteuerung und Datenerfassung

Die Steuerung des Experiments wurde von einem Programm geleistet, das für diese Apparatur unter der graphischen Programmierumgebung LabVIEW (*National Instruments*) entwickelt wurde. Hierzu wurden in den Meßrechner drei spezielle Schnittstellen in Form von Steckkarten integriert: Eine Multifunktions-I/O-Karte (*National Instruments*, PCI-6024E) mit Zähler-Eingängen für die APD-Pulse sowie analogen Ein/Ausgabe-Kanälen, eine Controller-Karte mit PID-Regelung für zwei Steppermotoren (*Physik Instrumente*, C-842.20), zur Ansteuerung des Scanspiegels und eine serielle Schnittstelle nach dem GPIB-Standard (*general purpose interface bus*, *National Instruments*, AT-GPIB/TNT), welche die Kommunikation mit weiteren externen Geräten ermöglicht.

Das Hauptprogramm steuert hierbei die Bewegung des Laserspots über die Probe und enthält Routinen zur Kompensation des Umkehrspiels der Steppermotoren. Hierzu wurde dieses Spiel mit einer Lichtzeigermethode genau vermessen und daraus eine empirische Funktion abgeleitet, nach der das Programm bei jedem Richtungswechsel automatisch die benötigte Anzahl von zusätzlichen Motorschritten zum Verstellweg dazu addiert, ohne daß sich der Anwender hierum kümmern muß. Von jeder Position aus kann ein räumlicher Scan gestartet werden. Das Programm berechnet aus den Eingaben des Anwenders (Scanbereich, Anzahl der Datenpunkte, Meßzeit pro Punkt) die nötigen Parameter zur Ansteuerung des Spiegels. Der gewählte Bereich wird dann zeilenweise unidirektional abgerastert, wobei die notwendigen Strecken zur Beschleunigung und Abbremsung der Motoren zur Zeilenlänge addiert werden, damit der eigentliche Scanbereich mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit überstrichen wird. Am Anfang jeder Zeile wird der Zählkanal auf der I/O-Karte aktiviert, so daß dessen Daten per DMA (*direct memory access*) in Echtzeit im Speicher des Computers abgelegt werden. Die Pulse der APD werden hierzu mit einem von der Elektronik-Werkstatt des Arbeitskreises gebauten Pulsverlängerer so aufbereitet, daß sie von der Zählerkarte zuverlässig verarbeitet werden können. Am Ende jeder Zeile werden diese Daten dann gemäß den Scanparametern mit den entsprechenden Positionen auf der Probe korreliert und als weitere Zeile an ein zweidimensionales Datenarray angehängt. Gleichzeitig wird das Anfahren des nächsten Zeilenanfangs veranlaßt. Das fertige Bild kann in einem speziellen Format (Endung '.SMI', 16 Bit Integerdaten mit einem kurzen ASCII-Header) gespeichert werden. Ein Unterprogramm stellt einige zusätzliche Funktionen zur Bildbearbeitung (geänderte Farbskala, Zeilenprofile, Gaußfits) und zur Konversion in andere Formate (ASCII, TIFF) zur Verfügung. In jedem aufgenommenen Bild kann im Hauptprogramm mit einem Cursor ein Molekül angewählt werden, das dann automatisch für weitere Experimente angefahren wird. Durch die penible Kompensation des Umkehrspiels wurde hierbei eine ausreichend gute Positionierungsgenauigkeit erreicht. Eine Routine zur Aufnahme und Anzeige von Fluoreszenz-Zeitspuren (Zählrate gegen Zeit), welche auch zu Justagezwecken wichtig sind, ist ebenfalls im Programm enthalten.

Zur Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren wird der Autoscan-Laser in einem Hybrid-Modus genutzt: Zum Anfahren der gewünschten Wellenlänge dient das Autoscan-Programm, das auch alle spektralen Filter in die optimale Position bringt. Dann wird die alleinige Kontrolle des Lasers an seine (normalerweise vom Autoscan-

Programm gesteuerte) Control Box übertragen. Diese kann an der aktuellen Position über eine interne Rampe Frequenzscans von bis zu 30 GHz ausführen, wobei der Beginn jedes Scans durch einen Triggerpuls angezeigt wird. Dieser Triggerpuls veranlaßt einen Transientenrecorder (*Analogic/Data Precision*, D-6100), über zwei analoge Eingabekanäle die Zählrate und das Referenzsignal von der Laserstabilisierung simultan aufzuzeichnen. Die Zählerkarte im Meßrechner generiert hierzu ein zur Zählrate proportionales Analogsignal, das dem Transientenrecorder zugeführt wird. Nach Beendigung des Scans werden die Daten vom Transientenrecorder über die GPIB–Schnittstelle vom Meßprogramm ausgelesen, angezeigt und auf Wunsch als zwei weitere Zeilen an das aktuelle ASCII–Datenfile angehängt. Das Meßprogramm sorgt auch für die richtige Initialisierung des Transientenrecorders gemäß der gewählten Scanparameter, insbesondere für die Abstimmung der internen Zeitbasis des Transientenrecorders auf die gewählte Scangeschwindigkeit. Ein Zusatzprogramm zur Auswertung bietet die automatische Generierung von geeichten und driftkorrigierten Frequenzachsen für alle Datensätze an (aus den jeweils mit abgespeicherten Transmissionskurven des Referenz–Resonators aus der Laserstabilisierung).

Zur Aufnahme von Polarisationsmodulations–Daten schließlich wird ein Molekül in Resonanz zum Laser gebracht. Dann wird über die Sägezahn–Rampe eines Frequenzgenerators (*Hewlett Packard*, 8116A) eine wiederholte Drehung der Anregungspolarisation von 0° bis 180° durch den elektro-optischen Rotator veranlaßt. Der Frequenzgenerator triggert zu Beginn jeder Modulationsperiode die Aufnahme der Zählrate (wiederum als Analogsignal von der Steckkarte) durch den Transientenrecorder, der bis zu 100 aufeinanderfolgende Modulationsperioden aufzeichnen kann. Die zu der gewählten Modulationsfrequenz passende Zeitbasis wird zuvor vom Meßprogramm errechnet und über die GPIB–Schnittstelle am Transientenrecorder eingestellt. Nach Beendigung der Messung werden die Daten vom Meßprogramm ausgelesen und als ASCII–Tabelle zur weiteren Auswertung abgespeichert.

3.3 Weitfeld–Abbildung

Bei der Konzeption des Tieftemperatur–Mikroskops wurde auch die Möglichkeit zur Weitfeld–Abbildung vorgesehen, bei der ein größerer Bereich der Probe auf einem räumlich auflösenden Detektor abgebildet wird, so daß mehrere Chromophore simultan beobachtet werden können. Auf diese Option wurde Wert gelegt, weil das Abrastern der Probe im konfokalen Modus sehr viel Zeit benötigt, wenn für jeden Punkt ein mehrere Sekunden dauernder separater Frequenzscan durchgeführt werden muß. Für Terrylen in *p*–Terphenyl konnte die Konzentration der Farbstoffmoleküle so hoch gewählt werden, daß an jedem Punkt viele (spektral aufgelöste) Absorber im Anregungsvolumen lagen, so daß dieses Problem nicht auftrat. Bei zukünftigen Arbeiten mit anderen Probensystemen kann der Weitfeld–Abbildungsmodus aber unter Umständen einen deutlichen Zeitvorteil bedeuten, weil hier bei der räumlich–spektralen Suche nach den Absorbern der Frequenzscan des Lasers für den ganzen untersuchten räumlichen Bereich nur einmal durchgeführt werden muß. Wegen der schon angesprochenen Probleme mit der

Verfügbarkeit von Spektrograph und CCD-Kamera konnte dieser Betriebsmodus in der Praxis bisher nicht erprobt werden, an dieser Stelle soll daher eine knappe Beschreibung des Strahlengangs genügen, um das Prinzip zu veranschaulichen.

Die gegenüber dem konfokalen Betrieb leicht geänderte Konfiguration für den Weitfeld-Abbildungsmodus ist in Abb. 3.8 wiedergegeben. Hierzu werden die beiden telezentrischen Linsen aus dem Strahlengang geklappt und dafür eine Tubuslinse und eine Ausleuchtungslinse eingesetzt. Diese beiden Elemente bewirken nun, daß der Anregungsstrahl auf den bildseitigen Brennpunkt des Mikroskopobjektivs fokussiert wird, was dazu führt, daß das Objektiv die Probe mit einem kollimierten Strahl von etwa $140\ \mu\text{m}$ Durchmesser ausleuchtet. Das aus dem ausgeleuchteten Bereich vom Objektiv wieder eingesammelte Licht trifft auf die Tubuslinse, die daraus kurz hinter dem dichroitischen Strahlteiler ein reelles Zwischenbild erzeugt. Dieses Bild wird von einer weiteren Linse nachvergrößert und, nach spektraler Filterung durch den holographischen Notch-Filter, auf den geöffneten Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet. Im Spektrographen wird das dispergierende Gitter durch einen einfachen Spiegel ersetzt, was wegen der an dieser Stelle vorhandenen Dreifach-Drehhalterung (*turret*) vom Meßprogramm ferngesteuert geschehen kann. Der Spektrograph bewirkt dann eine einfache 1:1 Abbildung des Eintrittsspalts auf die CCD-Kamera; im Bedarfsfall kann jederzeit das Gitter wieder in den Strahlengang gedreht werden, um Fluoreszenzspektren aufzunehmen.

Die gesamte Optik wurde so konzipiert, daß ein etwa $45 \times 15\ \mu\text{m}^2$ großer Probenausschnitt den CCD-Chip ausfüllt, dies kann durch die Wahl der Nachvergrößerungslinse aber jederzeit etwaigen anderen Bedürfnissen angepaßt werden.

3.4 Die Probenpräparation

Terrylen dotierte *p*-Terphenylkristalle können durch Sublimation einer pulverisierten Mischung der beiden Komponenten unter reduziertem Druck in Inertgasatmosphäre hergestellt werden. Man erhält dünne, einkristalline Plättchen von ausgezeichneter optischer Qualität. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Sublimationsapparatur verwendet, die, wie auch die Sublimationsbedingungen, weitestgehend von S. Kummer [183] übernommen wurde.

Als Rohmaterial diente eine zusammengeschmolzene Mischung von Terrylen und zonen gereinigtem *p*-Terphenyl, die nach dem Erkalten fein pulverisiert wurde. Die Sublimationsapparatur, die in Abb. 3.9 dargestellt ist, wurde zunächst mit einer auf $70\ ^\circ\text{C}$ erwärmten zehnpromzentigen Lösung eines Tensids (*Roth*, RBS 50) gereinigt und danach mit destilliertem Wasser und spektroskopisch reinem Aceton ausgespült. Nach dem Trocknen, Evakuieren und Ausheizen der Apparatur wurden im Stickstoffgegenstrom einige Spatelspitzen des Rohmaterials eingefüllt und danach die Apparatur mehrfach mit Stickstoff gefüllt und evakuiert, wobei zum Schluß der gewünschte Druck eingestellt wurde. Zur Herstellung von Kristallen mit niedrigem Dotierungsgrad eignet sich ein Stickstoffpartialdruck von etwa 50–140 mbar, höher konzentrierte Proben können bei $p(\text{N}_2) = 1\ \text{mbar}$ erhalten werden. Die Sublimation erfolgt dann in einem Ölbad mit einer Temperatur von 180–190°C, ihre Dauer wird nach dem Fortschritt des Kristallwachs-

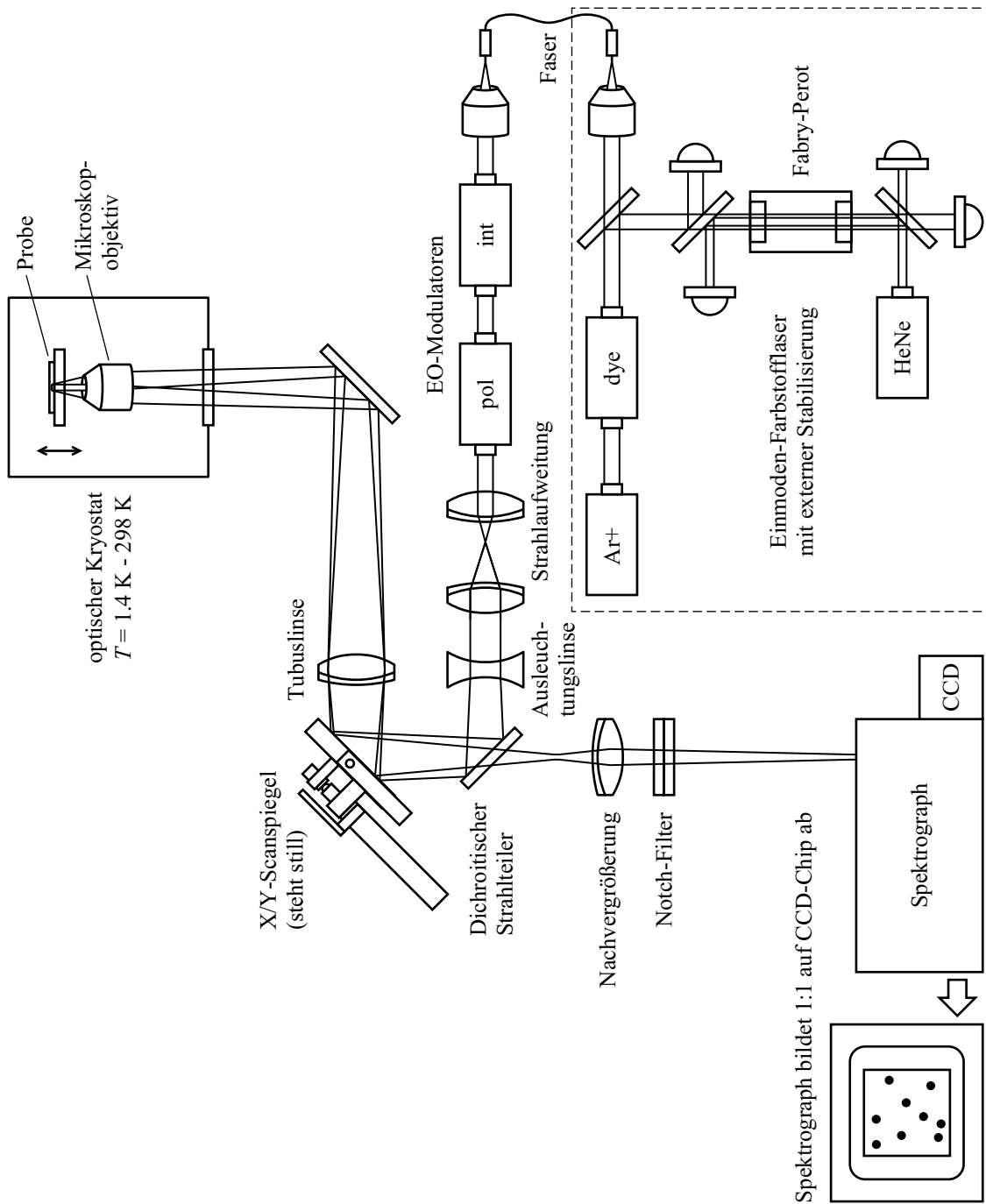


Abb. 3.8: Die leicht abgewandelte Konfiguration der Apparatur für den Weitfeld-Abbildungsmodus, in dem ein größerer Bereich der Probe ausgeleuchtet und auf den räumlich auflösenden Chip einer CCD-Kamera abgebildet wird.

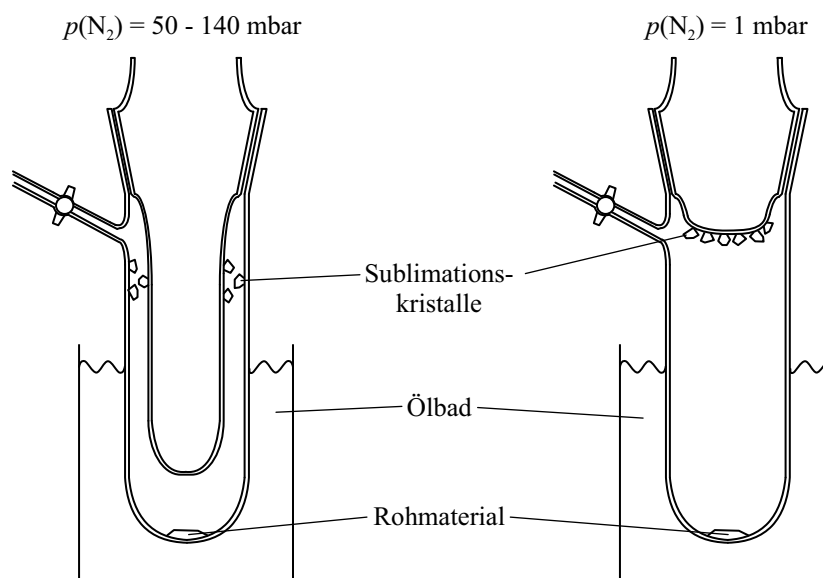


Abb. 3.9: Die zur Herstellung von terrylendotierten *p*-Terphenylkristallen verwendete Sublimationsapparatur. Je nach dem eingestellten Stickstoffdruck wurde ein unterschiedlich langer Kühlfinger benutzt.

tums bemessen. Nach dem langsamen Abkühlen der Apparatur zur Vermeidung von thermischen Verspannungen in den empfindlichen Kristallplättchen werden diese mit aus Papier zurechtgeschnittenen Werkzeugen vorsichtig gepflückt.

Die Sublimationskristalle wachsen dabei immer so, daß die ausgedehnte Fläche parallel zu der kristallographischen (a,b)-Ebene verläuft [192]. Die erhaltenen Proben sind bei Raumtemperatur an Luft über Monate haltbar, ohne daß eine merkliche Veränderung ihrer Qualität auftritt.

4 Experimentelle Ergebnisse

Dieses Kapitel faßt alle gesammelten experimentellen Befunde zusammen, auf denen aufbauend dann im nächsten Kapitel eine detaillierte Hypothese für den Mechanismus des nichtphotochemischen Lochbrennens von Terrylen in *p*-Terphenyl vorgestellt wird. Am Anfang steht dabei die Vorstellung des optischen Schaltens einzelner Moleküle, das in diesem Modellsystem zum ersten Mal kontrolliert, reversibel und reproduzierbar möglich ist. Zur genaueren Charakterisierung dienen dann dispergierte Fluoreszenzspektren der Photoprodukte sowie die Ergebnisse von Stark-Effekt-Messungen am Originalzustand und am primären Photoproduktzustand, wie auch an den beiden photostabilen Einbaulagen von Terrylen. Darauf folgt die Darstellung der Ergebnisse von polarisationsabhängigen Messungen zur Ermittlung der Orientierung der Chromophore sowie eine Beschreibung der wichtigsten Leistungsmerkmale des aufgebauten Tieftemperaturmikroskops (Auflösung, Signal-zu-Rauschen Verhältnis etc.). Eine Zusammenfassung der bei Raumtemperatur durchgeführten Einzelmolekülexperimente an Terrylen in *p*-Terphenyl beschließt dann den experimentellen Teil.

4.1 Optisches Schalten einzelner Moleküle

In der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie konnten bereits sehr früh auch lichtinduzierte Frequenzänderungen einzelner Chromophore nachgewiesen werden [27–30]. In allen Fällen wurden tiefergehende mechanistische Untersuchungen aber durch die Tatsache erschwert, daß die lichtinduzierten Frequenzsprünge von (spontaner) spektraler Diffusion überlagert waren und die einzelnen Chromophore ein sehr uneinheitliches Verhalten zeigten. Zudem konnten oftmals die spektralen Positionen der Photoprodukte nicht identifiziert werden. Bei dem hier untersuchten Modellsystem Terrylen in *p*-Terphenyl zeigen dagegen alle Moleküle aus der Einbaulage X₁ die selben reversiblen Frequenzsprünge, die bei $T < 10$ K nur lichtinduziert erfolgen. Dabei handelt es sich um einen bistabilen primären Photozyklus, an den ein sekundärer Photozyklus mit drei weiteren spektralen Positionen angegliedert ist. Dieses Verhalten soll nun im Detail vorgestellt werden, bevor die genauere spektroskopische Untersuchung der Photoprodukte beschrieben wird.

4.1.1 Der primäre Photozyklus

Regt man ein Terrylenmolekül aus der Site X₁ für längere Zeit resonant an, so wird ein spektraler Sprung zur primären Photosite XY induziert. Dies manifestiert sich in einem plötzlichen Abfall der Fluoreszenzzahlrate auf das Untergrundniveau, bei nachfolgenden

Frequenzscans über die alte spektrale Position bleibt die molekulare Absorptionslinie des photomodifizierten Chromophors dauerhaft verschwunden, solange die Temperatur des Systems unterhalb von etwa 10 K gehalten wird. In der Photosite XY weisen die Terrylenmoleküle eine gegenüber ihrem X_1 -Originalzustand um (843 ± 2) GHz erhöhte Absorptionsfrequenz auf. Weiterhin zeigt sich, daß der Prozeß voll reversibel ist: Durch resonante Anregung des Photoprodukts werden die Chromophore wieder auf ihre ursprüngliche spektrale Position in X_1 zurückgebracht, so daß der gesamte Zyklus mit einem gegebenen Molekül mehrfach wiederholt werden kann. Dabei treten keinerlei spontane (thermisch induzierte) Frequenzshifts auf, so daß die lichtinduzierten Frequenzsprünge eindeutig und langzeitstabil verfolgt werden können. Somit kann in diesem Modellsystem ein reversibler nichtphotochemischer Lochbrennprozeß an einzelnen Molekülen reproduzierbar beobachtet werden. Das gerade beschriebene Verhalten ist in Abb. 4.1 für zwei X_1 Moleküle aus einer sehr niedrig konzentrierten Probe veranschaulicht.

Am Anfang (Abb. 4.1 (a)) befinden sich beide Chromophore auf ihren ursprünglichen spektralen Positionen in der X_1 -Site und die Photosite XY ist leer. Dies ist der Zustand, wie man ihn direkt nach dem Abkühlen der Probe immer vorfindet, die Photosite wird nur durch spektrales Lochbrennen in X_1 populiert. (Genaugenommen gilt dies allerdings nur, sofern die Gesamtkonzentration von Terrylen im Kristall unterhalb eines gewissen kritischen Schwellenwerts liegt. In der vorliegenden Arbeit wurde immer mit wesentlich geringer dotierten Proben gearbeitet.) In der Abbildung wurden die Signale eines der beiden Moleküle alle mit einem Asterisk (*) gekennzeichnet, um die Orientierung zu erleichtern, und alle lichtinduzierten Frequenzsprünge sind durch graue Pfeile angedeutet. Der markierte Chromophor wird zuerst zu einem spektralen Sprung in die Photosite XY gezwungen (b) und von dort durch resonante Anregung wieder zurück in den Originalzustand gebracht (c). Während dieses Sprungzyklusses dient das in X_1 verbliebene Molekül als Frequenzmarker, mit dessen Hilfe gezeigt werden kann, daß der andere Absorber aus dem Photoproduktzustand wieder auf genau seine ursprüngliche spektrale Position zurückkehrt. Das Markermolekül zeigt identische lichtinduzierte Übergänge nach XY (d), die ebenfalls reversibel sind (was in der Abbildung allerdings nicht dargestellt ist). Bringt man beide Absorber gleichzeitig in den Photoproduktzustand (e), so manifestiert sich die identische Sprungweite der Chromophore darin, daß das spektrale Muster aus X_1 in XY genau reproduziert wird.

Dieses wohldefinierte und reproduzierbare Verhalten ist das besondere Kennzeichen des Modellsystems Terrylen in *p*-Terphenyl; kein anderes von den Systemen, in denen bisher spektrales Lochbrennen einzelner Chromophore beobachtet werden konnte [27–30] bietet auch nur annähernd solche guten Bedingungen für mechanistische Untersuchungen. In niedrig konzentrierten Kristallen (etwa 10^{-11} mol/mol) zeigen alle X_1 -Moleküle identische Frequenzsprünge von $\Delta\nu = (843 \pm 2)$ GHz, wobei die Streuung der Sprungweiten innerhalb ein und derselben Probe maximal 500 MHz beträgt. Da die Terrylenlänge selbst eine Störung des idealen *p*-Terphenyl-Kristallgitters darstellen, führt eine Erhöhung des Dotierungsgrades zu größeren Variationen der Sprungweiten. Die Terrylen-Konzentration kann allerdings um mindestens 2–3 Größenordnungen erhöht werden, ohne daß dabei die 1%-Schwelle überschritten wird. Dies ist in Abb. 4.2 veranschaulicht, in der die optische Manipulation einer spektralen Landschaft demonstriert

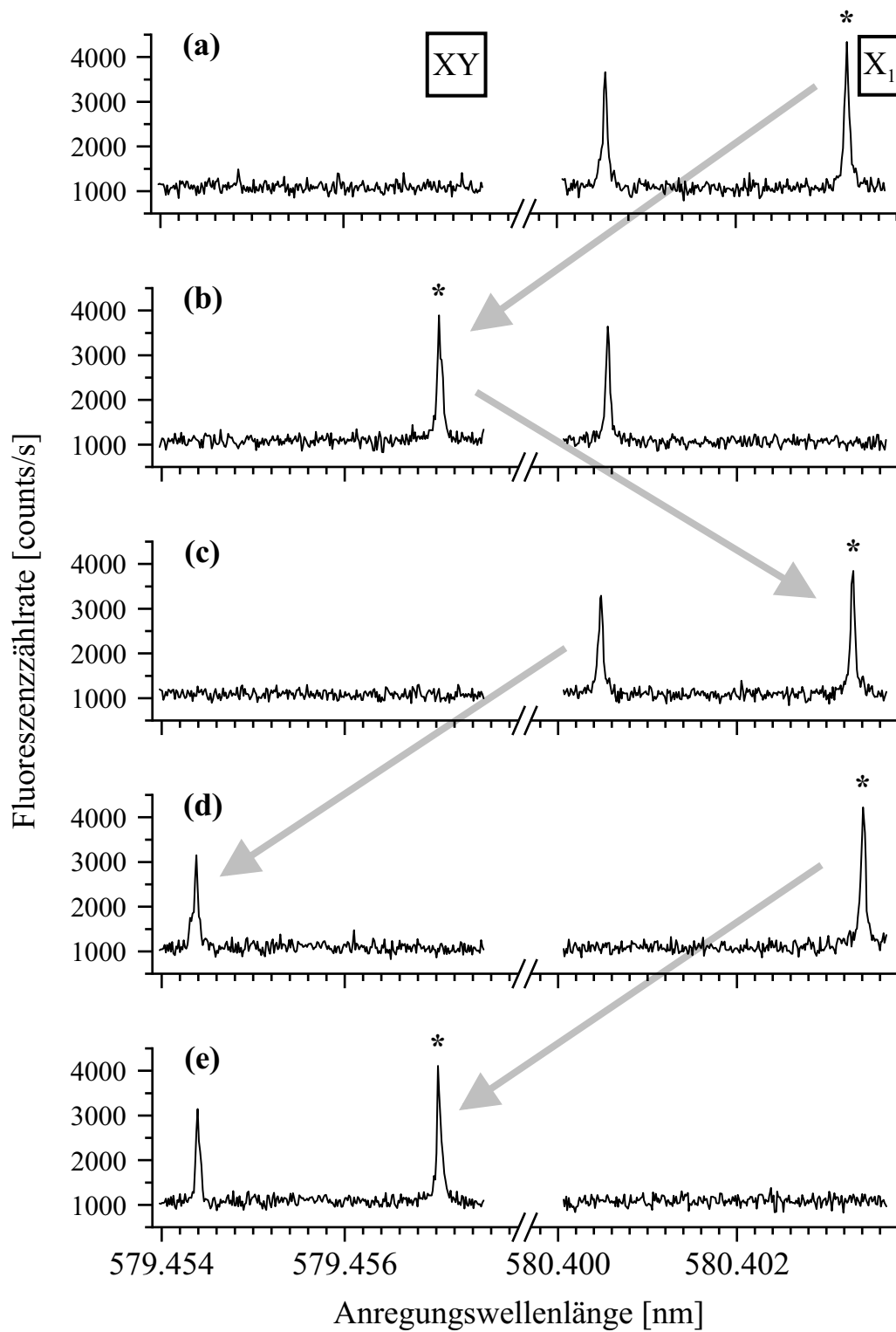


Abb. 4.1: Optisches Schalten einzelner Moleküle: Jeder graue Pfeil symbolisiert einen licht-induzierten Frequenzsprung. ($T = 1.4$ K, weitere Einzelheiten im Text)

wird. Zur Aufnahme einer solchen spektralen Landschaft werden Fluoreszenzanregungsspektren, wie sie in Abb. 4.1 zu sehen sind, an verschiedenen Stellen der Probe aufgezeichnet und in einer pseudo-dreidimensionalen Darstellung aufgetragen, wobei die Fluoreszenzintensität die z -Achse liefert. Die einzelnen Moleküle sind dann durch eine Orts- und eine Frequenzkoordinate eindeutig identifiziert und können durch längere resonante Anregung nach Belieben zwischen der X_1 - und der XY -Landschaft verschoben werden. Im vorliegenden Fall wurden fünf Chromophore, die in der Abbildung markiert und numeriert wurden, in den Photoproduktzustand gebracht. Das spektrale Muster aus der X_1 -Site wird dabei gut reproduziert, einzig Molekül Nr. 5 zeigt eine um etwa 1 GHz (0.1 %) abweichende Sprungweite. Der lichtinduzierte Rücktransfer der Absorber in die X_1 -Site stellt schließlich das ursprüngliche Muster identisch wieder her. Das hier vorgestellte Beispiel zeigt auch, daß der Prozeß gut kontrolliert und über einen Zeitraum von mehreren Stunden stabil beobachtet werden kann. (Die Aufnahme der einzelnen spektralen Landschaften dauert jeweils circa 40 Minuten.)

Insgesamt konnte das in den Abbildungen 4.1 und 4.2 exemplifizierte Verhalten an bisher etwa 100 X_1 -Molekülen, die aus über 15 verschiedenen Proben stammten, nachgewiesen werden. Dies erklärt die Eignung von Terrylen/ p -Terphenyl als Modellsystem zur Untersuchung von nichtphotochemischem Lochbrennen: Ein offensichtlich wohldefinierter Mechanismus kann an beliebig vielen einzelnen Absorbern beobachtet werden, so daß eine Kombination von verschiedenen spektroskopischen Techniken zu seiner Aufklärung angewendet werden kann. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die empfindlichen Sublimationskristalle sorgfältig ausgewählt und beim Einkleben und Abkühlen äußerst schonend behandelt werden müssen.

4.1.2 Der sekundäre Photozyklus

Abgesehen von dem gerade vorgestellten Hauptzyklus X_1 - XY gibt es noch einen sekundären Photozyklus mit drei weiteren spektralen Positionen, welcher von XY aus zugänglich ist. Eine resonante Anregung des Photoproduktzustandes führt nämlich nur in etwa 85 % der Fälle zur Rückkehr in die X_1 -Konformation. Bei den restlichen 15 % der Lochbrennprozesse in XY wird eine noch kurzweiliger liegende Photosite (XY') populiert, von der aus zwei weitere Zustände (XY'' und XY''') erreicht werden können. Die Lage aller dieser aus X_1 direkt und indirekt zugänglichen Photosites ist in Abb. 4.3 veranschaulicht. Typischerweise können fünf bis zehn X_1 - XY -Zyklen durchlaufen werden, bevor die Chromophore nach dem Wegbrennen aus XY nicht in X_1 , sondern in der XY' -Site auftauchen. Danach kann man ähnliche lichtinduzierte Sprungzyklen XY' - XY'' und XY'' - XY''' herbeiführen, aber keine direkten Übergänge XY' - XY''' oder eine lichtinduzierte Rückkehr nach X_1 oder XY . Somit kann die Absorptionsfrequenz eines X_1 -Moleküls um insgesamt 1644 GHz erhöht werden (XY'''), wobei dies immer schrittweise geschieht, ohne daß eine der dazwischen liegenden spektralen Positionen (XY , XY' und XY'') ausgelassen wird. Eine kurzzeitige Erhöhung der Temperatur über 20 K bewirkt dabei immer eine Rückkehr aller Chromophore auf ihre ursprüngliche spektrale Position in X_1 . Beispielhaft für das soeben geschilderte Verhalten zeigt Abb. 4.4 die spektrale Spur des markierten (*) X_1 -Moleküls aus Abb. 4.1 über einen Zeitraum von

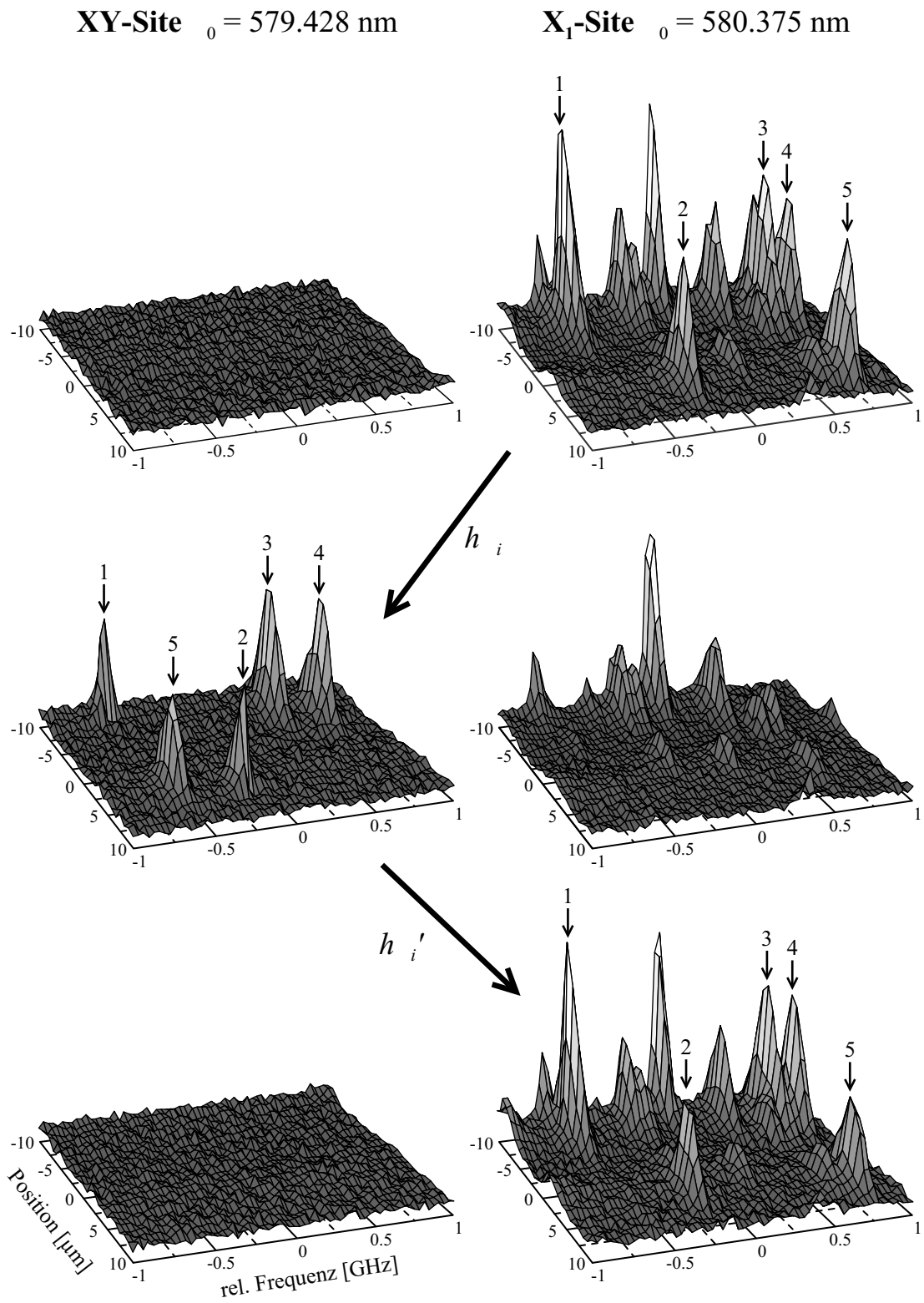


Abb. 4.2: Die optische Manipulation einer spektralen Landschaft ($T = 2.1 \text{ K}$).

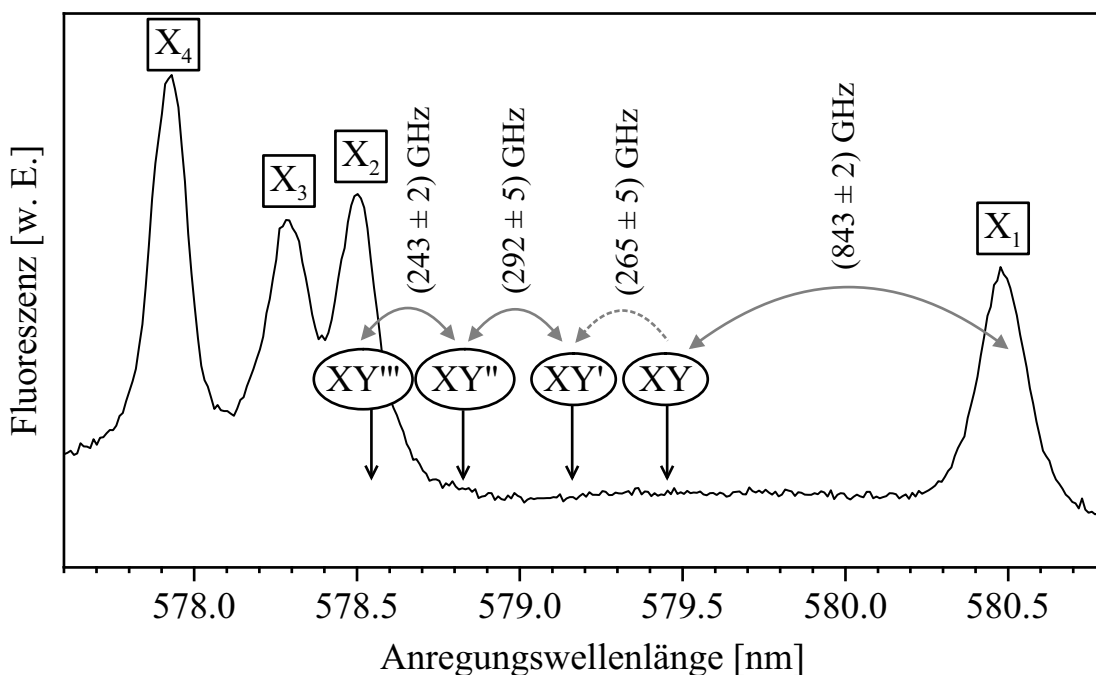


Abb. 4.3: Alle von der X_1 -Site von Terrylen in *p*-Terphenyl aus zugänglichen Photosites. Der primäre Prozeß ist dabei der bistabile Photozyklus X_1 - XY . Von XY aus ist mit etwa 15 % Wahrscheinlichkeit die sekundäre Photosite XY' zugänglich, wonach dann ähnliche lichtinduzierte Frequenzsprünge XY' - XY'' und XY'' - XY''' beobachtet werden können. Zur Orientierung wurde ein Ausschnitt aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum einer hochkonzentrierten Probe (Abb. 2.14) eingefügt, aus dem zusätzlich noch die Lage der Sites X_2 - X_4 zu ersehen ist.

24 Stunden. Dabei steht jeder Pfeil für einen lichtinduzierten Frequenzsprung; die lange Zeit zwischen einzelnen Sprüngen ist durch die Suche nach den spektralen Positionen begründet, von denen einige vor der Aufnahme dieser Spur nicht bekannt waren und erst identifiziert werden mußten.

Die exzellente Langzeitstabilität des Sprungverhaltens konnte dadurch unter Beweis gestellt werden, daß die beiden Chromophore aus Abb. 4.1, die sowohl räumlich wie auch spektral von den anderen Absorbern in einer äußerst niedrig dotierten Probe gut isoliert waren, über einen Zeitraum von insgesamt 22 Tagen beobachtet werden konnten. Obwohl die Temperatur des Kryostaten dabei über Nacht und über die Wochenenden jeweils etwa 70 K erreichte, konnten die beiden Chromophore nach dem morgendlichen Abkühlen auf 1.4 K immer wieder auf ihren alten Positionen aufgefunden und erneut untersucht werden. Exemplarisch für diese Langzeitbeobachtung gibt Tabelle 4.1 die dabei aufgezeichneten Daten des markierten Moleküls aus Abb. 4.1 wieder und stellt damit eine Art „spektrales Tagebuch“ des Absorbers dar. Von Tag zu Tag zeigen sich dabei leichte Änderungen der molekularen Absorptionsfrequenzen, die allerdings im Bereich der durch Luftdruckschwankungen verursachten Ungenauigkeit des damals verwendeten Wavemeters (± 0.003 nm) liegen. Das Sprungverhalten selbst bleibt hierbei aber auf je-

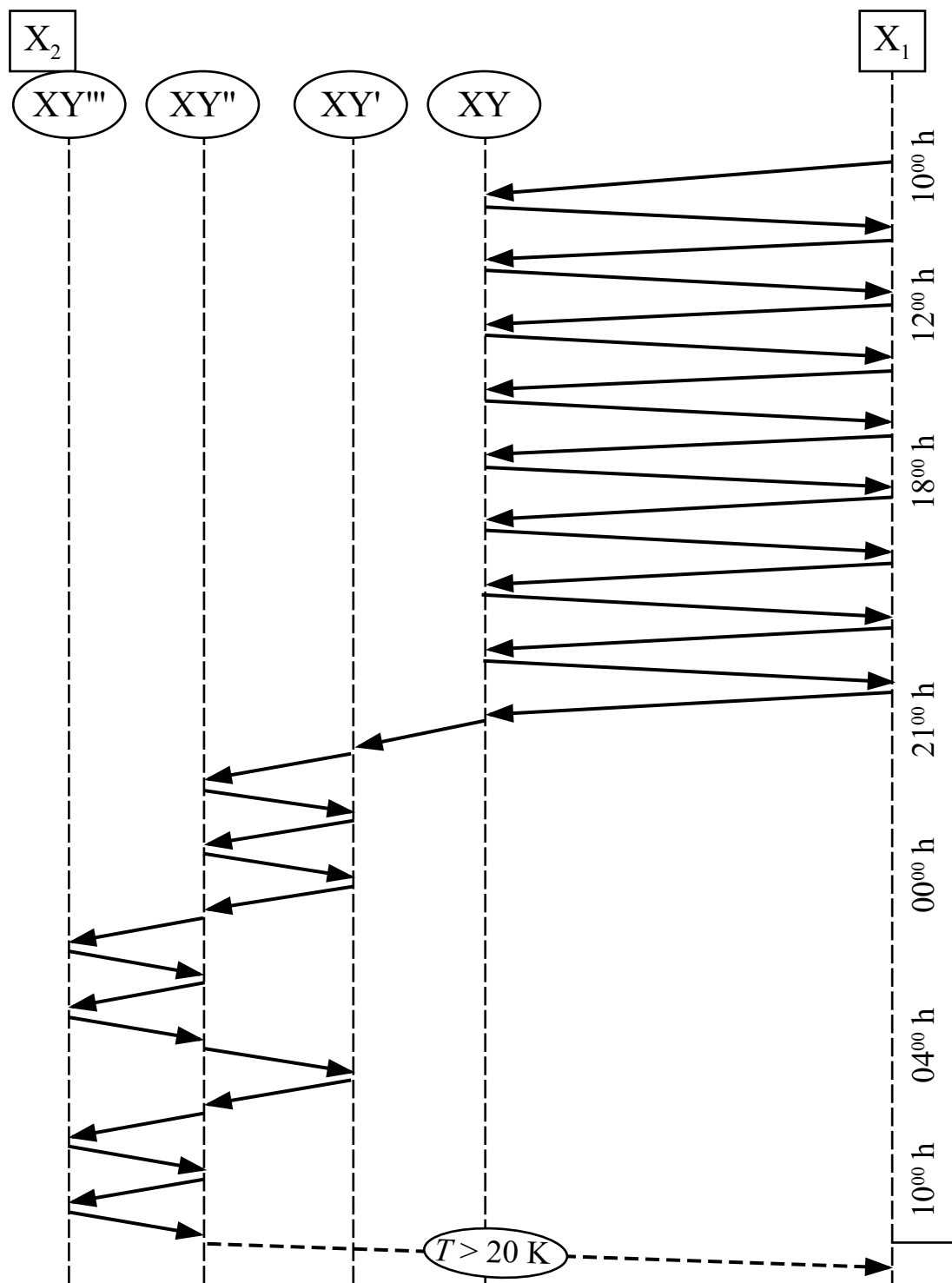


Abb. 4.4: Die spektrale Spur des markierten (*) Terrylenmoleküls aus Abb. 4.1 über einen Zeitraum von 24 Stunden ($T = 1.4$ K). Zunächst wird der Hauptzyklus X_1 - XY achtmal durchlaufen, danach die Nebenzyklen XY' - XY'' und XY'' - XY''' . Eine Temperaturerhöhung über 20 K bewirkt die Rückkehr zur ursprünglichen Position in X_1 .

| Datum | Spektrale Position (λ_{abs} [nm]) | | Zahl der X_1 -XY Sprungzyklen | weitere spektrale Positionen (λ_{abs} [nm]) |
|--------------------|--|---------------|---------------------------------------|---|
| | in X_1 | in XY | | |
| 28. 11. 95 | 580.400 | 579.456 | 1 | keine |
| 29. 11. | 580.399 | 579.455 | 1 | keine |
| 30. 11. | 580.400 | 579.457 | 4 | keine |
| 01. 12. | 580.400 | 579.456 | 3 | 579.158 |
| 04. 12. | 580.398 | 579.453 | 3 | keine |
| 05. 12. | 580.400 | 579.453 | 3 | 579.154 |
| 08. 12. | 580.397 | 579.451 | 4 | keine |
| 11. 12. 12. 12. | 580.398 | 579.453 | 8 | 579.153, 578.828, 578.556 |
| 13. 12. | 580.403 | 579.457 | 1 | keine |
| 14. 12. | 580.403 | 579.457 | 2 | keine |
| 19. 12. | 580.399 | nicht besucht | 0 | keine |

Tabelle 4.1: Das „spektrale Tagebuch“ des markierten (*) Moleküls aus Abb. 4.1. Für jeden Tag sind die Absorptionswellenlängen in X_1 und XY angegeben, sowie die Anzahl der durchlaufenen Photozyklen zwischen diesen beiden Sites. Wenn dabei von XY aus weitere spektrale Positionen besucht wurden, so sind die zugehörigen Wellenlängen ebenfalls aufgelistet. Die spektrale Spur aus Abb. 4.4 ist ein Teil der hier zusammengefaßten Daten und wurde am 11. und 12. 12. aufgenommen.

den Fall über den gesamten Zeitraum konstant und reproduzierbar. Im Zuge der weiteren Untersuchungen konnte außerdem gezeigt werden, daß sich auch die sekundären Photosites XY' bis XY''' ebenso gut von einem X_1 -Chromophor zum nächsten reproduzieren lassen wie die primäre Photosite XY. Dies wurde bei etwa einem Drittel der untersuchten Absorber überprüft und dabei in jedem Fall bestätigt. Somit müssen für alle auftretenden spektralen Verschiebungen wohldefinierte konformelle Umordnungen verantwortlich sein, die eine intrinsische Eigenschaft der besonderen X_1 -Einbaugeometrie darstellen. Bevor die durchgeführten weitergehenden spektroskopischen Untersuchungen dieser Strukturänderungen dargestellt werden, soll im nächsten Abschnitt noch kurz die lichtinduzierte Natur des X_1 -XY-Übergangs genauer quantifiziert werden.

4.1.3 Die Lochbrennquanteneffizienz in X_1 und XY

Um die lichtinduzierte Natur der X_1 -XY Frequenzsprünge zu belegen und eine Abschätzung über die Lochbrennquanteneffizienz zu erhalten, wurde ein X_1 -Molekül mit zwei verschiedenen Anregungsintensitäten jeweils etwa 50 mal nach XY gebracht und von dort lichtinduziert wieder zurückgeholt. Die dabei erhaltenen Verteilungen der Wegbrennzeiten aus X_1 sind in Abb. 4.5 dargestellt. Nach (2.26) ausgewertet erhält man aus den Histogrammen die charakteristischen Wegbrennzeiten $\tau_0 = (34 \pm 3)$ s für $I = 250$ mW/cm²

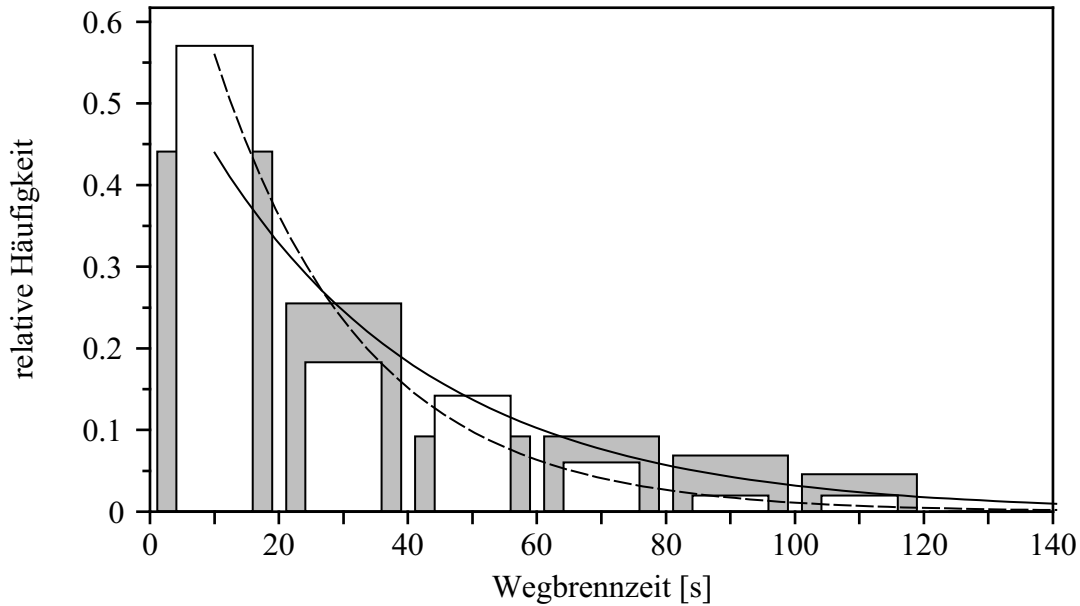


Abb. 4.5: Die intensitätsabhängige Stabilität eines X_1 -Moleküls ($\lambda_0 = 580.380$ nm) bei fortgesetzter resonanter Anregung ($T = 2.5$ K). Die beiden Histogramme geben jeweils die Verteilung der Wegbrennzeiten, also der Wartezeiten auf einen nichtphotochemischen Lochbrennprozeß, wieder, und zwar für eine Anregungsintensität von $I = 250$ mW/cm² (graue Säulen) und $I = 500$ mW/cm² (weiße Säulen). Beide Histogramme basieren auf einer Binbreite von $\Delta t = 20$ s, sind aber unterschiedlich dargestellt, um die Sichtbarkeit aller grauen Säulen zu gewährleisten. Die Auswertung mit monoexponentiellen Abklingkurven nach (2.26) ergibt die charakteristischen Zeiten $\tau_0 = (34 \pm 3)$ s für $I = 250$ mW/cm² (durchgezogene Kurve) und $\tau_0 = (23 \pm 3)$ s für $I = 500$ mW/cm² (gestrichelte Kurve).

und $\tau_0 = (23 \pm 3)$ s für $I = 500$ mW/cm². Diese Verkürzung der mittleren Wartezeit auf das Eintreten eines Lochbrennprozesses bei der Erhöhung der Anregungsintensität I zeigt, daß es sich in der Tat um einen lichtinduzierten Vorgang handelt. Im Rahmen der Fehlergrenzen wird also bei der Verdoppelung der Anregungsintensität wie erwartet in etwa die Halbierung der mittleren Wegbrennzeit beobachtet. Der hohe zeitliche Aufwand beim alternierenden Anfahren der spektralen Positionen X_1 und XY bedingt dabei den Stichprobenumfang von nur etwa 50 Lochbrennprozessen bei jeder der beiden Intensitäten. Die damit verbundene schlechte Statistik ist vermutlich dafür verantwortlich, daß das Verhältnis 2:1 nicht genau erreicht wird.

Aus diesen Daten kann nun gemäß (2.28) die Lochbrennquanteneffizienz berechnet werden. Der molekulare Peakabsorptionsquerschnitt von Terrylen bei tiefen Temperaturen ist zu $\sigma = 2.2 \cdot 10^{-10}$ cm² abgeschätzt worden [30], wegen der besonderen Orientierung der Terrylenmoleküle in den *p*-Terphenyl-Sublimationskristallen [183] muß dieser Wert in unserem Fall noch mit dem Faktor $\cos^2(88^\circ)$ multipliziert werden. Mit der Absorptionwellenlänge $\lambda_0 = 580.380$ nm des untersuchten Moleküls in X_1 ergibt sich daraus die Quanteneffizienz $\Phi_{\text{HB}} \approx 1.5 \cdot 10^{-7}$ für das nichtphotochemische Lochbrennen in der

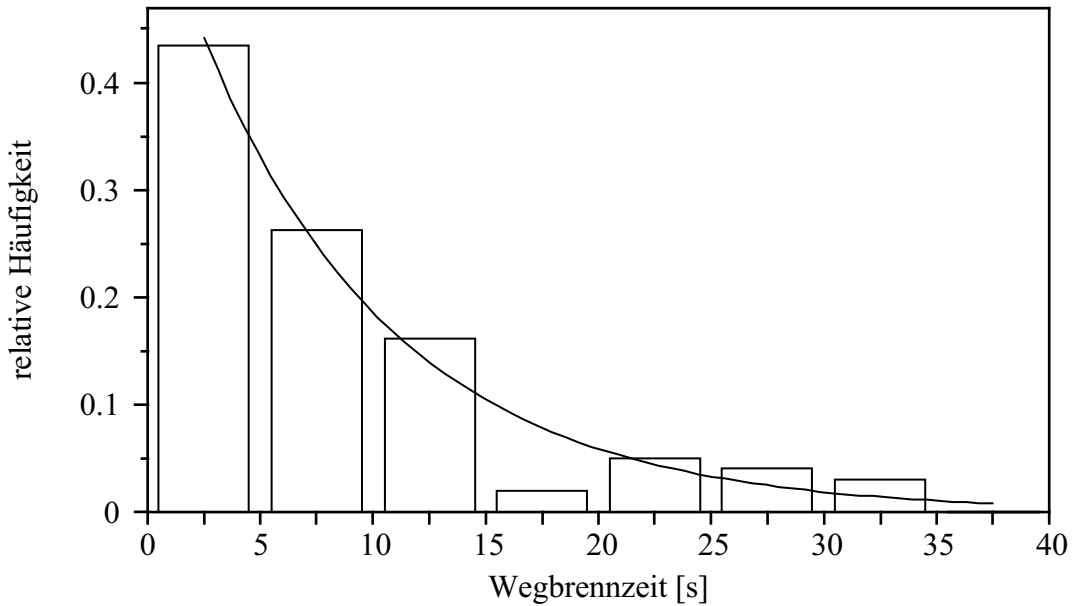


Abb. 4.6: Die Wegbrennstatistik des Moleküls aus Abb. 4.5, diesmal für die XY Photosite ($\lambda_0 = 579.435$ nm) und eine Anregungsintensität $I = 75$ mW/cm². Die Auswertung ergibt hier eine charakteristische Wegbrennzeit $\tau_0 = (9 \pm 1)$ s für den monoexponentiellen Fit (durchgezogene Linie).

X_1 -Site. In der Photosite XY sind die Absorber etwa eine Größenordnung weniger stabil, was an dem entsprechenden Histogramm in Abb. 4.6 ersichtlich ist, aus dem sich eine Lochbrennquanteneffizienz $\Phi_{\text{HB}} \approx 1.9 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Die restlichen Photosites zeichnen sich durch eine noch geringere Photostabilität aus, so daß die Moleküle dort zwar in schnellen Frequenzscans noch beobachtet werden können, aber kaum mehr für resonante Experimente geeignet sind. Einzig XY''' zeigt eine Lochbrennquanteneffizienz, die beinahe so niedrig wie die von X_1 zu sein scheint.

4.2 Fluoreszenzspektren der Photoprodukte

Die Intensitätsverteilung bei vibronischen Banden in dispergierten Fluoreszenzspektren hängt ab von der Konformation der untersuchten Absorber und von der Art der strukturellen Relaxationen des Wirtsgitters, welche die elektronische Anregung des Gastes begleiten. Somit erschien es vielversprechend, Fluoreszenzspektren der verschiedenen Photosites aufzunehmen und diese mit denen des Originalzustandes und der drei anderen Sites zu vergleichen, um Hinweise auf die mit den spektralen Sprüngen verbundenen konformellen Umordnungen zu erhalten. Zum besseren Verständnis der nachfolgend geschilderten Experimente werden an dieser Stelle zunächst kurz die Ergebnisse von Vorarbeiten zusammengefaßt, die gemeinsam mit S. Kummer durchgeführt und durch Berechnungen von C. Kryschi et al. ergänzt wurden [164].

Bei Aufnahme von Fluoreszenzspektren der vier Sites X_1 - X_4 in hochkonzentrierten

Terrylen/*p*-Terphenylkristallen fällt auf, daß in den Spektren eine zusätzliche niederfrequente ($\tilde{\nu} < 300 \text{ cm}^{-1}$) Normalschwingung samt ihrer Kombinationsbanden zu beobachten ist, die beim Einbau von Terrylen in andere Matrizen nicht sichtbar ist [176–182]. Dies ist in Abb. 4.7 veranschaulicht, in welcher diese Fluoreszenzspektren der Sites X_1 – X_4 einem Fluoreszenzspektrum von Terrylen in Polyethylen gegenübergestellt werden. Eine Analyse der Normalschwingungen von planarem Terrylen (D_{2h} -Symmetrie) sagt nur eine niederfrequente totalsymmetrische (A_g) Mode voraus, bei der es sich um eine longitudinale Atmungsschwingung des gesamten Moleküls handelt [164]. Weiterhin wird allerdings auch eine A_u -symmetrische Torsionsmode vorhergesagt, die in ihrer Energie fast entartet zu der A_g -Schwingung ist. Somit kann durch Verzerrungen des Terrylengerüsts ein Intensitätstransfer aus der A_g -Mode in diese normalerweise nicht Franck–Condon–aktive A_u -Mode stattfinden, weil in einer Terrylenkonformation mit erniedrigter Symmetrie beide Schwingungen zur totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung gehören. Hierfür kommt zum Beispiel eine helikale Verdrillung des Terrylengerüsts entlang seiner Längsachse in Frage, was zu einer Konformation mit D_2 -Symmetrie führt [164]. Problematisch bei der Umsetzung dieser Überlegungen ist allerdings, daß man aus Rechnungen am freien Terrylen nicht eindeutig ableiten kann, welche der beiden in *p*-Terphenyl auftretenden Banden $\nu_{11} = 245 - 248 \text{ cm}^{-1}$ oder $\nu_{13} = 255 - 258 \text{ cm}^{-1}$ [164] – der totalsymmetrischen Schwingung des planaren Terrylens entspricht. Immerhin läßt sich aber zeigen, daß das Intensitätsverhältnis $I_{\nu_{11}}/I_{\nu_{13}}$ offensichtlich mit der Photostabilität der betreffenden Site korreliert ist, wobei die stabilen Sites X_2 und X_4 eine deutlich verminderte relative Intensität von ν_{13} aufweisen: $I_{\nu_{11}}/I_{\nu_{13}}$ ist 1:0.95 in X_2 und 1:1 in X_4 , verglichen mit 1:1.4 in X_1 und 1:1.3 in X_3 . Dies wurde mit einer verstärkten Verzerrung der Terrylengeometrie in den beiden instabilen Einbaulagen gleichgesetzt [164]. Fluoreszenzspektren der Photosites könnten somit zumindest darüber Aufschluß geben, ob an den spektralen Sprüngen eine konformelle Änderung der Chromophore selbst beteiligt ist.

Da die Photostabilität in X_1 und den Photosites äußerst gering ist, konnten dort bislang keine dispergierten Fluoreszenzspektren einzelner Moleküle aufgenommen werden. Statt dessen wurde ein kleines Ensemble von 10–15 Absorbern wiederholt zu den verschiedenen spektralen Positionen geschickt, wo jeweils ein Fluoreszenzspektrum aller dieser Chromophore aufgenommen wurde, in dem zumindest die beiden intensiven Banden ν_{11} und ν_{13} aufgelöst werden konnten. Dieses Verfahren bringt natürlich zwangsläufig eine gewisse Ensemblemittelung mit sich, daß aber dennoch ein charakteristischer Effekt beobachtet werden kann, ist in Abb. 4.8 zu sehen, welche auch die gerade geschilderte Vorgehensweise weiter verdeutlicht. Die linke Seite der Abbildung zeigt die Fluoreszenzanregungsspektren der Chromophore im Originalzustand X_1 und in der Photosite XY. Ganz offensichtlich gibt es kleinere Abweichungen in der Sprungweite von einem Molekül zum nächsten, was durch die im Vergleich zu Abb. 4.1 wesentlich höhere Konzentration der Chromophore verursacht wird. Daher ist es aus den gezeigten Spektren nicht möglich, die Signale in X_1 eindeutig mit denen in XY zu korrelieren. Hierzu wäre ein schrittweises Transferieren der Moleküle notwendig gewesen, bei dem jedes neue Signal in der Photosite eindeutig dem gerade weggebrannten Chromophor hätte zugeordnet werden können. Da diese Information für die Auswertung der hier vorgestellten Daten aber nicht relevant ist, wurde auf diese aufwendigere Prozedur verzichtet. Zunächst wurde in X_1

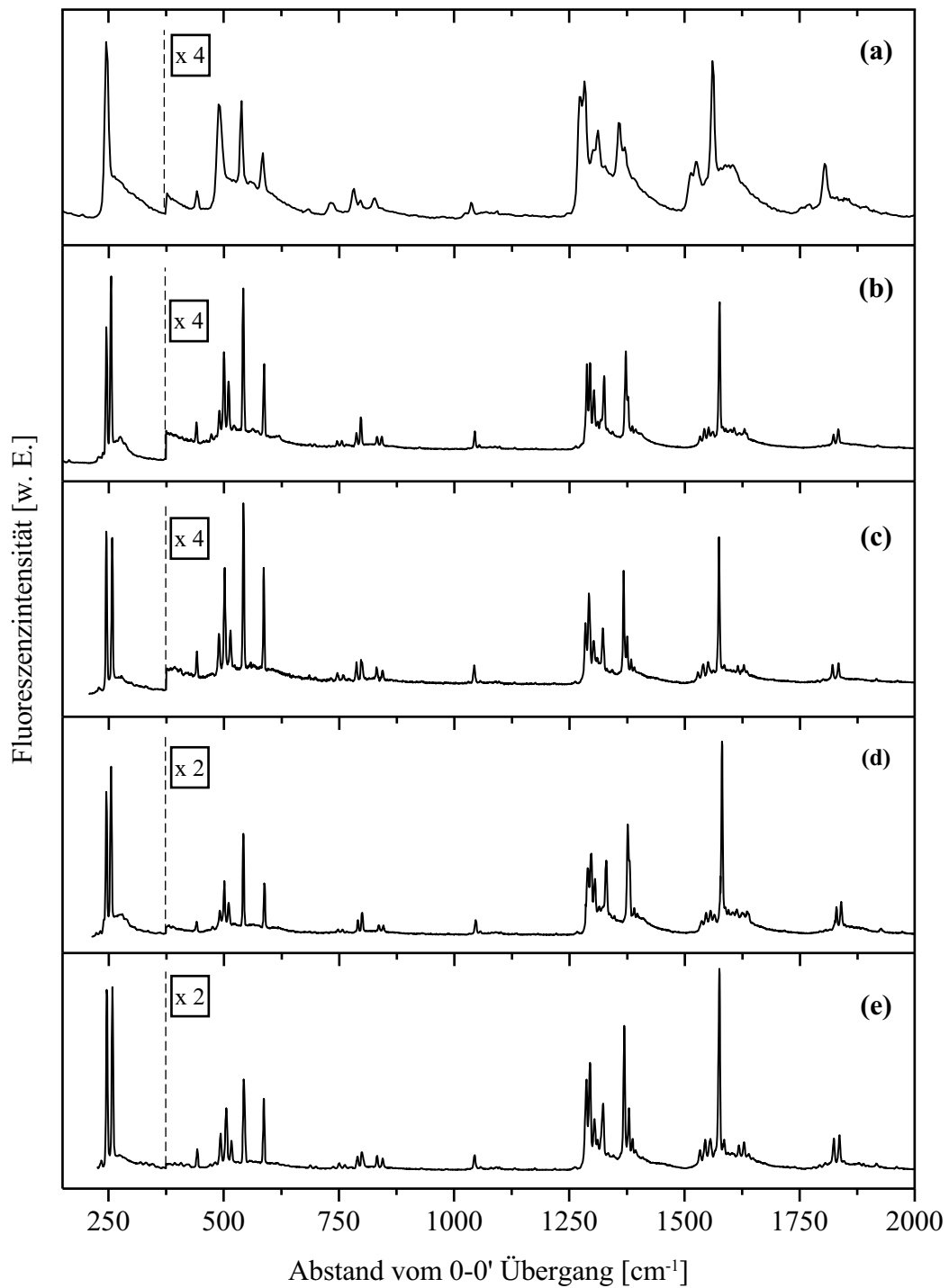


Abb. 4.7: Ausschnitte aus den Tieftemperatur-Fluoreszenzspektren (Ensemble-Spektren) von Terrylen in (a) Polyethylen und (b)–(e) *p*-Terphenyl. Die Spektren (b)–(e) entsprechen dabei den Einbaulagen X₁–X₄. Für Terrylen in *p*-Terphenyl charakteristisch ist das Auftreten einer zusätzlichen niederfrequenten Normalschwingung im Bereich um 250 cm⁻¹. (nach [183])

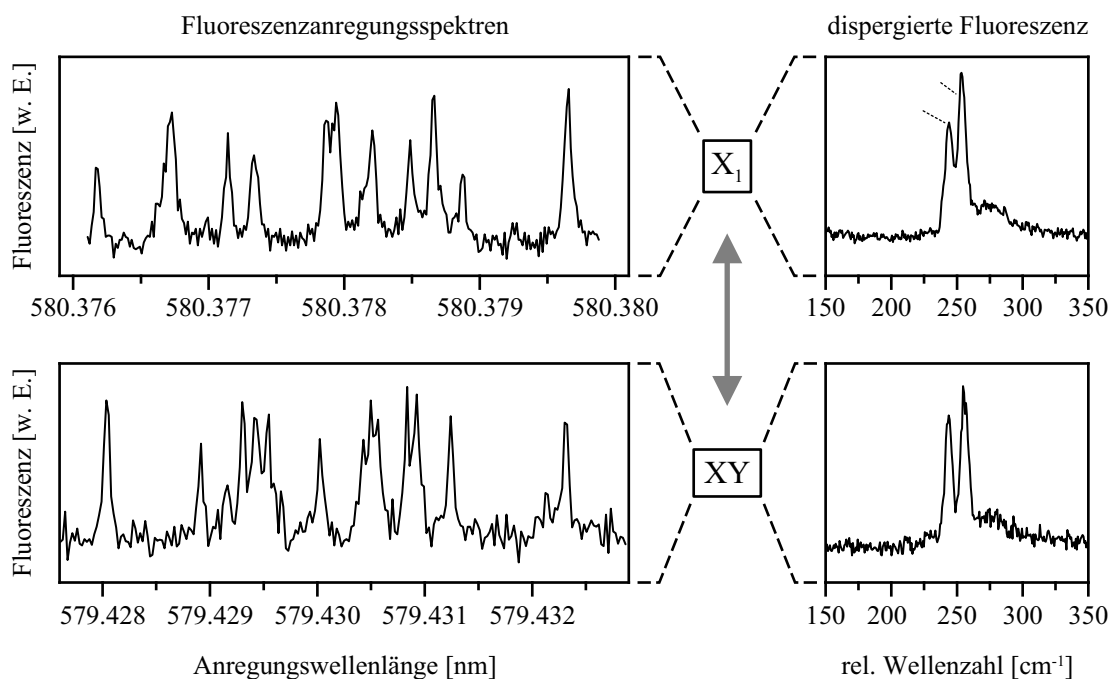


Abb. 4.8: Fluoreszenzanregungs- und dispergierte Fluoreszenzspektren eines kleinen Ensembles von Terrylenmolekülen, welches zehn mal lichtinduziert von X_1 nach XY und zurück transferiert wurde ($T = 2.4$ K). Die Fluoreszenzspektren wurden aufgenommen, indem die Anregungswellenlänge wiederholt über die links gezeigten spektralen Bereiche verstimmt wurde, wobei die emittierte Fluoreszenz mit einem 0.45 m Spektrographen und einer CCD-Kamera aufgenommen wurde. Die aus diesen alternierenden Prozessen erhaltenen Spektren wurden für beide spektralen Positionen aufsummiert und auf der rechten Seite dargestellt. Die Gesamtintegrationszeit betrug dabei 50 Minuten pro Fluoreszenzspektrum.

der Farbstofflaser wiederholt in jeweils 0.25 s über den auf der linken oberen Seite von Abb. 4.8 dargestellten spektralen Bereich verstimmt. Dadurch wurde sichergestellt, daß jedes einzelne Molekül nur immer kurz in Resonanz war, aber andererseits durch die rasche Abfolge der Absorber insgesamt ein ausreichend hohes Fluoreszenzsignal detektiert werden konnte. Dieses wurde mit einem 0.45 m Spektrographen dispergiert und auf einen pixelierten CCD-Detektor abgebildet. Während der Aufnahme (fünf Minuten) wurde dabei bereits immer ein großer Teil der Absorber in die Photosite gebracht. Da auf dem CCD-Chip der rechts oben dargestellte Ausschnitt des Spektrums simultan erfaßt werden kann, führte dies aber nicht zu Artefakten bei der relativen Höhe der beiden Banden. Alle verbleibenden Chromophore wurde anschließend durch resonante Anregung ebenfalls in die Photosite gebracht, wo dann die Messung nach der gleichen Prozedur wiederholt wurde. Insgesamt wurde das kleine Ensemble von Absorbern auf jeder der beiden Positionen zehnmals der Messung unterworfen, um durch Summierung der einzelnen Aufnahmen die auf der rechten Seite von Abb. 4.8 dargestellten Fluoreszenzspektren zu erhalten.

Offensichtlich ändert sich das Intensitätsverhältnis $I_{\nu_{11}}/I_{\nu_{13}}$ ganz entscheidend, wenn

die Terrylenmoleküle in die Photosite XY übergehen. Diese Tatsache wurde mit drei anderen Sätzen von Chromophoren an jeweils deutlich anderen Stellen auf der verwendeten Probe überprüft und in jedem Fall quantitativ bestätigt. Der in Abb. 4.8 sichtbare Trend – eine Vergrößerung des Intensitätsverhältnisses $I_{\nu_{11}}/I_{\nu_{13}}$ beim Übergang zu kürzeren Absorptionswellenlängen – setzt sich dabei in den sekundären Photosites weiter fort. Dies ist in Abb. 4.9 zu sehen, welche die Fluoreszenzspektren eines Mini-Ensembles zeigt, das nach der gerade vorgestellten Methode auf vier der fünf spektralen Positionen untersucht werden konnte. Interessanterweise stellt man fest, daß die zunehmende spektrale Annäherung der X_1 -Moleküle an die X_2 -Site (vgl. Abb. 4.3) mit der Angleichung

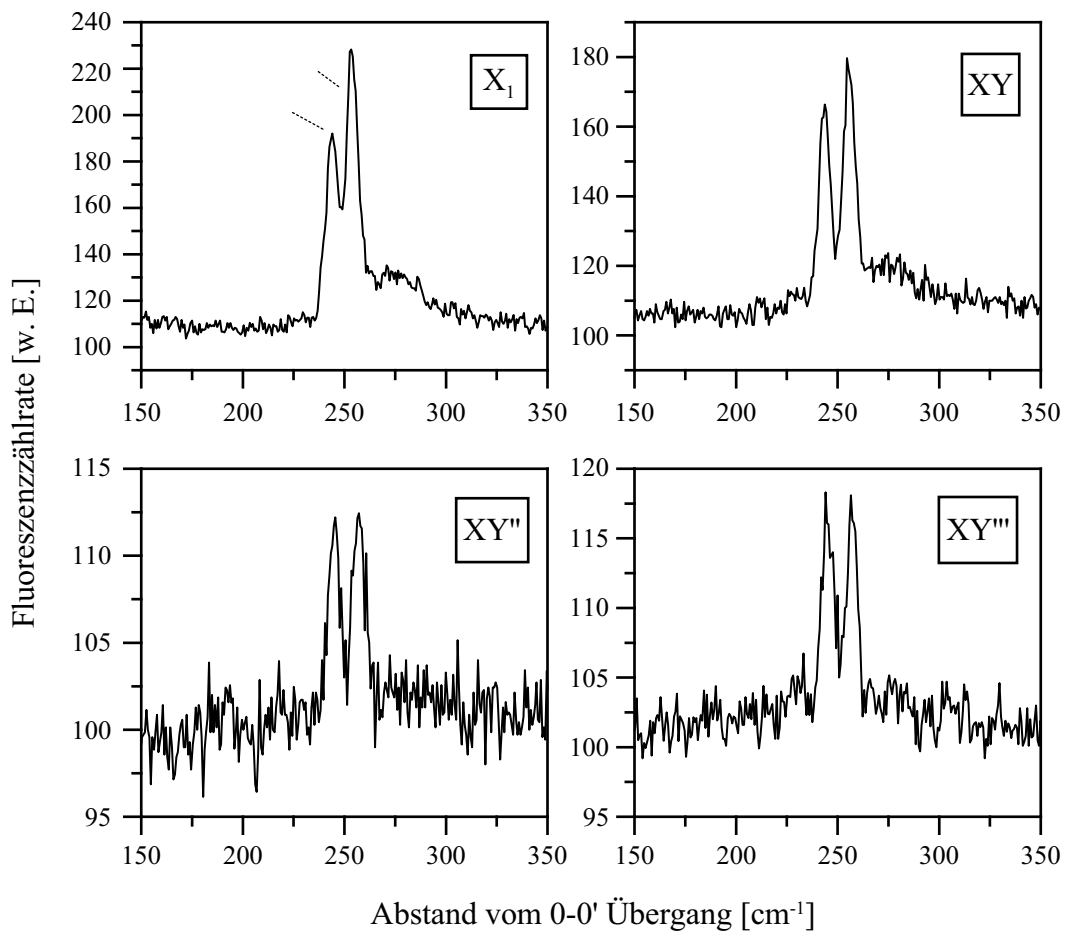


Abb. 4.9: Ausschnitte aus den Fluoreszenzemissionsspektren eines kleinen Ensembles von Terrylenmolekülen in *p*-Terphenyl bei $T = 2.4$ K. Die Spektren wurden durch Anregung des jeweiligen 0 – 0' Übergangs der Sites X_1 , XY, XY'' und XY''' nach der bei Abb. 4.8 beschriebenen Technik erhalten. Die Prozedur mußte für jede spektrale Position mehrfach durchgeführt werden, um ein ausreichendes Signal-zu-Rauschen Verhältnis zu erzielen (Gesamtintegrationszeit jeweils 50 Minuten). Die verminderte Photostabilität von XY und besonders von XY'' und XY''' schlägt sich dabei in der Qualität der Spektren nieder; in XY' war das Experiment überhaupt nicht durchführbar.

des Verhältnisses $I_{\nu_{11}}/I_{\nu_{13}}$ an den Wert 1:0.95, wie er in der X_2 -Site vorgefunden wird, einhergeht. Abbildung 4.10 zeigt dies noch einmal in einem Überblick, der neben den im Photozyklus auftretenden Werten auch die der drei anderen Einbaulagen X_2 – X_4 enthält. Die quantitative Auswertung der gerade vorgestellten Ergebnisse würde intensive mo-

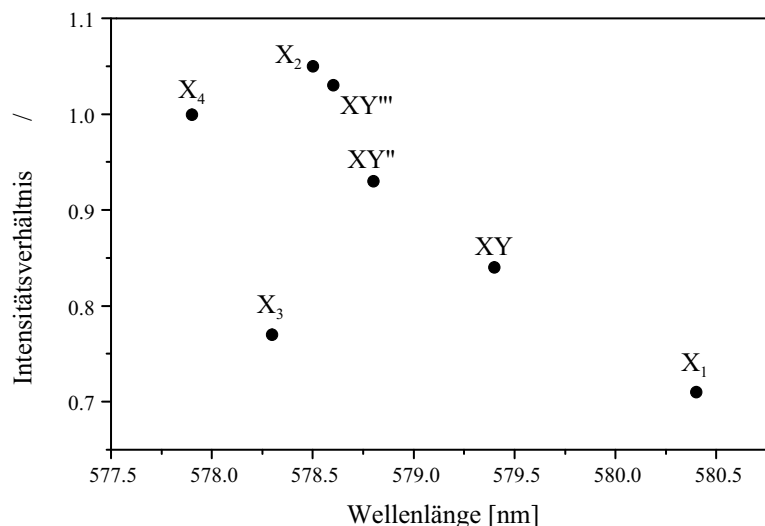


Abb. 4.10: Die Intensitätsverhältnisse $I_{\nu_{11}}/I_{\nu_{13}}$ der beiden stärksten Schwingungsbanden ν_{11} und ν_{13} in den verschiedenen Sites von Terrylen in p -Terphenyl, aufgetragen gegen die Frequenz des jeweiligen $0 - 0'$ Übergangs.

lekulardynamische Simulationen zu den einzelnen Einbaulagen und den strukturellen Relaxationen, die den optischen Übergang der Gastmoleküle begleiten, erfordern, was weit über den Rahmen dieser experimentell ausgerichteten Arbeit hinaus geht. Die qualitativen Schlußfolgerungen aus den Fluoreszenzspektren lauten wie folgt: Die für den Einzelmolekül-Lochbrennprozeß verantwortlichen Umlagerungen in der Matrix müssen sich in unmittelbarer Nähe des angeregten Chromophors abspielen und eine merkliche Auswirkung auf dessen Konformation haben. In den Absorptionsspektren weicht das Intensitätsverhältnis $I_{\nu_{11}}/I_{\nu_{13}}$ für alle Sites deutlich von dem in den Fluoreszenzemissionsspektren ab [164], was darauf hindeutet, daß jede optische Anregung des Gastes von charakteristischen strukturellen Relaxationsprozessen des Wirtsgitters begleitet wird [164]. Bei dem für den X_1 - XY -Zyklus verantwortlichen konformellen Freiheitsgrad der Matrix dürfte es sich somit um ein erst durch den Einbau des Gastes entstandenes extrinsisches Zweiniveau-System handeln, dessen Übergang früher oder später durch die wiederholten Konformationsänderungen bei fortgesetzter optischer Anregung ausgelöst wird.

4.3 Untersuchungen zum Stark-Effekt

Wie in Kapitel 2.4 ausgeführt, können aus dem Einfluß eines externen elektrischen Feldes auf die Resonanzfrequenz eines Gastchromophors Informationen über Dipolmomente,

Polarisierbarkeiten und die Symmetrie seiner unmittelbaren Umgebung gewonnen werden. Somit versprach die Durchführung von Einzelmolekül-Stark-Experimenten an den verschiedenen spektralen Positionen der X_1 -Moleküle, einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der mit dem optischen Schalten verbundenen Konformationsänderungen zu liefern. Bei den ersten Versuchen stellte sich dabei schnell heraus, daß die Sublimationskristalle beim Einsetzen in die zuerst verwendeten Stark-Zellen [191] offensichtlich in wesentlich größerem Ausmaß beschädigt wurden als zunächst angenommen. Dies führte dann dazu, daß die Mehrzahl der X_1 -Moleküle nicht länger die wohldefinierten X_1 -XY-Sprünge zeigte. Weiterhin ergaben sich aus der Photostabilität der anderen Sites sowie dem Sättigungsverhalten von Linienbreite und Zählrate eindeutige Hinweise auf eine anomale Orientierung der Chromophore. Auch eine andere Gruppe ist bei Stark-Effekt-Messungen an Terrylen in *p*-Terphenyl auf ähnliche Schwierigkeiten gestoßen [22], die eine Beobachtung der spektralen Sprünge und eine eindeutige Zuordnung der untersuchten Absorber zu der X_1 -Site unmöglich machten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten natürlich nur diejenigen Daten verwendet werden, welche in Proben gemessen wurden, in denen alle untersuchten X_1 -Chromophore das erwartete wohldefinierte Sprungverhalten zeigten. Durch einige Verbesserungen an der Stark-Zelle – wichtig ist hier vor allem das schonende Einkleben der Kristalle und die Verwendung von geeigneten Spacern zum Schutz der Probe vor mechanischen Verspannungen (siehe Abb. 3.7) – wurde schließlich erreicht, daß die exzellente Reproduzierbarkeit aller photophysikalischen Eigenschaften von Terrylen in *p*-Terphenyl auch bei den Stark-Effekt-Messungen gegeben war. So konnte eine deutliche Änderung im linearen Anteil des Stark-Effekts eindeutig mit den spektralen Sprüngen korreliert werden. Da diese Ergebnisse in drei verschiedenen Kristallen bestätigt wurden, kann wohl mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, daß damit eine grundlegende Eigenschaft der spektralen Sprünge dokumentiert wurde. Im vorliegenden Abschnitt werden zunächst diese Ergebnisse vorgestellt und mit den Daten aus den ebenfalls untersuchten photostabilen Sites X_2 und X_4 verglichen. Zum Abschluß dieses Unterkapitels werden dann die Ergebnisse aus den „defekten“ Proben besprochen, bei denen teilweise deutliche Abweichungen von den erwarteten linearen oder quadratischen Stark-Verschiebungen festgestellt wurden. Mögliche Ursachen für diese anomalen Effekte werden dabei qualitativ diskutiert und zum Teil auch in ihren Auswirkungen quantitativ abgeschätzt.

4.3.1 Stark-Effekt-Messungen in X_1 und XY

Wie in der Einleitung dieses Unterkapitels bereits erwähnt, konnte in drei verschiedenen Proben, die den geschilderten strengen Anforderungen bezüglich der Reproduzierbarkeit aller photophysikalischen Eigenschaften genügten, der Einfluß der spektralen Sprünge auf die Reaktion der Chromophore auf ein externes elektrisches Feld untersucht werden. Die Messung fand jeweils für den X_1 -Originalzustand und die primäre Photosite XY statt, wobei das externe Feld (in guter Näherung) parallel zur kristallographischen *c*-Achse angelegt wurde. Abbildung 4.11 zeigt für eines der 15 untersuchten Moleküle, wie der Stark-Shift aus den bei verschiedenen externen Feldstärken aufgenommenen Fluoreszenzanregungsspektren abgeleitet werden kann. Dabei ist offensichtlich, daß der spektrale Sprung

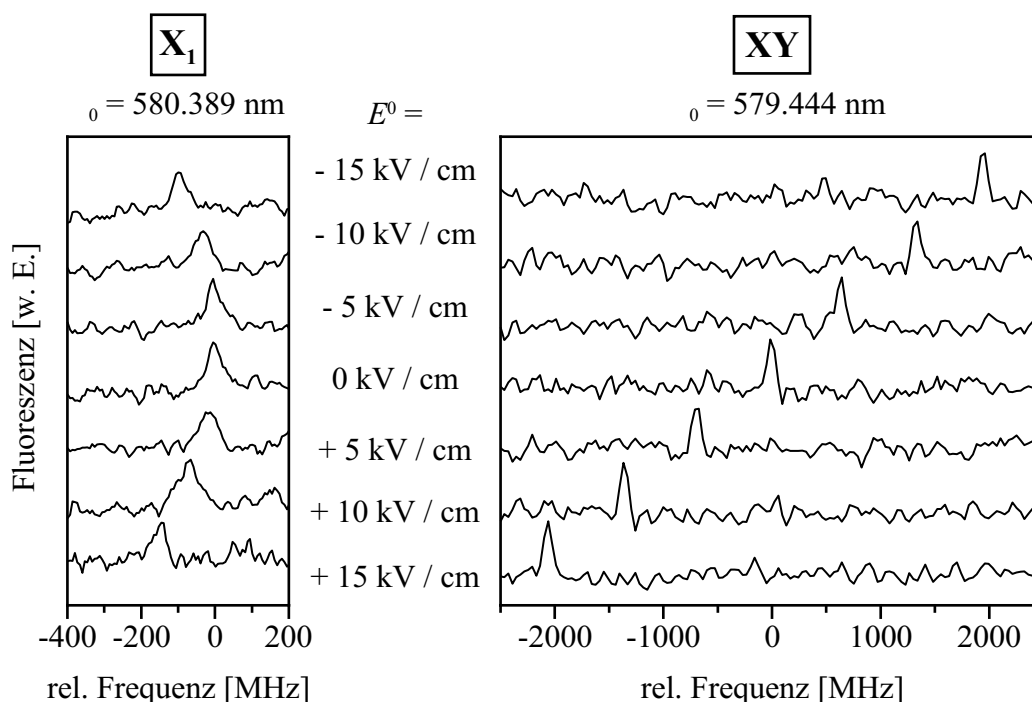


Abb. 4.11: Die durch ein externes elektrisches Feld E^0 induzierten Frequenzverschiebungen eines einzelnen Terrylenmoleküls ($T = 1.4\text{ K}$). Auf der linken Seite sind die Fluoreszenzanregungsspektren des Absorbers in seinem X_1 -Originalzustand zu sehen, die jeweilige elektrische Feldstärke kann der mittleren Spalte entnommen werden. Die fast rein quadratische Reaktion auf des externe Feld ist klar zu erkennen. Die Ergebnisse der analogen Messung an demselben Chromophor im XY -Photoproduktzustand, bei denen eine wesentlich stärkere und von einem linearen Beitrag dominierte Verschiebung festgestellt wurde, sind auf der rechten Seite zu sehen.

nach XY mit einer dramatisch veränderten Reaktion auf das äußere Feld verbunden ist. Während in X_1 ein fast rein quadratischer Einfluß mit nur einem schwachen linearen Anteil sichtbar ist, so zeigt sich in XY eine etwa zehnmal so große feldinduzierte Verschiebung, die mit einem rein linearen Term beschrieben werden kann. Zur quantitativen Auswertung werden die Frequenzshifts $\Delta\nu$ aus Lorentz-Fits an die Spektren ermittelt und als Funktion der elektrischen Feldstärke aufgetragen. Für das Molekül aus Abb. 4.11 ist dies in Abb. 4.12 dargestellt. Dabei wurden natürlich alle in X_1 aufgenommenen Fluoreszenzanregungsspektren berücksichtigt, von denen aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Teil in Abb. 4.11 enthalten ist. Die Auswertung der Stark-Verschiebungen nach (2.53) liefert dann den Dipolmomentsunterschied $\Delta\mu$ und die Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha$ in Projektion auf die c -Achse des Kristalls und damit in guter Näherung entlang der Längsachse der Terrylenmoleküle [183]. So erhält man bei dem Molekül aus Abb. 4.11 und 4.12 für die X_1 -Site $\Delta\mu = +(3.5 \pm 0.2)\text{ mD}$ und $\Delta\alpha = +(2.12 \pm 0.03)\text{ mD cm/kV}$ (Umrechnungsfaktor in SI-Einheiten: $10^{-3}\text{ Debye} = 3.33564 \cdot 10^{-33}\text{ Cm}$). Hierbei wurde der Korrekturfaktor $f = 1.254$ zur Umrechnung der extern angelegten Feldstärke auf den

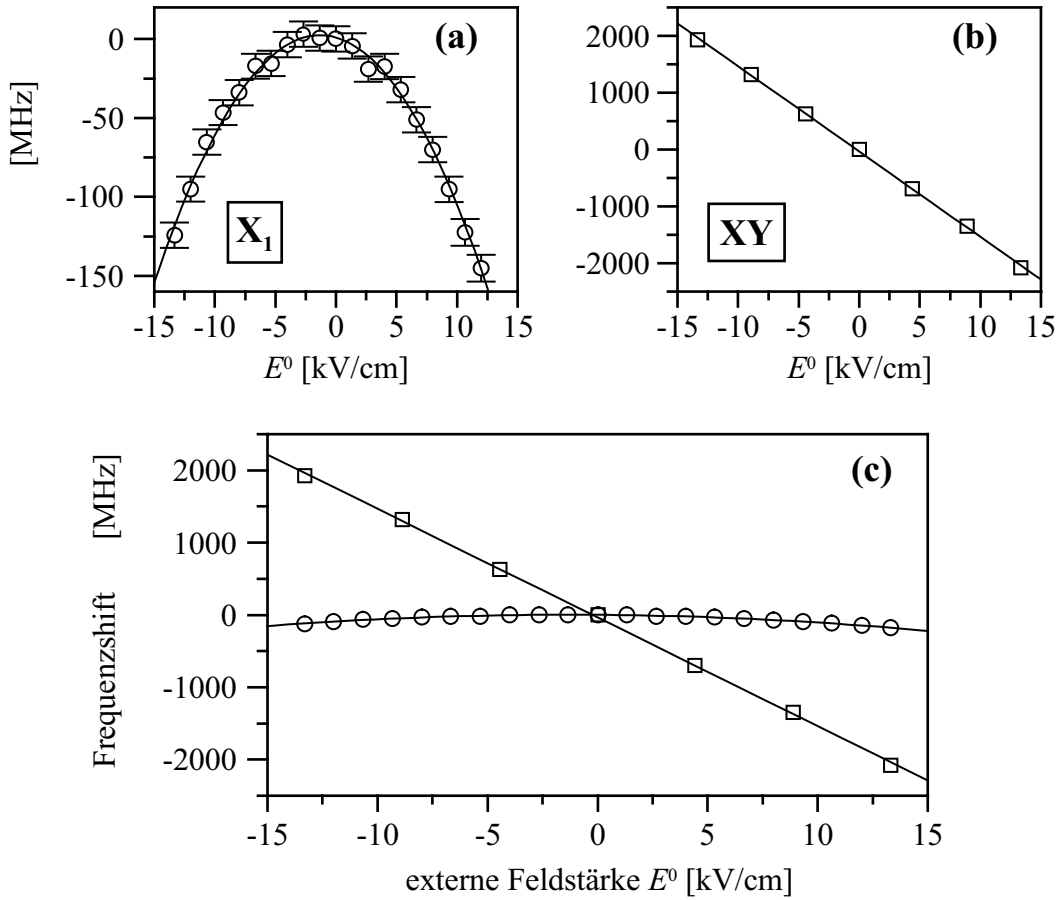


Abb. 4.12: Stark-Effekt-Messungen an einem einzelnen Terrylenmolekül in den Sites X_1 und XY ($T = 1.4$ K). Die Frequenzshifts $\Delta\nu$ wurden aus den bei verschiedenen externen Feldstärken aufgenommenen Fluoreszenzanregungsspektren des Absorbers ermittelt. (Ein Teil dieser Spektren ist in Abb. 4.11 zu sehen.) **(a)** Die Daten aus der X_1 -Site (offene Kreise mit Fehlerbalken), die sich durch ein Polynom zweiten Grades beschreiben lassen (durchgezogene Linie). **(b)** Die selbe Messung im XY-Photoproduktzustand: Die Frequenzshifts (offene Quadrate) können als rein lineare Funktion der Feldstärke (durchgezogene Kurve) modelliert werden. **(c)** Die Daten aus (a) und (b) im selben Maßstab dargestellt, um den dramatischen Unterschied zwischen den beiden spektralen Positionen zu verdeutlichen.

Wert am Ort des Chromophors verwendet, also entsprechend der Richtung des Feldes die cc -Komponente des Tensors (2.52). Für denselben Absorber im XY-Zustand erhält man demgegenüber $\Delta\mu = +(237 \pm 2)$ mD und kann wegen des dominierenden linearen Anteils für den Betrag der Polarisierbarkeit nur die obere Grenze $|\Delta\alpha| \leq 2.5$ mD cm/kV festlegen.

Das gerade beschriebene Verhalten wurde bei allen 15 untersuchten Molekülen beobachtet: Immer war der Übergang von X_1 in die Photosite XY mit demselben drastischen Anstieg des S_1 - S_0 -Dipolmomentsunterschiedes $\Delta\mu$ verbunden. Dies ist in Abb. 4.13 zusammengefaßt, in der die Verteilungen des Betrages $|\Delta\mu|$ für die beiden spektralen

Positionen der Absorber als Histogramme dargestellt sind. Aus den Verteilungen erhält

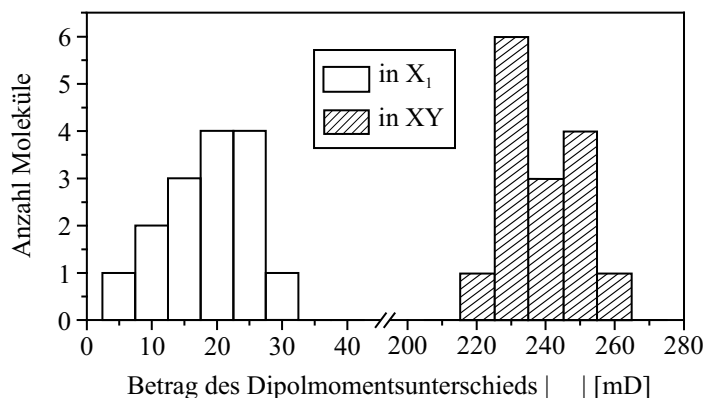


Abb. 4.13: Die Beträge $|\Delta\mu|$ der ermittelten Werte für den S_1 - S_0 -Dipolmomentsunterschied von 15 Terrylenmolekülen in X_1 (weiße Säulen) und XY (schraffierte Säulen) bei $T = 1.4$ K. Der Mittelwert und die empirische Standardabweichung der beiden Verteilungen sind $|\Delta\mu| = (19 \pm 7)$ mD in X_1 und $|\Delta\mu| = (237 \pm 12)$ mD in XY. (Man beachte die Unterbrechung der x-Achse)

man $|\Delta\mu| = (19 \pm 7)$ mD in X_1 und $|\Delta\mu| = (237 \pm 12)$ mD in XY (jeweils Mittelwert \pm empirische Standardabweichung). Der vom quadratischen Beitrag dominierte Stark-Effekt und die durchweg kleinen Beträge von $\Delta\mu$ in X_1 deuten darauf hin, daß die Einbaugeometrie in X_1 zentrosymmetrisch ist. Die Dipolmomente sind somit wohl das Resultat von Symmetriebrechungen, die durch stochastisch verteilte Defekte der Kristallstruktur verursacht werden, was auch die große Streuung der Werte von etwa 37% erklärt. In der Photosite dagegen nehmen die Dipolmomente um 1–2 Größenordnungen zu, während die empirische Standardabweichung ihrer Verteilung auf circa 5% absinkt. Offensichtlich findet beim Übergang in den Photoproduktzustand eine deutliche und wohldefinierte Erniedrigung der Symmetrie des Chromophors und seiner Umgebung statt, welche die durch Kristallbaufehler verursachten Fluktuationen des internen Feldes fast völlig verdeckt.

Eine vollständige Auflistung der Meßwerte aller untersuchten X_1 -Moleküle ist in Tabelle 4.2 enthalten. Hierbei wurden auch die Daten aus einem vierten Kristall aufgenommen, der mit dem in Unterkapitel 3.2 beschriebenen Tieftemperatur-Konfokalmikroskop untersucht wurde. Da in dieser Probe aber auch X_1 -Chromophore zu beobachten waren, die nicht das normale Sprungverhalten nach XY zeigten (Nr. 20), wurden diese Daten nicht in das Histogramm aus Abb. 4.13 aufgenommen.

An zwei Molekülen aus zwei verschiedenen Kristallen (Nr. 11 und Nr. 13), die mehrfach von X_1 aus in die Photosite gebracht und dort vermessen wurden, war ein weiterer interessanter Effekt zu beobachten: Bei aufeinanderfolgenden Aufenthalten in XY konnte ein Vorzeichenwechsel des linearen Stark-Effekts nachgewiesen werden, was in Abb. 4.14 für den Absorber Nr. 11 aus Tabelle 4.2 ausführlich dargestellt ist. Ein solches

| Nr. | X ₁ | | | XY | | $\Delta\nu$ [GHz] | Pos. [μm] |
|-----|--------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| | λ_{abs} [nm] | $\Delta\mu$ [mD] | $\Delta\alpha$ [mD cm/kV] | λ_{abs} [nm] | $\Delta\mu$ [mD] | | |
| 1 | 580.386 | +14 ± 2 | +8.6 ± 0.3 | 579.440 | −231 ± 3 | 844 | 0.0 |
| 2 | 580.388 | −26.3 ± 0.8 | −0.7 ± 0.1 | 579.442 | −230 ± 2 | 844 | +6.3 |
| 3 | 580.377 | −31 ± 1 | −1.5 ± 0.3 | 579.432 | +225 ± 2 | 843 | +8.8 |
| 4 | 580.379 | −24.2 ± 0.5 | −0.4 ± 0.1 | 579.433 | +228 ± 2 | 844 | +8.4 |
| 5 | 580.378 | −20.4 ± 0.5 | −1.3 ± 0.2 | 579.433 | −249 ± 2 | 843 | +8.4 |
| 6 | 580.379 | +24.7 ± 0.5 | +10.6 ± 0.1 | 579.444 | +241 ± 3 | 835 | −5.6 |
| 7 | 580.379 | +17.7 ± 0.5 | +6.5 ± 0.1 | 579.435 | +239 ± 2 | 842 | −4.2 |
| 8 | 580.388 | −20.0 ± 0.5 | −1.4 ± 0.1 | 579.442 | −215 ± 3 | 844 | −3.5 |
| 9 | 580.392 | −22.7 ± 0.3 | −1.1 ± 0.1 | 579.446 | −247 ± 2 | 844 | +36.8 |
| 10 | 580.400 | −22.3 ± 0.8 | −2.8 ± 0.2 | 579.453 | −247 ± 2 | 845 | +28.4 |
| 11 | 580.384 | −16.3 ± 0.6 | −2.3 ± 0.1 | 579.438 | −247 ± 2 +231 ± 2 | 844 | +27.3 |
| 12 | 580.376 | −16.9 ± 0.8 | −2.3 ± 0.2 | 579.431 | −263 ± 2 | 843 | +27.3 |
| 13 | 580.377 | +9.2 ± 0.5 | +1.2 ± 0.1 | 579.431 | −230 ± 10 +233 ± 2 | 844 | 0.0 |
| 14 | 580.383 | +10.9 ± 0.3 | +1.29 ± 0.05 | 579.436 | −233 ± 5 | 845 | +30.1 |
| 15 | 580.386 | +9.0 ± 0.5 | +1.2 ± 0.1 | — ^a | — ^a | — ^a | +32.9 |
| 16 | 580.390 | +27 ± 6 | +7 ± 1 | 579.444 | — ^b | 844 | 0.0 |
| 17 | 580.389 | +3.5 ± 0.2 | +2.12 ± 0.03 | 579.444 | +237 ± 2 | 843 | +29.4 |
| 18 | 580.388 | +6.2 ± 0.5 | −0.23 ± 0.06 | 579.438 | — ^b | 847 | — ^c |
| 19 | 580.377 | +8.2 ± 0.3 | −0.48 ± 0.05 | 579.433 | −89 ± 5 | 842 | — ^c |
| 20 | 580.378 | +5.2 ± 0.1 | +0.18 ± 0.01 | — ^d | — ^d | — ^d | — ^c |

^a Wegen eines Funkenüberschlags konnte das Molekül in XY nicht mehr untersucht werden.

^b Bei diesem Chromophor wurden in XY keine Stark-Effekt-Messungen durchgeführt.

^c In Kristall 4 wurde der Anregungsfokus ortsfest belassen.

^d Da dieses Molekül nicht in XY aufgefunden werden konnte, wurden alle Messungen aus der letzten Probe bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.2: Die Ergebnisse von Stark-Effekt-Messungen an 20 X₁-Molekülen ($T = 1.4\text{ K}$) aus vier verschiedenen Kristallen, die durch die vier verschiedenen Tabellenblöcke voneinander abgesetzt sind. Für den X₁-Originalzustand und die XY-Photosite sind jeweils die Absorptionswellenlänge λ_{abs} der Chromophore und der gemessene Dipolmomentsunterschied $\Delta\mu$ (in Projektion auf die kristallographische c-Achse) angegeben. In der X₁-Site war es außerdem möglich, aus den quadratischen Stark-Beiträgen die Polarisierbarkeitsdifferenzen $\Delta\alpha$ zu bestimmen. Bei den Fällen, in denen beide spektralen Positionen bestimmt werden konnten, ist die sich daraus ergebende Sprungweite $\Delta\nu$ mit aufgeführt. In der letzten Spalte ist verzeichnet, wie weit der Laserspot jeweils auf der Probe lateral bewegt werden mußte, um den Absorber optimal anzuregen. Die Positionen sind dabei immer relativ zu dem ersten Molekül aus dem betreffenden Kristall spezifiziert.

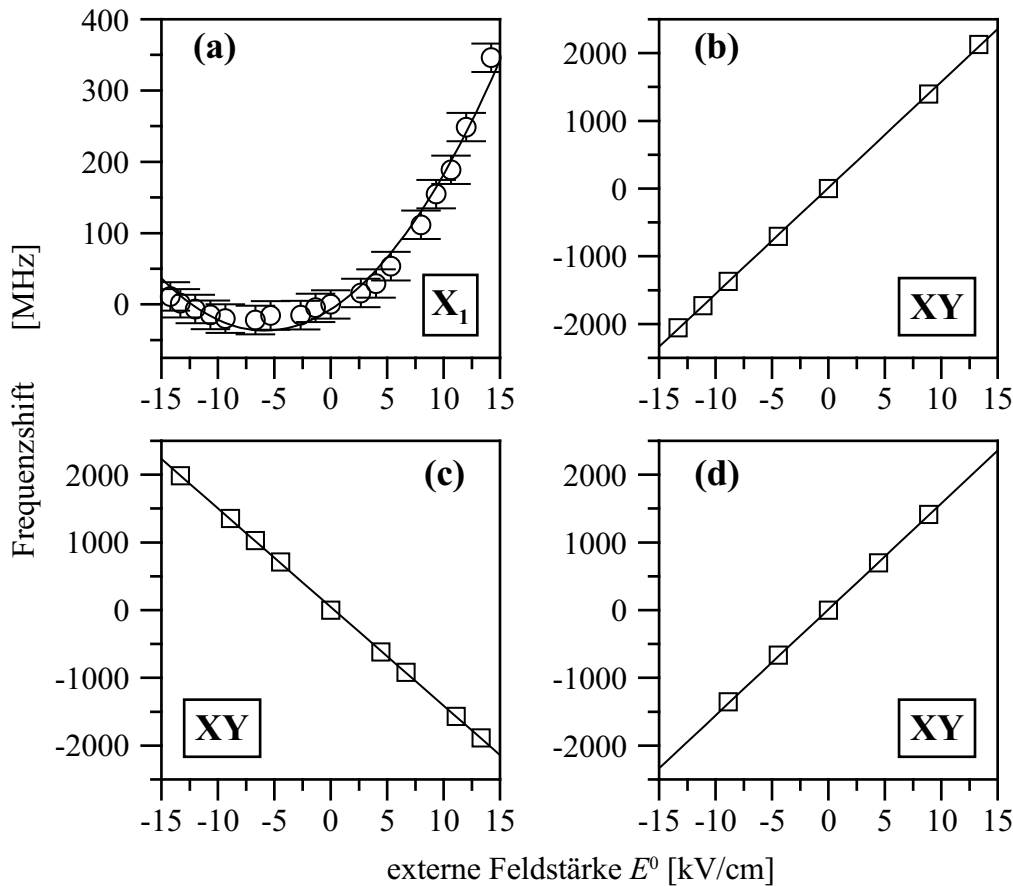


Abb. 4.14: Änderungen im Stark-Effekt eines einzelnen Terrylenmoleküls (Nr. 11 aus Tabelle 4.2) bei wiederholtem Aufenthalt in der Photosite XY. (a) Die Messung im X₁-Originalzustand zeigt eine hauptsächlich quadratische Reaktion $\Delta\nu$ auf das externe Feld E^0 , aus der $\Delta\mu = -(16.3 \pm 0.6)$ mD und $\Delta\alpha = -(2.3 \pm 0.1)$ mD cm/kV abgeleitet wird. (b)–(d) Drei aufeinanderfolgende Experimente mit demselben Chromophor in der Photosite XY, zwischen denen der Absorber jeweils lichtinduziert nach X₁ (und zurück) gebracht wurde. Durch lineare Regression erhält man mit den Daten aus (b) und (d) $\Delta\mu = -(247 \pm 2)$ mD, für den Fall (c) dagegen $\Delta\mu = +(231 \pm 2)$ mD.

Verhalten deutet darauf hin, daß es für jedes Molekül zwei Konformationen für den XY-Photoproduktzustand gibt, die zu entgegengesetzt gerichteten (bezüglich der kristallographischen c-Achse) induzierten Dipolmomenten $\Delta\mu$ führen. Im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Wellenlängenbestimmung (± 0.001 nm) konnte dabei für die beiden Fälle kein Unterschied in der Absorptionswellenlänge festgestellt werden. Aus Lochbrenn-Experimenten an kristallinen Wirt/Gast-Systemen ist bereits seit längerem bekannt, daß ein Ensemble von Chromophoren mit entarteten Übergangsfrequenzen durchaus aus Untergruppen mit unterschiedlichen Orientierungen der Dipolmomente bestehen kann, was zu einer Aufspaltung von spektralen Löchern in externen elektrischen Feldern führt [114]. Aus den hier vorgestellten Einzelmolekül-Experimenten an Terrylen in *p*-Terphenyl er-

geben sich nun zum ersten Mal Hinweise darauf, daß schon ein einzelnes Molekül in verschiedenen Photoproduktzuständen vorliegen kann, welche entartete Übergangsfrequenzen haben, sich aber deutlich in ihren Ladungsverteilungen unterscheiden können.

Eine weitere ungewöhnliche Beobachtung, die bei einem erheblichen Anteil der untersuchten X_1 -Moleküle gemacht wurde, ist ebenfalls anhand von Abb. 4.14 (a) nachzuvollziehen: Wie an der nach oben geöffneten Parabel zu erkennen ist, verschiebt der quadratische Stark-Term die molekulare Resonanz zu höheren Frequenzen. Nach Gleichung (2.53) ausgewertet entspricht das einem negativen Wert der S_1 - S_0 -Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha$ und würde somit bedeuten, daß der Grundzustand eine höhere Polarisierbarkeit aufweist als der erste angeregte Zustand. Dies widerspricht der quantenmechanischen Beschreibung der Polarisierbarkeit nach dem störungstheoretischen Ansatz (2.47), nach der der erste angeregte Zustand immer polarisierbarer als der Grundzustand sein sollte, weil ihm eine größere Anzahl von energetisch naheliegenden Niveaus zur feldinduzierten Zustands-Beimischung zur Verfügung steht. Die Daten wurden sorgfältig geprüft, um experimentelle Artefakte auszuschließen, es liegt aber in allen Fällen bei hohen Feldstärken definitiv ein Frequenzshift zu kürzeren Wellenlängen vor. Zudem wurden „normale“ und „anomale“ Moleküle teilweise unmittelbar hintereinander und damit unter gut vergleichbaren apparativen Bedingungen beobachtet. Somit läßt sich das Vorliegen eines systematischen Meßfehlers mit großer Sicherheit ausschließen. Die zur Theorie widersprüchlichen Resultate, die bei immerhin 75 % der Chromophore aus dem alle Reproduzierbarkeitskriterien erfüllenden Kristall Nr. 1 erhalten wurden, lassen sich wohl am besten damit erklären, daß in all diesen Fällen der vereinfachte Ansatz (2.53) zur Beschreibung der mikroskopischen Situation nicht geeignet ist. Bei den fraglichen Absorbern liegen wohl strukturelle Besonderheiten in der Umgebung vor, die entweder zu feldinduzierten Veränderungen der lokalen Wirt/Gast-Struktur oder zu einer erhöhten Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolmomenten führen. Derartige Effekte werden von dem Ansatz (2.53) nicht abgedeckt. In Abschnitt 5.4 wird ein detailliertes mikroskopisches Modell von Bordat et al. [193] vorgestellt, das die Beobachtung der vergleichsweise hohen und teilweise negativen Polarisierbarkeitsunterschiede bei Terrylen in *p*-Terphenyl erklären kann. Es kann aber auch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß einer der im Unterkapitel 4.3.3 genauer diskutierten Störeffekte zumindest teilweise für die ungewöhnlichen experimentellen Befunde verantwortlich ist.

Bei der Auswertung der Daten konnte keine eindeutige Korrelation der ermittelten Werte von $\Delta\mu$ und $\Delta\alpha$ mit der Resonanzfrequenz der Absorber oder deren Position innerhalb der Probe nachgewiesen werden. Allerdings zeigte sich eine relativ deutliche Korrelation der $\Delta\mu$ - und $\Delta\alpha$ -Werte untereinander, wie in der Auftragung von Abb. 4.15 zu sehen ist. Für den Kristall Nr. 1 in dem die größte Anzahl von Absorbern untersucht wurde, sind außerdem die Ergebnisse einer linearen Regressionsanalyse der Daten dargestellt. Es zeigt sich, daß die Meßwerte durch eine erzwungene Ursprungsgerade nicht zufriedenstellend beschrieben werden können. Die bestmögliche Ausgleichsgerade gehorcht vielmehr der folgenden Gleichung:

$$\Delta\mu = -(16 \pm 2) \text{ mD} + (3.8 \pm 0.4) \frac{\text{kV}}{\text{cm}} \cdot \Delta\alpha$$

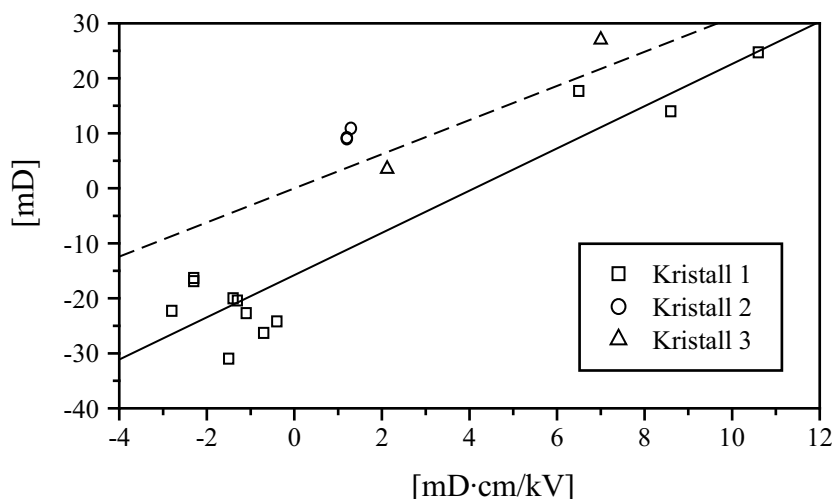


Abb. 4.15: Der Dipolmomentsunterschied $\Delta\mu$ von 17 X_1 -Molekülen, aufgetragen gegen die Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha$ des entsprechenden Absorbers. Es wurden nur die Daten aus den drei Proben berücksichtigt, welche den strengen Reproduzierbarkeitskriterien bezüglich der photophysikalischen Eigenschaften genügten (Quadrate, Kreise und Dreiecke zur Unterscheidung im Plot). Die durchgezogene Linie stellt den linearen Fit an die Daten aus Kristall 1 dar. Bei einer Festsetzung der Ausgleichsgeraden auf den Koordinatenursprung können die Meßwerte nicht mehr reproduziert werden (gestrichelte Linie).

Der dabei erreichte Korrelationskoeffizient beträgt immerhin 0.94. Dieser Befund ist nur schwer mit der in Abschnitt 2.4 kurz erläuterten Betrachtungsweise in Einklang zu bringen, bei unpolaren Gästen in ebensolchen Matrizen könne ein beobachtetes $\Delta\mu$ allein auf das permanente interne Feld der Matrix zurückgeführt werden, welches sich dann entsprechend aus dem Quotienten von $\Delta\mu$ und $\Delta\alpha$ berechnen ließe. Dieses Konzept kann generell nur unter dem Vorbehalt angewendet werden, daß die erhaltenen Werte dabei nicht dem Gastchromophor allein, sondern einer Überstruktur aus dem Absorber und einer „Schale“ von Matrixmolekülen zugeordnet werden müssen [23]. Dabei ist natürlich problematisch, daß das interne Feld über das gesamte Volumen dieses „Supermoleküls“ als annähernd konstant angenommen werden muß, wenn dieses weiterhin als einfacher Punktdipol charakterisiert werden soll. Zum vollen quantitativen Verständnis des Stark-Effekts in unpolaren kristallinen Wirt/Gast-Systemen ist daher mit Sicherheit ein über das molekulare Punktdipol-Modell hinausgehender Ansatz erforderlich, der die internen Felder auf atomarer Ebene beschreibt. Dazu sind dann allerdings für jedes Wirt/Gast-System aufwendige strukturelle Berechnungen und Simulationen nötig [163], die in der Praxis nur selten durchgeführt werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse demonstrieren zumindest das Potential von Einzelmolekültechniken zur weiteren Untersuchung dieses Themas. Durch Ensemblemessungen, wie zum Beispiel die Untersuchung von spektralen Löchern in externen Feldern können zwar auch die Verteilungen von $\Delta\mu$ und $\Delta\alpha$ ermittelt werden, eine Aussage über die Verknüpfung dieser Parameter bei jedem einzelnen Chromophor läßt sich aber daraus nicht direkt ableiten.

Damit ist die Vorstellung der Stark-Effekt-Messungen zum optischen Schalten einzelner Moleküle beendet. Die Durchführung von Stark-Effekt-Messungen in drei Raumrichtungen war aus Zeitgründen nicht mehr möglich, es konnte allerdings gezeigt werden, daß die Proben das Einsetzen in die 3D-Stark-Zelle und das anschließende Kontaktieren der sechs Elektroden unbeschadet überstehen. Trotz der hier diskutierten Probleme bei der genauen quantitativen Auswertung solcher Experimente wird in Kapitel 5 gezeigt werden, daß die gerade geschilderten Ergebnisse entscheidend zur Formulierung einer fundierten Hypothese über den Mechanismus des Einzelmolekül-Lochbrennens beitragen. In den nächsten beiden Abschnitten werden aber zunächst zur Abrundung der Behandlung noch die analogen Messungen an den stabilen Sites X_2 und X_4 vorgestellt. Außerdem wird der Versuch unternommen, die teilweise äußerst ungewöhnlichen Ergebnisse, die bei Experimenten mit beschädigten Proben erhalten wurden, zumindest qualitativ und semiquantitativ aufzuarbeiten.

4.3.2 Stark-Effekt-Messungen in X_2 und X_4

Zur weitergehenden Charakterisierung des Systems wurden auch Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Molekülen aus den photostabilen Sites X_2 und X_4 durchgeführt. In der äußerst instabilen Site X_3 konnte das Experiment bisher nicht realisiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind vor allem zur Ableitung der mikroskopischen Strukturen der Einbaulagen wichtig, wie in Kapitel 5 näher ausgeführt wird. Die nach dem gleichen Prinzip wie in X_1 durchgeführte Interpretation der Daten liefert wiederum den Dipolmomentsunterschied $\Delta\mu$ und die Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha$ in Projektion auf die kristallographische c -Achse. Die so ermittelten Werte sind nachfolgend in Tabelle 4.3 (X_2) und Tabelle 4.4 (X_4) aufgeführt. Es fällt dabei auf, daß die Empfindlichkeit gegenüber dem externen Feld vor allem in X_4 deutlich geringer ist als in X_1 . Die Anomalie der negativen Werte von $\Delta\alpha$ wurde hier nur an einem X_2 -Molekül aus Kristall 4 beobachtet, der aufgrund des teilweise falschen Sprungverhaltens in X_1 als nicht perfekt angesehen werden muß. Leider konnten an Probe 1, in der diese Anomalie an 75 % der X_1 -Moleküle festgestellt wurde, keine Vergleichsmessungen in X_2 und X_4 durchgeführt werden, weil dieser Kristall durch einen Funkenüberschlag vorzeitig zerstört wurde. Die hier vorgestellten Daten liefern auf jeden Fall aber einen deutlichen Hinweis darauf, daß die Struktur der Einbaulagen X_2 und X_4 (wie auch X_1) in guter Näherung als zentrosymmetrisch betrachtet werden kann, was ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der kombinatorisch denkbaren Schemata für die Art der Substitution von p -Terphenyl durch Terrylen darstellt (siehe Kapitel 5).

4.3.3 Anomale Effekte in beschädigten Proben

Wie in der Einleitung dieses Unterkapitels bereits erwähnt wurde, traten zu Beginn der Stark-Effekt-Messungen zunächst völlig unerwartete experimentelle Probleme auf. Zuvor waren die Sublimationskristalle immer lose auf ein Substrat aus Lithiumfluorid gelegt worden, auf das vorsichtig ein zweites Lithiumfluorid-Plättchen aufgeklebt wurde. Diese Sandwich-Konstruktion befand sich dann zur Untersuchung aufrecht hängend

| Nr. | λ_{abs} [nm] | $\Delta\mu$ [mD] | $\Delta\alpha$ [mD cm/kV] | Pos. [μm] |
|-----|-----------------------------|------------------|---------------------------|------------------------|
| 1 | 578.480 | $+31 \pm 1$ | $+11.1 \pm 0.3$ | 0.0 |
| 2 | 578.491 | $+29 \pm 1$ | $+10.1 \pm 0.3$ | +0.7 |
| 3 | 578.496 | $+19 \pm 2$ | $+8.6 \pm 0.5$ | +0.4 |
| 4 | 578.478 | $+9.5 \pm 0.5$ | $+6.9 \pm 0.1$ | +7.0 |
| 5 | 578.478 | $+15.2 \pm 0.6$ | $+8.6 \pm 0.1$ | +17.5 |
| 6 | 578.484 | $+14 \pm 1$ | $+7.3 \pm 0.2$ | +30.1 |
| 7 | 578.484 | $+4.9 \pm 0.2$ | $+1.26 \pm 0.05$ | +28.0 |
| 8 | 578.502 | $+12.5 \pm 0.8$ | $+7.6 \pm 0.3$ | +33.6 |
| 9 | 578.473 | $+1.9 \pm 0.1$ | -0.13 ± 0.02 | — ^a |
| 10 | 578.480 | -0.72 ± 0.02 | $+0.124 \pm 0.003$ | — ^a |

^a In Kristall 4 wurde der Anregungsfokus ortsfest belassen.

Tabelle 4.3: Die Ergebnisse von Stark-Effekt-Messungen an 10 X₂-Molekülen ($T = 1.4\text{ K}$) aus den Kristallen 3 und 4 (abgesetzte Tabellenblöcke). Aufgelistet sind jeweils die Absorptionswellenlänge λ_{abs} des Chromophors, der gemessene Dipolmomentsunterschied $\Delta\mu$ und die Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha$ (die letzteren beiden Werte in Projektion auf die kristallographische c -Achse). In der letzten Spalte ist verzeichnet, wie weit der Laserspot lateral bewegt werden mußte, um den Absorber optimal anzuregen. Zu beachten ist bei Kristall 4 noch, daß dort nicht alle X₁-Moleküle das strenge Reproduzierbarkeitskriterium für die lichtinduzierten Frequenzsprünge erfüllten (siehe Tabelle 4.2).

| Nr. | λ_{abs} [nm] ^a | $\Delta\mu$ [mD] | $\Delta\alpha$ [mD cm/kV] | Pos. [μm] |
|-----|--|--------------------|---------------------------|------------------------|
| 1 | 577.910 | -6.0 ± 0.3 | $+0.9 \pm 0.1$ | 0.0 |
| 2 | 577.910 | -2.5 ± 0.3 | $+0.7 \pm 0.1$ | 0.0 |
| 3 | 577.910 | $(+0.6 \pm 0.5)^b$ | $(+0.2 \pm 0.1)^b$ | -4.2 |
| 4 | 577.912 | $+1.2 \pm 0.1$ | $+0.53 \pm 0.03$ | -6.0 |
| 5 | 577.912 | -1.0 ± 0.1 | $+0.53 \pm 0.03$ | -6.0 |
| 6 | 577.912 | -1.1 ± 0.2 | $+0.73 \pm 0.03$ | -14.4 |

^a Die relative Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung beträgt etwa $\pm 0.001\text{ nm}$. Da die Emissionsbandbreite des Farbstofflasers aber wesentlich geringer ist, können auch Chromophore spektral unterschieden werden, die im Rahmen dieser Genauigkeit die gleiche Anregungswellenlänge haben (siehe Moleküle Nr. 4 und 5).

^b Bei diesem Molekül war der Einfluß des externen Feldes so gering, daß die Messung erheblich durch die überlagerte Laserdrift gestört wurde.

Tabelle 4.4: Die Ergebnisse von Stark-Effekt-Messungen an 6 X₄-Molekülen aus Kristall 3 ($T = 1.4\text{ K}$). Analog zu den X₂-Daten aus Tabelle 4.3 sind auch hier die Absorptionswellenlängen λ_{abs} , die Dipolmomentsunterschiede $\Delta\mu$, die Polarisierbarkeitsdifferenzen $\Delta\alpha$ und die lateralen Positionen des Anregungssspots angegeben.

in dem Linsen-Parabolspiegel-Aufbau im Kryostaten [183]. Mit dieser Anordnung war immer reproduzierbar das wohldefinierte X_1 -XY-Sprungverhalten aller X_1 -Moleküle zu beobachten. Zur Durchführung der Stark-Experimente andererseits wurden Substrate benötigt, die auf einer Seite mit transparenten Elektroden aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet waren. Da die Aufbringung dieser Schichten nicht selbst durchgeführt werden konnte, mußte auf im Arbeitskreis damals vorhandene kommerziell beschichtete Glasplatten zurückgegriffen werden, welche zudem von Hand passend zum Aufbau zugechliffen werden mußten. Da die Oberfläche dieses Glases offensichtlich glatter war als die des Lithiumfluorids, trat das Problem auf, daß die Kristallflocken beim Abkühlen verrutschten oder ganz aus dem Aufbau fielen. Daraufhin wurde zunächst versucht, die Proben durch festeres Einzwängen zwischen Grund- und Deckglas zu fixieren. Das führte dann wohl zu der nachhaltigen Beschädigung der empfindlichen Kristalle und zum Auftreten von erheblichen thermischen Verspannungen beim Abkühlungsprozeß, und damit zu den im folgenden geschilderten äußerst ungewöhnlichen Beobachtungen beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes. An dieser Stelle soll nochmals betont werden, daß durch die bereits geschilderten Verbesserungen der Probenhalterung solche Anomalien später wieder zuverlässig unterdrückt werden konnten, und daß es in den Proben mit Stark-Anomalien immer auch zahlreiche andere Hinweise auf strukturelle Defekte und Fehlorientierungen der Absorber gab (Sprungweiten, Linienbreiten, Sättigungsverhalten, Photostabilität).

An dieser Stelle soll nun versucht werden, die wichtigsten Typen der festgestellten Stark-Anomalien zu klassifizieren und mögliche Ursachen zu diskutieren. Ein noch vergleichsweise harmloser Störeffekt war das Auftreten von Termen höherer Ordnung in den beobachteten feldinduzierten Frequenzshifts, wie es in Abb. 4.16 exemplifiziert ist. Weit problematischer in der Deutung sind demgegenüber die wiederholt aufgezeichneten Frequenz/Feld-Kurven, die keine stetige erste Ableitung mehr haben. Ein solcher Fall ist in Abb. 4.17 zu sehen, bei dem sich die Steigung des linearen Stark-Effekts bei einer bestimmten Feldstärke abrupt ändert. Dabei war ein derartiges Verhalten oftmals durchaus reproduzierbar zu beobachten, wenn die Felddurchgänge mehrfach durchgeführt wurden, wie auch in Abb. 4.17 an den übereinander liegenden Datenpunkten zu erkennen ist. Darüber hinaus war bei manchen Absorbern ein Wechsel zwischen linearem und quadratischem Stark-Effekt festzustellen, wie er in Abb. 4.18 beispielhaft dargestellt ist. Schließlich wurde auch verschiedentlich das Auftreten von feldinduzierten spektralen Sprüngen beobachtet, die oft mit einer dramatischen Änderungen des feldabhängigen Frequenzshifts einhergingen (siehe Abb. 4.19). Oftmals waren sogar mehrere der gerade aufgezählten Anomalien an ein und demselben Molekül festzustellen, was zu einem völlig chaotischen Aussehen der entsprechenden Stark-Plots führte. Auch Hysterese-Erscheinungen, wie zum Beispiel ein bleibender Frequenzversatz bei $E^0 = 0$ nach dem Anlegen des externen Feldes, der erst durch die kurzzeitige Wirkung eines entgegengesetzt gerichteten Feldes wieder aufgehoben werden konnte, waren wiederholt zu beobachten.

Alle gerade aufgezählten Effekte widersprechen dem vereinfachten Modell, welches Gleichung (2.53) zugrundeliegt, daher wurde bewußt darauf verzichtet, bei den vorgestellten Beispielen aus Teilen der Kurven irgendwelche Dipolmomente oder Polarisier-

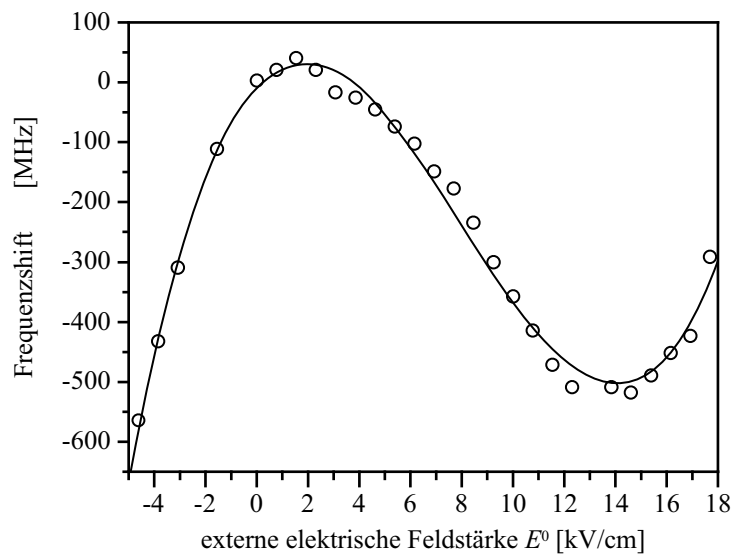


Abb. 4.16: Das Auftreten eines kubischen Terms im feldinduzierten Frequenzshift eines einzelnen Terrylenmoleküls ($T = 1.4$ K). Der Chromophor würde in einer normalen Probe aufgrund seiner Absorptionswellenlänge $\lambda_{\text{abs}} = 577.924$ nm der stabilen X_4 -Site zugeordnet werden. An die Meßdaten (Kreise) wurde ein Polynom dritten Grades angepaßt (durchgezogene Kurve). Man erhält einen linearen Beitrag von $+(47 \pm 2)$ MHz cm/kV, eine quadratische Verschiebung von $-(14.2 \pm 0.5)$ MHz $\text{cm}^2/(\text{kV})^2$ und einen kubischen Anteil von $+(0.59 \pm 0.02)$ MHz $\text{cm}^3/(\text{kV})^3$.

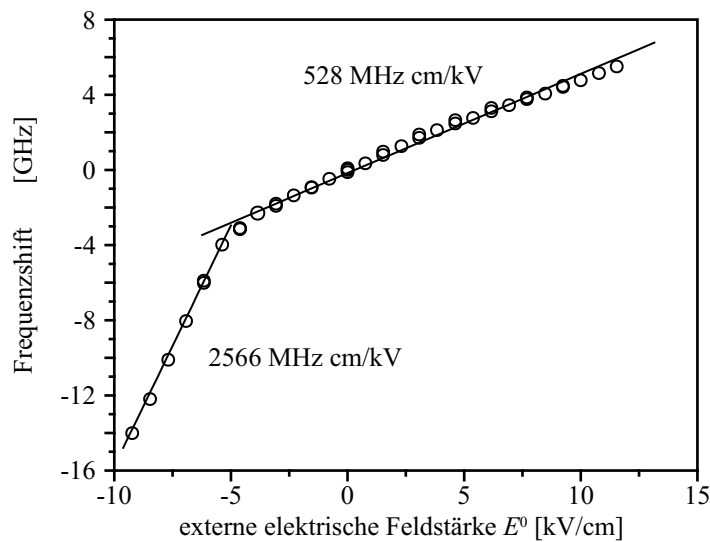


Abb. 4.17: Eine experimentelle Stark-Kurve mit einer nicht stetigen ersten Ableitung. Bei einer Feldstärke von -5 kV/cm ist eine abrupte Änderung des linearen Frequenzshifts zu beobachten. Die Daten gehören zu einem Terrylenmolekül, das wegen seiner Absorptionswellenlänge von 580.355 nm der X_1 -Site zugeordnet werden müßte, aber keine normalen Frequenzsprünge nach XY zeigte.

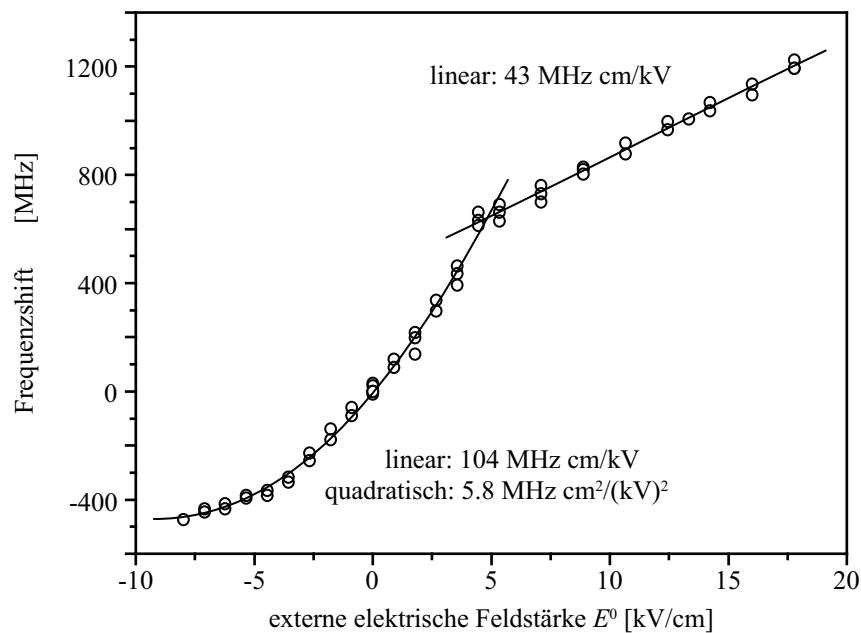


Abb. 4.18: Ein Wechsel von einer quadratisch-linearen zu einer rein linearen Reaktion auf das elektrische Feld, beobachtet an einem Terrylenmolekül, das nominell zur X_1 -Site gehört ($\lambda_{\text{abs}} = 580.366 \text{ nm}$).

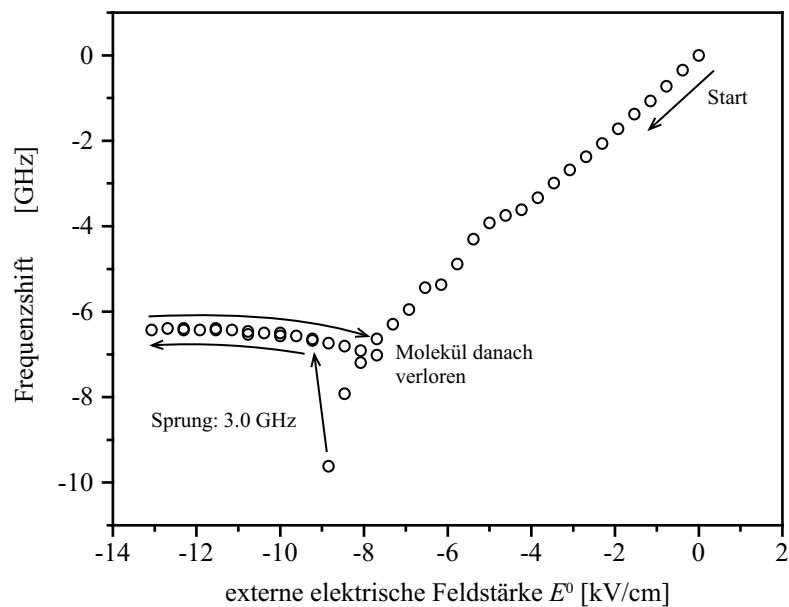


Abb. 4.19: Stark-Effekt-Messung an einem X_2 -Molekül ($\lambda_{\text{abs}} = 578.469 \text{ nm}$), das einen feldinduzierten Frequenzsprung mit gleichzeitiger Änderung des feldabhängigen Frequenzshifts zeigt.

barkeiten zu berechnen. Erwähnenswert ist aber sicherlich die Tatsache, daß die teilweise beobachteten starken linearen Anteile bei einer solchen Auswertung zu nominellen Dipolmomentsunterschieden von bis zu mehreren Debye führen würden. Während sich das Auftreten von Stark-Termen höherer Ordnung zumindest qualitativ noch durch den in Abschnitt 2.4.3 diskutierten elektrostriktiven Effekt [23] erklären läßt, so muß zur Deutung aller anderen Effekte wohl davon ausgegangen werden, daß durch das externe Feld mikroskopische (z. B. feldinduzierte TLS-Übergänge) oder makroskopische Änderungen der *p*-Terphenylmatrix stattgefunden haben. Die hier vorgestellten anomalen Ergebnisse wurden alle mit dem Linsen-Parabolspiegel-Aufbau erhalten, bei dem sich der Spotdurchmesser bei einem axialen Versatz von $\pm 30 \mu\text{m}$ aus der Brennebene nur um etwa 5% ändert. Daher ist es möglich, daß durchaus nennenswerte makroskopische Verformungen der Kristalle stattgefunden haben, ohne daß dies an der Signalintensität eindeutig zu beobachten gewesen wäre. Mit dem konfokalmikroskopischen Aufbau (siehe 3.2) konnte wegen der erhöhten axialen Auflösung eindeutig gezeigt werden, daß die Proben in weit größerem Ausmaß als zuvor angenommen elektrostatisch aufgeladen sein können und sich unter Umständen beim Anlegen des Feldes entsprechend merklich verformen. Dabei wurden sowohl kontinuierliche Veränderungen mit wachsender Feldstärke, wie auch ruckartige „Schnapp“-Bewegungen beim Überschreiten von gewissen Schwellenwerten beobachtet. In den ersten Stark-Zellen hatten die Kristalle zudem direkten Kontakt mit einer der beiden Elektroden, weswegen das Problem durch Ladungsträgerinjektion noch wesentlich verschärft worden sein kann.

Somit werden die beobachteten anomalen Effekte zumindest qualitativ mit dem Vorliegen von feldinduzierten Verformungen oder Verspannungen der elektrostatisch und/oder durch Ladungsträgerinjektion aufgeladenen Proben erklärt. Eine quantitative Auswertung ist leider nicht möglich, da solche Störeffekte von einer Vielzahl von Parametern – wie zum Beispiel der Luftfeuchtigkeit bei der Probenpräparation, der genauen Ladungsverteilung oder der Reinigung der Substrate – abhängen, die sich teilweise nur schwer quantifizieren lassen. Immerhin soll an dieser Stelle aber abgeschätzt werden, in welcher Größenordnung die Auswirkungen solcher Verformungen auf die Resonanzfrequenz liegen. Geht man davon aus, daß sich der an einer Stelle auf dem Substrat fixierte Kristall auf einer Länge von 2 mm um $25 \mu\text{m}$ axial versetzt, so entspricht dies einem Krümmungsradius r von etwa 160 mm (vergleiche Abb. 2.11). Die dabei eintretende Volumenänderung in den oberflächennahen Schichten des Kristalls führt nach (2.57) zu einer Druckänderung von bis zu etwa 3600 hPa, wenn man von einer Dicke d der Kristalle von $10 \mu\text{m}$ ausgeht und die Tieftemperatur-Kompressibilität von *p*-Terphenyl $\kappa = 0.086 \text{ (GPa)}^{-1}$ [24] einsetzt. Druckabhängige Messungen an Terrylen in *p*-Terphenyl haben ergeben, daß mit einer Druckverschiebung von bis zu -1.5 MHz/hPa zu rechnen ist [25]. Entsprechend würde man aufgrund der diskutierten Verformung einen Frequenzshift von bis zu 5 GHz erwarten, dessen Vorzeichen davon abhängt, ob sich der betrachtete Absorber in einer gedehnten oder einer gestauchten Schicht der Probe befindet. Somit ist durch diese grobe Abschätzung zumindest gezeigt, daß die bei der Geometrie des Experiments möglichen Verformungen durchaus zu Frequenzverschiebungen in der beobachteten Größenordnung führen können.

Abschließend sollen noch die wichtigsten Voraussetzungen für die Durchführung von

Stark-Effekt-Messungen mit brauchbaren Ergebnissen, wie sie sich aus den in diesem Abschnitt diskutierten Komplikationen ergeben, zusammengefaßt werden. Zunächst sei betont, daß in allen Phasen der Probenpräparation auf die Vermeidung von elektrostatischer Aufladung zu achten ist. Bei der Herstellung von Sublimationskristallen ist hier vor allem das Pulverisieren des Ausgangsmaterials kritisch. Weiterhin sollte ein direkter Kontakt zwischen den Elektroden und der Probe vermieden werden, um Ladungsträgerinjektion zu unterdrücken. Der verwendete optische Aufbau schließlich sollte eine so hohe axiale Auflösung erreichen, daß eine makroskopische Verformung der Kristalle sicher ausgeschlossen werden kann. Nur wenn dann feldabhängige Frequenzshifts beobachtet werden, die sich gut mit Polynomen ersten oder zweiten Grades beschreiben lassen, scheint eine Interpretation im Sinne von (2.53) gerechtfertigt. Darüber hinaus ist es natürlich hilfreich, wenn es unabhängige spektroskopische Kriterien für die dauerhafte strukturelle Integrität der Probe gibt, ähnlich der in dieser Arbeit immer geprüften Reproduzierbarkeit der X_1 -XY-Frequenzsprünge aller Absorber.

4.4 Polarisationsabhängige Messungen

Da zu Beginn der vorliegenden Arbeit die Struktur der den spektralen Sites X_1 - X_4 zugrundeliegenden Einbaugeometrien von Terrylen in *p*-Terphenyl unbekannt war, erschienen Experimente wichtig, aus denen Informationen über die Orientierung der untersuchten Absorber erhalten werden können. Aus dem Verhalten der Fluoreszenzintensität bei einer Drehung der Polarisationsrichtung des Anregungslichts kann die Projektion des molekularen Übergangsdipolmoments auf eine Ebene senkrecht zum Wellenvektor des Lichts bestimmt werden. Für einzelne Moleküle ist dies zum ersten Mal am System Pentacen in *p*-Terphenyl bei tiefen Temperaturen demonstriert worden [75], wobei die Polarisationsrichtung durch Drehung einer $\lambda/2$ -Platte kontinuierlich verändert wurde. Bei Raumtemperatur-Experimenten, die wegen der verwendeten Präzisionsmikroskopie anfälliger gegen Strahlversatz sind, werden normalerweise elektro-optische Komponenten zur Polarisationsdrehung bevorzugt [69, 88, 89], deren Funktionsweise analog zu dem in dieser Arbeit verwendeten System (siehe Abschnitt 3.2.1) ist.

Bei Pentacen in *p*-Terphenyl konnten aus polarisationsabhängigen Messungen detaillierte Aussagen über die Orientierung der Chromophore gemacht werden [75]: Pentacen ($C_{22}H_{14}$, ein lineares Polyacen mit fünf kondensierten Benzolringen) ist 1:1 größenkompatibel zu *p*-Terphenyl und wird daher mit seiner Längsachse parallel zu den Matrixmolekülen in den Kristall eingebaut. Da andererseits das Übergangsdipolmoment dieses Chromophors entlang seiner kurzen molekularen Achse orientiert ist, liegt es fast genau in der (a,b)-Ebene der *p*-Terphenylkristalle (siehe Abb. 2.12). Somit ließ sich die genaue Orientierung der Absorber gut mit den Ergebnissen der polarisationsabhängigen Messungen korrelieren, da dann die Ausrichtung von zwei der drei molekularen Achsen bekannt ist.

Anders dagegen die Situation bei Terrylen in *p*-Terphenyl: Das Übergangsdipolmoment ist hier entlang der langen molekularen Achse ausgerichtet und somit fast genau senkrecht zur (a,b)-Ebene und zur großen Fläche der Kristallplättchen [183]. Dies ist

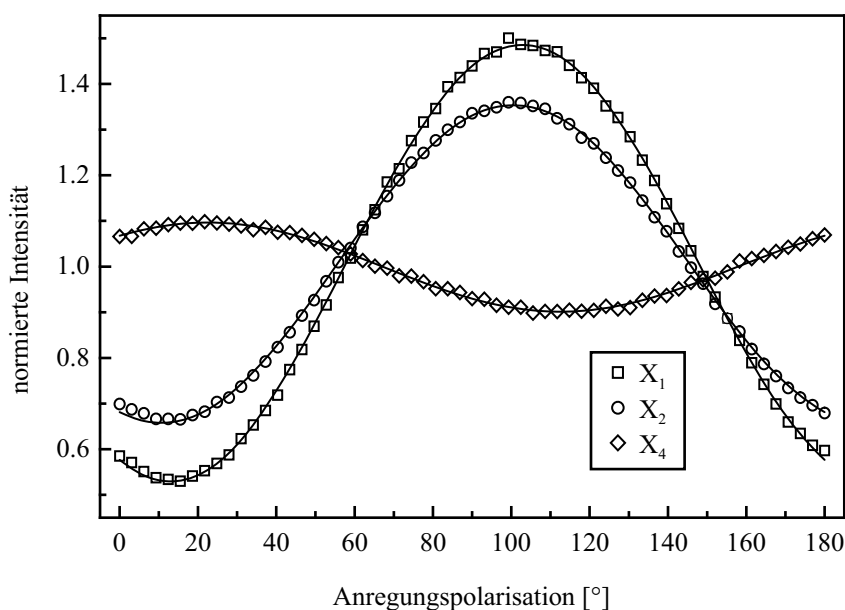


Abb. 4.20: Die Fluoreszenzintensität von Terrylenmolekülen aus den Sites X_1 (Quadrate), X_2 (Kreise) und X_4 (Rauten) bei einer Drehung der Polarisationsrichtung des Anregungslichts (Modulationsfrequenz 0.5 Hz, $T = 1.4$ K). Die dargestellten Daten wurden bei Anregung in der Mitte der jeweiligen inhomogenen Bande aufgenommen ($\lambda_0 = 580.378$ nm in X_1 , 578.475 nm in X_2 und 577.903 nm in X_4) und durch Mittelung über jeweils 100 aufeinanderfolgende Modulationszyklen berechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Kurven auf eine mittlere Intensität von Eins normiert. Aus der Anpassung einer \cos^2 -Funktion (4.1) an die Daten (durchgezogene Linien) erhält man die Orientierung der Polarisation für die optimale Anregung (relativ zu einer willkürlich gewählten Nullstellung). So ergab sich für X_1 ein Winkel von $(102.9 \pm 0.1)^\circ$ bei einer Modulationstiefe von 47.8 %, für X_2 $(100.5 \pm 0.1)^\circ$ bei 34.8 % sowie für X_4 $(22.6 \pm 0.2)^\circ$ bei 9.8 %.

eigentlich eine sehr ungünstige Orientierung, da der Laserstrahl diese Fläche senkrecht trifft. Deshalb kann das elektrische Wechselfeld des Anregungslichts nur schwach mit dem Übergangsdipolmoment wechselwirken, was vergleichsweise hohe Intensitäten nötig macht. Die guten photophysikalischen Eigenschaften von Terrylen/*p*-Terphenyl wiegen diesen Nachteil normalerweise mehr als auf. Eine polarisationsabhängige Messung allein kann deswegen aber die molekulare Orientierung nicht eindeutig bestimmen, da anders als bei Pentacen keine unabhängige Information über die Orientierung einer weiteren molekularen Achse verfügbar ist. Das Experiment kann hier aber trotzdem zur Bestätigung oder Widerlegung einer gegebenen Hypothese über den Einbau von Terrylen in den Kristall herangezogen werden.

Erste polarisationsabhängige Messungen an Terrylen in *p*-Terphenyl wurden bereits von S. Kummer durchgeführt [183]. Dabei wurde festgestellt, daß die inhomogenen Banden der Sites X_1 und X_2 bei der selben Polarisationsrichtung die maximale Intensität im Fluoreszenzanregungsspektrum zeigten, während zur Optimierung der anderen Sites die Polarisation demgegenüber um 50° (X_3) beziehungsweise 42° (X_4) gedreht werden

mußte. Die erreichte Genauigkeit betrug hierbei $\pm 5^\circ$. Dieses Experiment sollte zunächst mit der erhöhten Genauigkeit, die durch die Aufzeichnung der vollen Modulationskurve möglich ist, wiederholt werden. Hierzu wurde bei Anregung in der Mitte der inhomogenen Banden der Sites X_1 , X_2 und X_4 die Fluoreszenzintensität bei einer kontinuierlichen Drehung der Anregungspolarisation aufgenommen. In der Site X_3 war die Photostabilität der Absorber zu gering für die bei dem Experiment nötige längere resonante Anregung. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 4.20 dargestellt. Die Fluoreszenzintensität I in Abhängigkeit des Winkels α der Anregungspolarisation wurde dabei mit der folgenden Funktion angepaßt:

$$I = A \cdot (\cos(\alpha + \varphi))^2 + b \quad , \quad (4.1)$$

wobei A die Modulationsamplitude, b der Restuntergrund und φ der Phasenwinkel ist, welcher der Orientierung der Chromophore entspricht. Hierbei zeigte sich, daß die Sites X_1 und X_2 wiederum fast genau in Phase modulierten, allerdings betrug der Orientierungsunterschied zur X_4 -Site jetzt etwa 80° . Dabei fällt auf, daß die Modulationstiefe in X_4 gegenüber X_1 und X_2 deutlich erniedrigt ist. Dies könnte damit erklärt werden, daß sich die beobachteten X_4 -Moleküle an einer anderen axialen Position im Kristall befanden. Da p -Terphenyl nämlich doppelbrechend ist, wird der Polarisationszustand von linear polarisiertem Licht beim Durchgang durch den Kristall abhängig von der Eindringtiefe verändert, wenn nicht eine der optischen Achsen getroffen wird. Bei einzelnen Molekülen kann so aus der Modulationstiefe ein Rückschluß auf die axiale Position gezogen werden [75]. Bei einem Ensemble andererseits kann auch das Vorliegen einer entsprechend breiten Orientierungsverteilung für eine verminderte Modulationstiefe verantwortlich sein. Bei p -Terphenyl wird dieses Problem durch die zwei möglichen Domänenstrukturen, die mittels einer Gleitspiegelebene ineinander überführt werden können, weiter verkompliziert. Liegen beide Strukturen zu gleichen Teilen im Beobachtungsvolumen vor, so kann es bei entsprechender Ausrichtung der Chromophore sogar zu einem völligen Verschwinden der Polarisationsabhängigkeit kommen. Bei polarisationsabhängigen Messungen an einzelnen Pentacenmolekülen in p -Terphenyl wurde dementsprechend eine relativ breite, symmetrische Orientierungsverteilung festgestellt, deren zwei Maxima auf die beiden möglichen Domänenstrukturen zurückgeführt wurden [75].

In optisch dicken Proben mit hoher Absorberkonzentration kann das Ergebnis einer polarisationsabhängigen Messung außerdem auch durch Stapelfehler entlang der kristallographischen c -Achse verfälscht werden. In diesem Fall kann nämlich nicht festgestellt werden, wie in den einzelnen Sites die Beiträge aus den unterschiedlichen und möglicherweise gegeneinander verdrehten Schichten gewichtet sind. Um eindeutigere Resultate zu erhalten, wurde das Experiment daher an einzelnen Terrylenmolekülen aus einer niedriger konzentrierten Probe wiederholt, siehe Abb. 4.21. Die Modulationstiefen sind hier vergleichbar, der Phasenversatz zwischen X_1 und X_2 einerseits und X_4 andererseits beträgt jetzt etwa 44° , in Einklang mit den bereits erwähnten Ensemblemessungen von S. Kummer [183]. Da bedauerlicherweise kein Polarisationsmikroskop zur Bestimmung der Lage der kristallographischen b -Achse zur Verfügung stand, konnte eine erweiterte Analyse der Daten nach [75] nicht vorgenommen werden. Die Tatsache, daß zwischen den Sites überhaupt ein Winkelversatz möglich ist, ist aber für sich schon ein wertvolles

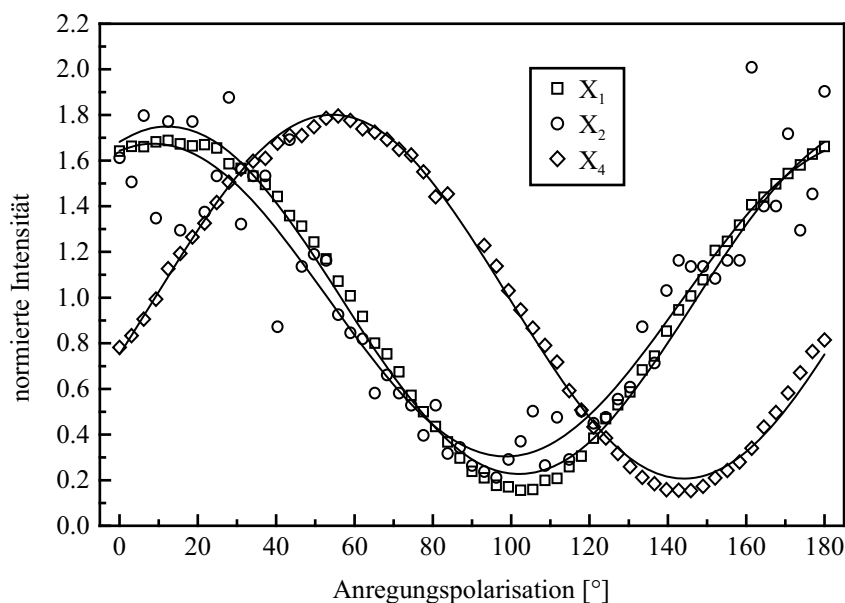


Abb. 4.21: Polarisationsabhängige Messungen an einzelnen Terrylenmolekülen. (Modulationsfrequenz 0.5 Hz, $T = 1.4$ K). Untersucht wurde je ein Absorber aus X_1 , X_2 und X_4 . In X_2 und X_4 konnte dabei über 100 Modulationszyklen gemittelt, das X_1 -Molekül brannte trotz einer geringeren Anregungsintensität bereits nach dem 14. Zyklus weg, daher sind dessen Daten wesentlich verrauschter. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Kurven auf eine mittlere Intensität von Eins normiert. Auswertung nach (4.1) ergab für das X_1 -Molekül einen Winkel von $(9 \pm 1)^\circ$ bei einer Modulationstiefe von 68.5%, in X_2 $(12.0 \pm 0.3)^\circ$ bei 76.1% sowie in X_4 $(54.3 \pm 0.3)^\circ$ bei 79.6%.

Indiz bei der Bewertung der verschiedenen Hypothesen über den Einbau von Terrylen in die p -Terphenylmatrix (siehe Kapitel 5).

4.5 Leistungsmerkmale des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops

Obwohl bei der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf der frequenzselektiven Anregung einzelner Moleküle lag, sollte der experimentelle Aufbau so flexibel gehalten werden, daß für andere Probensysteme auch die rein räumliche Selektion von Fluorophoren möglich ist. Daher sollen an dieser Stelle die diesbezüglich relevanten wichtigsten Leistungsmerkmale des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops vorgestellt werden. Für das System Terrylen in p -Terphenyl werden zudem die erreichten Zählraten mit denen des (frequenzselektiv arbeitenden) Linsen-Parabolspiegel-Aufbaus verglichen.

Da immer mit hochkonzentrierten Proben gearbeitet wurde, in denen sich an jeder Position mehrere Moleküle im Anregungsfokus befanden, mußte zur räumlichen Auflösung einzelner Moleküle in einem Fluoreszenzbild eine Anregungswellenlänge ge-

wählt werden, die gegenüber der Bandenmitte der X_2 -Site um etwa 0.04 nm verstimmt war. Das so erhaltene Bild ist in Abb. 4.22 dargestellt.

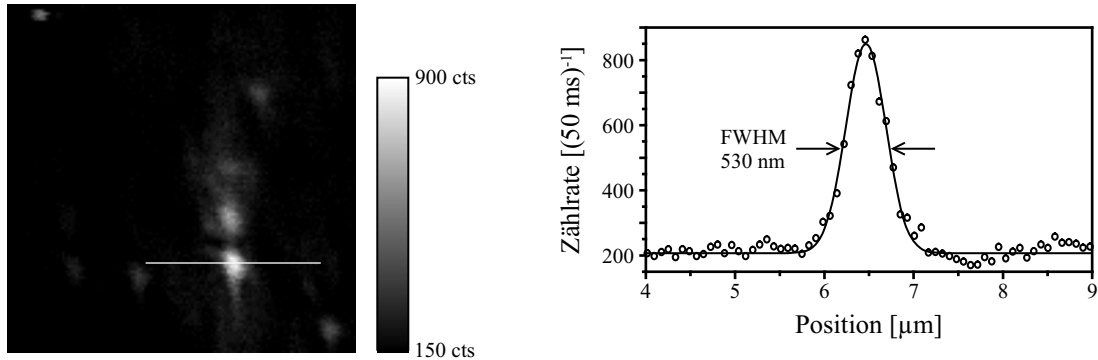


Abb. 4.22: Ein Fluoreszenzbild einzelner Terrylenmoleküle in p -Terphenyl bei $T = 1.4$ K (linke Seite). Die Anregungswellenlänge war hier $\lambda_0 = 578.445$ nm, was der kurzwelligen Flanke der inhomogenen Bande der X_2 -Site entspricht. Das Bild stellt einen Bereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ dar, bei 128×128 Bildpunkten und einer Integrationszeit von 50 ms/pixel. Die Anregungsintensität betrug etwa 180 W/cm^2 (keine Korrektur auf lokale Felder). Die rechte Seite der Abbildung zeigt den durch die weiße Linie angedeuteten Schnitt durch das Bild, zusammen mit der Anpassung einer Gaußkurve an die Daten.

Aus dem Fluoreszenzbild ergibt sich eine Halbwertsbreite (FWHM) der Einzelmolekülspecks von etwa 530 nm. Da durch die konfokale Detektionsanordnung die Auflösung um den Faktor $\sqrt{2}$ erhöht wird, bedeutet das, daß der Laserfokus in der Objektebene eine Halbwertsbreite von $w = 750$ nm hat. Dies ist etwa das Doppelte des nach (2.37) zu erwartenden Wertes. Die dafür verantwortliche Verschlechterung der abbildenden Optik wird hauptsächlich durch die Kryostatenfenster (Wellenfrontverzerrungen) verursacht, außerdem ist zu bedenken, daß das verwendete Mikroskopobjektiv eigentlich nicht für den Einsatz in flüssigem Helium und mit ITO-beschichteten Deckgläsern konzipiert ist. Die erreichte Auflösung liegt somit durchaus innerhalb des für tieftemperaturtaugliche Apparaturen typischen Bereichs (siehe zum Beispiel [194]).

Mit Hilfe der Fokus-Halbwertsbreite w kann dann auch die Intensität am Ort des Moleküls aus der eingestrahlten Leistung P berechnet werden. Da die Leistung das Integral über die Intensitätsverteilung $I(r)$ (2.36) in der Fokalebene ist, gilt:

$$P = \int I(r) dA = I_0 \int_0^{\infty} r \cdot \exp(-4 \ln 2 (r/w)^2) dr \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\pi I_0 w^2}{4 \ln 2} \quad , \quad (4.2)$$

wobei das Oberflächenelement in ebenen Polarkoordinaten $dA = r dr d\varphi$ eingesetzt wurde. Da für jedes Einzelmolekülexperiment der untersuchte Absorber normalerweise genau in der Mitte des Anregungsfokus plaziert wird (Maximierung der Zählrate), kann man I_0 in der Regel mit der Intensität am Ort des Moleküls gleichsetzen, solange der molekulare

Absorptionsquerschnitt deutlich kleiner ist als der Laserspot:

$$I_0 = \frac{4 \ln 2}{\pi} \cdot \frac{P}{w^2} \approx 0.883 \cdot \frac{P}{w^2} \quad (4.3)$$

Dabei ist allerdings zu beachten, daß hierin keinerlei Korrekturen auf das lokale Feld in der Matrix oder die Orientierung der Chromophore enthalten sind. Die so ermittelten Intensitäten werden deshalb genauer als Vakuum-Intensitäten (*free space peak intensities*) bezeichnet, um auf diese Tatsache aufmerksam zu machen. Alle in dieser Arbeit angegebenen Intensitäten wurden nach dieser Methode berechnet.

Bei dem Vergleich der mit der neuen Apparatur aufgenommenen Frequenzscans mit früheren Ergebnissen zeigt sich, daß zwar ein besseres Verhältnis von Signal zu Untergrundzählrate erreicht werden kann, daß aber die detektierte Gesamtzählrate um mehr als eine Größenordnung niedriger ist. Abbildung 4.23 zeigt eine solche Aufnahme eines X_2 -Moleküls unter Verwendung einer Anregungsintensität, die etwas unterhalb der typischen Sättigungsintensität von Terrylen in *p*-Terphenyl liegt. Wie aus der Abbildung

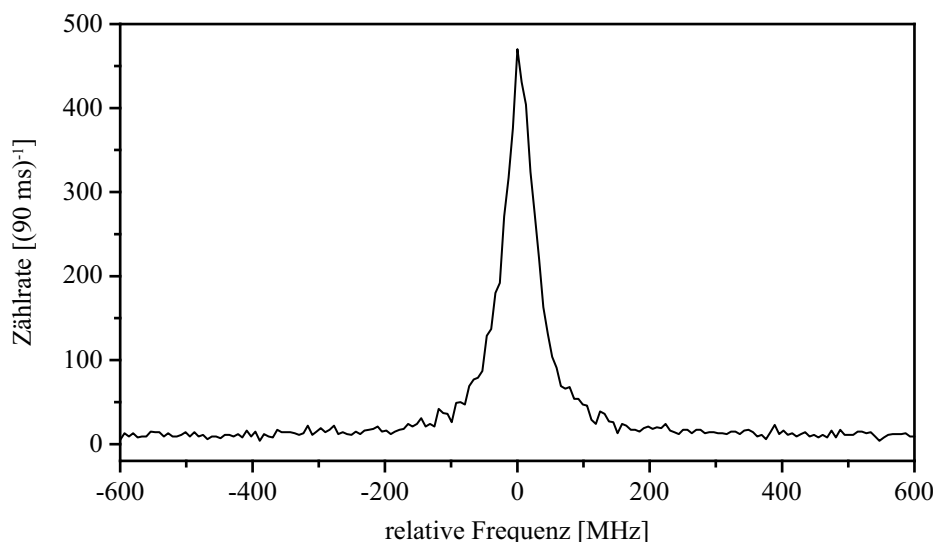


Abb. 4.23: Ein Frequenzscan über die Absorptionslinie eines X_2 -Moleküls ($T = 1.4 \text{ K}$, $\lambda_0 = 578.473 \text{ nm}$, $I_0 = 50 \text{ W/cm}^2$).

zu ersehen ist, kann mit dem konfokalen Mikroskop ein Verhältnis von Signal zu Untergrund von etwa 50 erreicht werden, während mit dem Linsen-Parabolspiegel-Aufbau hierfür maximal ein Quotient von etwa 15 erzielt werden konnte. Bei der Bewertung dieser Leistungsmerkmale muß allerdings bedacht werden, daß das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (SNR) (2.33) wegen der Quadratwurzel-Abhängigkeit des Schrotrauschens nicht nur von dem Verhältnis Signal/Untergrund, sondern auch von dem absoluten Wert der Zählraten abhängt. Mit dem Tieftemperatur-Konfokalmikroskop wurde für Terrylenmoleküle in der Sättigung maximal eine Zählrate von $30\,000 \text{ s}^{-1}$ detektiert, so daß trotz des vernachlässigbar kleinen Untergrundes maximal ein SNR von etwa 150

(bezogen auf eine Integrationszeit von einer Sekunde) erreicht werden kann. Mit dem Linsen-Parabolspiegel-Aufbau andererseits wurden für Terrylen in *p*-Terphenyl Sättigungszählraten von bis zu $600\,000\text{ s}^{-1}$ erzielt, so daß trotz ebenfalls wesentlich höheren Untergrundes ein SNR von bis zu 500 möglich ist [183].

Zusammenfassend muß also festgestellt werden, daß das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop dem Linsen-Parabolspiegel-Aufbau nicht – wie zunächst erhofft – in allen Bereichen überlegen ist. Dies liegt vor allem an der schon bei der Beschreibung der Apparatur angesprochenen Tatsache, daß kein wirklich tieftemperaturtaugliches Mikroskopobjektiv von hoher Qualität verfügbar ist. Durch die ungünstige Orientierung der Terrylenmoleküle in *p*-Terphenyl und die damit verbundene Abstrahlungscharakteristik wird das Problem für das in dieser Arbeit verwendete Modellsystem noch zusätzlich verschärft. Somit ist es von dem untersuchten System, der Art des Experiments und den damit verbundenen sonstigen apparativen Anforderungen abhängig, welche Detektionsoptik vorzuziehen ist. Bei Untersuchungen in einem Temperaturbereich, in dem die untersuchten Chromophore keine schmalen Nullphononenlinien aufweisen, aber auch wenn zusätzliche strukturelle Informationen erhalten werden müssen, ist eindeutig ein konfokales Mikroskop vorzuziehen. Ist das Experiment andererseits so ausgelegt, daß ein rein frequenzselektives Arbeiten bei tiefen Temperaturen möglich ist, so bringt die erhöhte Einsammeleffizienz eines Parabolspiegels offensichtlich durchaus Vorteile. Ein Beispiel für einen solchen Fall ist die Beobachtung des Photonen-Antibunching (siehe Abschnitt 2.1.2), bei der eine hohe detektierte Zählrate für das Erreichen einer ausreichend guten Start-Stop-Statistik in einer vertretbaren Zeit überaus wichtig ist. Bei der Konzeption der hier vorgestellten Apparatur wurde bewußt darauf geachtet, daß durch geringe Modifikationen an dem modular aufgebauten Probenhalter jederzeit eine auf einem Präzisionsparabolspiegel basierende Tieftemperaturoptik [195, 196] integriert werden kann.

Zum Abschluß dieses Unterkapitels sollen die Vorteile, welche sich aus der Kombination eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops mit den Techniken der hochauflösenden Tieftemperaturspektroskopie ergeben, nochmals anhand eines konkreten Anwendungsbeispiels erläutert werden. Dabei handelt es sich um Studien zur Wechselwirkung von Farbstoffmolekülen innerhalb multichromophorer Einheiten. In der Natur spielen solche Prozesse bei den Lichtsammelkomplexen von Pflanzen und Bakterien eine entscheidende Rolle. Hier sind es die von der Evolution maßgeschneiderten Wechselwirkungen zwischen Chlorophyll-Untereinheiten, welche das effiziente „Einsammeln“ des Sonnenlichts und die schnelle Übertragung der Energie an das Reaktionszentrum der Photosynthese ermöglichen. Durch Untersuchungen an einzelnen Lichtsammelkomplexen [43–46, 90, 91] konnte bereits eine Vielzahl neuer Erkenntnisse über die photophysikalischen Grundlagen dieser wichtigen biologischen Elementarprozesse gewonnen werden. In diesem Zusammenhang ist es nun wünschenswert, über strukturell einfachere Modellverbindungen zu verfügen, an denen sich vergleichbare Wechselwirkungen zwischen Chromophoren erforschen lassen. Zu diesem Zweck werden modifizierbare Nanotemplate benötigt, an die sich solche Farbstoffmoleküle in definierter Geometrie anbinden lassen. Als besonders geeignet erscheinen hierfür Polyphenylen-Dendrimere [197–200], bei denen die gegenseitige sterische Hinderung ihrer zahlreichen Benzolringe eine große konformelle

Steifheit bewirkt. Von diesen Dendrimern können durch eine verzweigende Synthese ausgehend von einem Kern verschiedene Generationen dargestellt werden, die sich in der Zahl ihrer Schalen und ihrer Größe unterscheiden. An der Außenhülle dieser Dendrimere gibt es dann eine von Generation zu Generation unterschiedliche Anzahl freier Valenzen zur Anbindung von Chromophoren. Darauf aufbauend konnten bereits farbstoffbeladene Dendrimere mit vier, acht und sechzehn Perylenmonoimid–Chromophoren am äußeren Rand dargestellt werden [201]. (Die zunehmende sterische Hinderung in der äußersten Hülle beschränkt die Zahl der synthetisierbaren Generationen.) Bei tiefen Temperaturen sollte es nun (wie bei Raumtemperatur [201]) ohne weiteres möglich sein, in verdünnten Proben einzelne solcher multichromophorer Einheiten mittels konfokaler Mikroskopie räumlich aufzulösen. Wenn eine Matrix gefunden werden kann, in der die Chromophore unter kryogenen Bedingungen ausreichend schmale Linien zeigen, so könnten unter Umständen zudem die einzelnen Perylenmonoimid–Untereinheiten eines räumlich isolierten Dendrimers mittels eines schmalbandigen Farbstofflasers spektral selektiv angesprochen werden, so daß ihre Abstände mit großer Genauigkeit bestimmbar wären. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, da doch diese Abstände wesentlich kleiner sind als die durch das Beugungslimit vorgegebene Grenze der optischen Auflösung. Die genauere Positionsbestimmung ist aber dennoch möglich, wenn es eine unabhängige spektroskopische Größe zur Unterscheidung der einzelnen Perylenmonoimid–Farbstoffe gibt; im vorliegenden Fall wäre das die Absorptionswellenlänge. Können nämlich die beugungslimitierten Fluoreszenzspots der einzelnen Untereinheiten getrennt aufgenommen werden, so ergeben sich ihre Positionen aus den separaten Gaußfits an die Daten, deren jeweilige Genauigkeit nur durch das Signal–zu–Rauschen Verhältnis beschränkt ist [202–204]. In diesem Fall wäre die Untersuchung einer Reihe von wichtigen Fragestellungen möglich: Dabei geht es zunächst einmal darum, wie stark die Unterschiede in der Absorptionswellenlänge zwischen den Chromophoren sind, da dies Aufschluß über die auf der Nanometer–Skala verbleibende inhomogene Verbreiterung liefern würde. Weiterhin ist es interessant, inwieweit photophysikalische Veränderungen an einer der Perylenmonoimid–Untereinheiten die Eigenschaften der anderen Chromophore am selben Dendrimer beeinflussen. Zudem bieten sich eine Fülle von Experimenten zur Dynamik von Energietransfer und -migration innerhalb der multichromophoren Einheiten an, besonders auch in Abhängigkeit von der Generation des dendritischen Gerüsts. Der besondere Vorteil der farbstoffbeladenen Dendrimere liegt dabei darin, daß diese Verbindungen wesentlich einfacher aufgebaut sind als die Lichtsammelkomplexe und daher chemisch leichter modifiziert werden können.

4.6 Einzelmolekülexperimente bei Raumtemperatur

Zum Abschluß dieses Kapitels sollen nun die Raumtemperatur–Einzelmolekülexperimente beschrieben werden, die an Terrylen in *p*-Terphenyl durchgeführt wurden, dem ersten kristallinen Wirt/Gast–System, welches in diesem Temperaturbereich untersucht werden

konnte. Diese Arbeiten stehen in keinem direkten Zusammenhang zu den mechanistischen Untersuchungen des optischen Schaltens einzelner Moleküle bei tiefen Temperaturen, waren aber im Hinblick auf die zukünftige Durchführung von Experimenten im „mittleren“ Temperaturbereich von 10–200 K von Interesse. Zudem bestand die Hoffnung, daß in einem kristallinen Wirt/Gast-System günstigere photophysikalische Eigenschaften der Chromophore erzielt werden können als dies bei einzelnen Molekülen auf Oberflächen oder in amorphen Matrizen möglich ist. In diesem Fall könnte sich Terrylen in *p*-Terphenyl als in vielerlei Hinsicht ideales Probensystem auch bei Raumtemperatur fest etablieren.

Die Experimente wurden mit einem von F. Koberling und Th. Christ aufgebauten Raumtemperatur-Konfokalmikroskop durchgeführt. Die Funktionsweise dieser Apparatur ist im wesentlichen identisch zu dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Konfokalmikroskop, außer daß zur Abrasterung nicht der Laserstrahl verkippt, sondern die Probe mittels eines Bimorph-Piezoscanners [205] durch den stationären Fokus des Mikroskopobjektivs (NA=0.90) bewegt wurde. Als Anregungslichtquelle diente ein Ar/Kr-Ionenlaser, dessen Emissionslinien bei 488.0 nm und 568.2 nm genutzt wurden. In der Detektion standen eine Avalanche-Photodiode zur Aufzeichnung der Fluoreszenzintensität sowie ein Spektrograph/CCD-System zu Aufnahme dispergierter Fluoreszenzspektren zur Verfügung. Durch eine kleine Modifikation der abbildenden Optik konnte die Apparatur zudem in einem zu Abschnitt 3.3 analogen Weitfeld-Abbildungsmodus betrieben werden. Eine detaillierte Beschreibung dieses Raumtemperaturmikroskops kann der Doktorarbeit von F. Koberling [206] entnommen werden.

Trotz der hervorragenden Eignung von Terrylen in *p*-Terphenyl für die Einzelmolekülspektroskopie bei tiefen Temperaturen war a priori nicht klar, ob mit diesem System bei Raumtemperatur überhaupt einzelne Absorber mit zufriedenstellendem Signal-zu-Rauschen Verhältnis detektiert werden können. Aus Tieftemperatur-Experimenten [183] war bekannt, daß die Orientierung der Terrylenmoleküle für die Anregung mit einem senkrecht auf das Kristallplättchen auftreffenden Laserstrahl äußerst ungünstig ist (siehe auch Unterkapitel 4.4). Auch bei Raumtemperatur muß von dem Vorliegen dieser ungünstigen Ausrichtung ausgegangen werden, da der Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang von *p*-Terphenyl ($T = 193$ K) die Struktur des Wirtsgitters nicht grundlegend verändert. Dies wirkt sich nicht nur negativ auf die Anregung der Chromophore aus, sondern verringert wegen der Dipol-Abstrahlungscharakteristik auch die Detektionseffizienz (siehe Abschnitt 2.3.1).

Diese Bedenken erwiesen sich jedoch als unbegründet und es zeigte sich, daß auch bei Raumtemperatur starke Signale von einzelnen Terrylenmolekülen in entsprechend niedrig dotierten *p*-Terphenylkristallen aufgelöst werden können. Dies ist in Abb. 4.24 veranschaulicht, für die derselbe Ausschnitt der Probe im konfokal-scannenden Betrieb und im Weitfeld-Abbildungsmodus aufgenommen wurde. Im konfokal aufgenommenen Bild erhält man wie erwartet Einzelmolekül-Fluoreszenzspots mit einem Gauß-Profil, dessen Halbwertsbreite etwa 300 nm beträgt. Man erreicht dabei ein Signal-zu-Untergrund Verhältnis von ungefähr 15:1 bei einer Anregungsintensität von 200 kW/cm². Wie in Abb. 4.24 zu sehen ist, kann ein gegebener Ausschnitt der Probe wechselweise mittels Abrastern im konfokalen Modus oder durch Weitfeld-Abbildung studiert werden. Somit

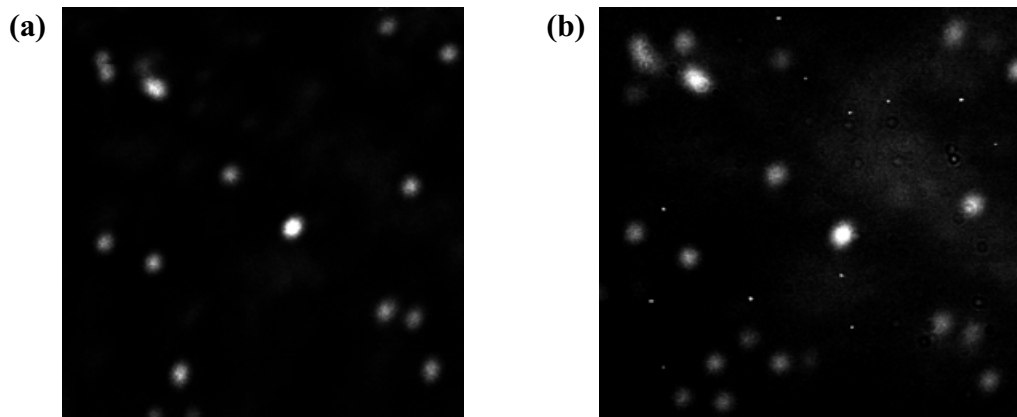


Abb. 4.24: Fluoreszenzbilder von einzelnen Terrylenmolekülen in *p*-Terphenyl bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{exc}} = 568.2 \text{ nm}$). **(a)** Ein $8 \times 8 \mu\text{m}$ großer Ausschnitt der Probe, der im konfokalscannenden Modus abgebildet wurde. Die ortsabhängige Fluoreszenzintensität ist auf einer linearen Graustufenskala dargestellt. Das Bild besteht aus 256 Pixeln, bei einer Integrationszeit von 10 ms pro Bildpunkt und einer Anregungsintensität von 3.6 kW/cm^2 . **(b)** Der selbe Bereich, diesmal auf einen ortsauflösenden CCD-Detektor abgebildet (Weitfeld-Abbildungsmodus, Integrationszeit 5 min). Alle Einzelmolekülsignale aus (a) können durch Mustervergleich auch in (b) identifiziert werden. Die in (b) zusätzlich sichtbaren Chromophore sitzen etwas außerhalb der Objektebene im Kristall, daher werden ihre Signale in konfokalen Modus vom Zwischenbild-Pinhole unterdrückt. Die auftretenden leichten Abweichungen bei den Abständen in *x*- und *y*-Richtung sind dabei auf Nichtlinearitäten des zur Aufnahme von (a) verwendeten Bimorph-Piezoscanners zurückzuführen. Die isolierten hellen Bildpunkte in (b) werden durch das Auftreffen von Höhenstrahlung auf dem CCD-Chip verursacht.

kann im Weitfeld-Betrieb zunächst eine größere Anzahl von Chromophoren simultan lokalisiert und untersucht werden, bevor bei Bedarf auf die sequentielle Arbeitsweise im konfokalen Modus umgestellt wird, mit der ein besseres Signal-zu-Rauschen Verhältnis und eine höhere Zeitauflösung erreicht werden.

Zur genaueren Charakterisierung wurden von den einzelnen Chromophoren Fluoreszenzspektren aufgezeichnet. Hierzu wurde ein Absorber in der Mitte des Anregungsfokus plaziert und kontinuierlich angeregt. Die emittierte Fluoreszenz wurde, nach spektraler Filterung, im Spektrograph dispergiert und auf dem CCD-Chip detektiert. Ein anschließend an einer „dunklen“ Stelle in der Nähe des Absorbers aufgenommenes Untergrundspektrum wurde jeweils von den Daten subtrahiert. Alle Untergrundspektren gaben dabei immer nur die Empfindlichkeitscharakteristik des CCD-Detektors wieder, abgesehen von einer schmalen Ramanlinie des *p*-Terphenyls, die bei beiden Anregungswellenlängen eine Stokes-Verschiebung von etwa 3050 cm^{-1} (C–H-Valenzschwingung an Aromaten) aufwies. Typische Beispiele der resultierenden Spektren sind in Abb. 4.25 dargestellt, in der zum Vergleich außerdem noch ein entsprechendes Fluoreszenzspektrum eines Terrylenmoleküls bei tiefen Temperaturen zu sehen ist.

Die Banden im Raumtemperatur-Fluoreszenzspektren von Terrylen in *p*-Terphenyl können gut mit den bei tiefen Temperaturen beobachteten schmalen Linien [164] (sie-

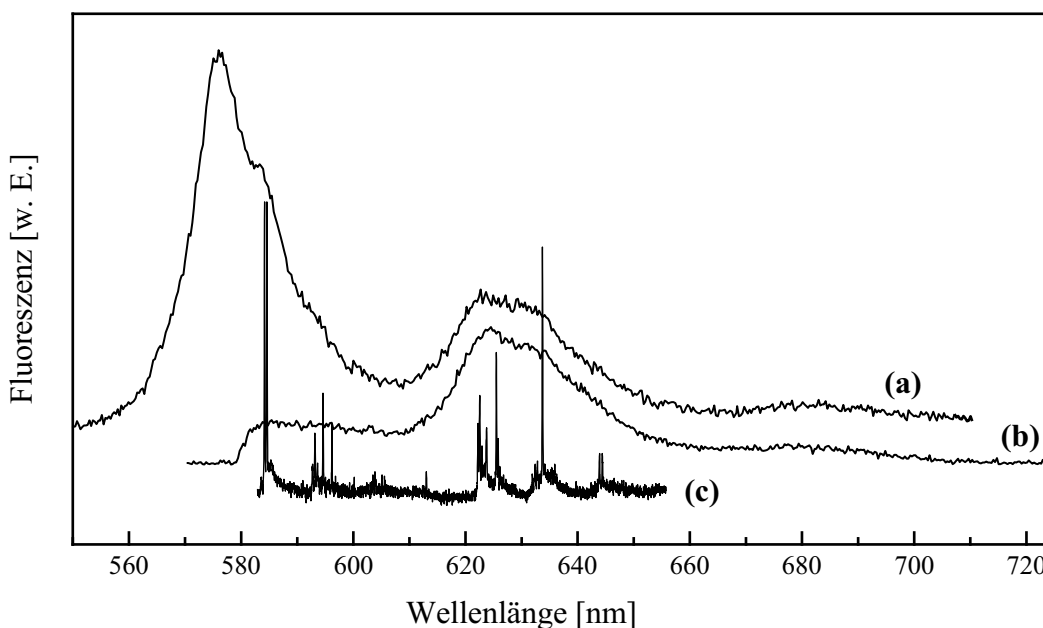


Abb. 4.25: Einzelmolekül-Fluoreszenzspektren von Terrylen in *p*-Terphenyl, die bei Raumtemperatur durch Anregung bei (a) 488.0 nm und (b) 568.2 nm aufgenommen wurden. (c) Ein entsprechendes Tieftemperatur-Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 578.478$ nm) zum Vergleich mit (a) und (b). Die kurzwelligste Bande wird im Fall (b) bei der spektralen Abtrennung des Anregungslichts fast völlig mit unterdrückt; aus dem gleichen Grund fehlt in (c) die Linie des rein elektronischen S_1 - S_0 -Übergangs. Man beachte, daß die Daten (a)–(c) aus drei verschiedenen Kristallen stammen.

he auch Unterkapitel 4.2) korreliert werden: Die intensivste Bande bei ~ 578 nm stellt die Einhüllende des rein elektronischen Übergangs und der ersten starken vibronischen Übergänge, sowie einiger Kombinationsschwingungen, dar. Der Ursprung der Schulter bei etwa 210 cm^{-1} ist nicht genau klar, möglicherweise entspricht sie den ersten beiden Schwingungsübergängen, die bei tiefen Temperaturen um 250 cm^{-1} auftreten und in der monoklinen Raumtemperaturmodifikation von *p*-Terphenyl etwas verschobene Frequenzen aufweisen könnten. Die nächste Raumtemperatur-Bande bei ~ 625 nm findet ihr Gegenstück bei tiefen Temperaturen in einem Satz von starken vibronischen Peaks, und die schwache Bande bei ~ 685 nm schließlich setzt sich vermutlich aus diversen Kombinationsbanden der nieder- und hochenergetischen Schwingungsmoden zusammen.

Bei Raumtemperatur zeigen einzelne Chromophore auf Oberflächen und in amorphen Matrizen oft starke Fluktuationen in ihren Fluoreszenzspektren. Dies betrifft sowohl zeitabhängige Veränderungen des Spektrums eines gegebenen Absorbers mit spektralen Verschiebungen von bis zu 14 nm, wie auch Unterschiede zwischen den einzelnen Vertretern eines bestimmten Farbstoffs [73, 74, 83, 88, 207]. Demgegenüber zeigte sich für die untersuchten Terrylenmoleküle, daß deren Fluoreszenzspektren über einen Zeitraum von über 100 s (bis zum Photobleichen des Chromophors) auf ± 2 nm stabil bleiben und für alle Absorber, auch die aus verschiedenen Proben, gut reproduzierbare Eigenschaften

haben. Diese Tatsache spiegelt wohl die hohe Ordnung der kristallinen Matrix wieder, durch die bei tiefen Temperaturen eine wesentlich geringere inhomogene Verbreiterung als in amorphen Systemen erreicht wird, und die offensichtlich auch bei Raumtemperatur die Möglichkeiten für spektrale Fluktuationen einschränkt. Ähnlich wie bei tiefen Temperaturen scheint allerdings auch bei Raumtemperatur-Experimenten eine gewisse Sorgfalt bei der Handhabung der Sublimationskristalle unerlässlich zu sein. Zur genaueren Klärung des oben angesprochenen Sachverhaltes ist sicher die Untersuchung von einer größeren Anzahl von Terrylenmolekülen bei Raumtemperatur nötig; in der vorliegenden Arbeit galt das Hauptaugenmerk immer dem optischen Schalten unter kryogenen Bedingungen. Die in diesem Unterkapitel vorgestellten Ergebnisse bieten auf jeden Fall interessante Ansatzpunkte für diesbezügliche weitere Studien bei Raumtemperatur.

Auch im Bezug auf die Stabilität der Chromophore gegen Photobleichen und die erreichten Fluoreszenzzählraten erwies sich Terrylen/*p*-Terphenyl als interessantes Raumtemperatur-Probensystem, ohne daß hierzu spezielle Vorkehrungen zum Ausschluß von Luftsauerstoff getroffen werden mußten. Von 22 Molekülen aus drei verschiedenen Kristallen konnten im Mittel bis zum Verschwinden des Signals 5.5×10^4 Photonen erfaßt werden. Da das verwendete Konfokalmikroskop eine Detektionseffizienz von etwa 5% aufweist, senden die Absorber bei kontinuierlicher Anregung im Durchschnitt offensichtlich $\sim 1.1 \times 10^6$ Fluoreszenzphotonen aus, bevor ein irreversibles Photobleichen stattfindet. In einzelnen Fällen wurden dabei bis zu $\sim 8 \times 10^6$ registrierte Photonen erreicht. Das Photobleichen selbst manifestiert sich in einem plötzlichen und irreversiblen Abfall der Zählrate auf das Niveau des Untergrundes. Reversible Schwankungen der Fluoreszenzintensität, insbesondere das Auftreten von längeren temporären Unterbrechungen der Fluoreszenz, wurden nicht beobachtet. Ein solches Verhalten, das üblicherweise als „Blinking“ bezeichnet wird, ist bei Raumtemperatur in anderen Probensystemen weit verbreitet (siehe zum Beispiel den Übersichtsartikel [207]). Dabei ist über die Ursachen für das Auftreten der Dunkelzustände, die deutlich längere Lebenszeiten (einige 100 ms bis hin zu mehreren Sekunden) haben können als der Triplett-Zustand, normalerweise wenig bekannt. Der Stichprobenumfang bei den hier vorgestellten Arbeiten war zu klein, als daß das Auftreten solcher Phänomene bei Terrylen in *p*-Terphenyl gänzlich ausgeschlossen werden könnte, auf jeden Fall aber ist die Häufigkeit von Blinking-Prozessen bei dieser Wirt/Gast-Kombination wesentlich geringer als bei den anderen bekannten Raumtemperatur-Probensystemen. Auch hierfür dürfte letztendlich die höhere konformelle Stabilität der kristallinen Matrix ausschlaggebend sein.

Neben der Stabilität der Chromophore ist auch die maximale Fluoreszenzrate R_∞ eine wichtige photophysikalische Kenngröße jedes Wirt/Gast-Systems. Da sich die drei Triplett-Unterniveaus T_x , T_y und T_z bei Raumtemperatur miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden, genügt zur Beschreibung der intensitätsabhängigen Emissionsrate $R(I)$ der Absorber ein kinetisches Drei-Niveau-Modell (vergleiche Abschnitt 2.1.3). Man erhält daraus [16]:

$$R(I) = R_\infty \cdot \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} \quad , \quad (4.4)$$

wobei I_s die für das Drei-Niveau-System charakteristische Sättigungsintensität ist [106],

die von den Übergangsraten zwischen den elektronischen Niveaus abhängt und bei der genau die Hälfte der maximal möglichen Fluoreszenzrate R_∞ erreicht wird:

$$I'_s = \frac{\hbar^2 c \epsilon_0 (k_{21} + k_{23}) \Gamma}{|\mu_{21}|^2 (2 + k_{23}/k_{31})} \quad (4.5)$$

Die Definitionen der hierin auftretenden photophysikalischen Parameter k_{21} , k_{23} , k_{31} , Γ und μ_{21} können Abschnitt 2.1.3 entnommen werden. Wenn man davon ausgeht, daß die Detektionseffizienz des Aufbaus für den gesamten Bereich der beobachteten Zählraten konstant bleibt, so kann man in (4.4) die Emissionsraten $R(I)$ und R_∞ durch die entsprechenden Zählraten $C(I)$ und C_∞ ersetzen, um mit der Gleichung direkt die Intensitätsabhängigkeit des detektierten Einzelmolekülsignals zu beschreiben.

Die diesbezüglichen Ergebnisse für die Zählrate eines einzelnen Terrylenmoleküls sind in Abb. 4.26 zusammengefaßt. Die Auswertung nach (4.4) ergibt in diesem Fall eine Sätti-

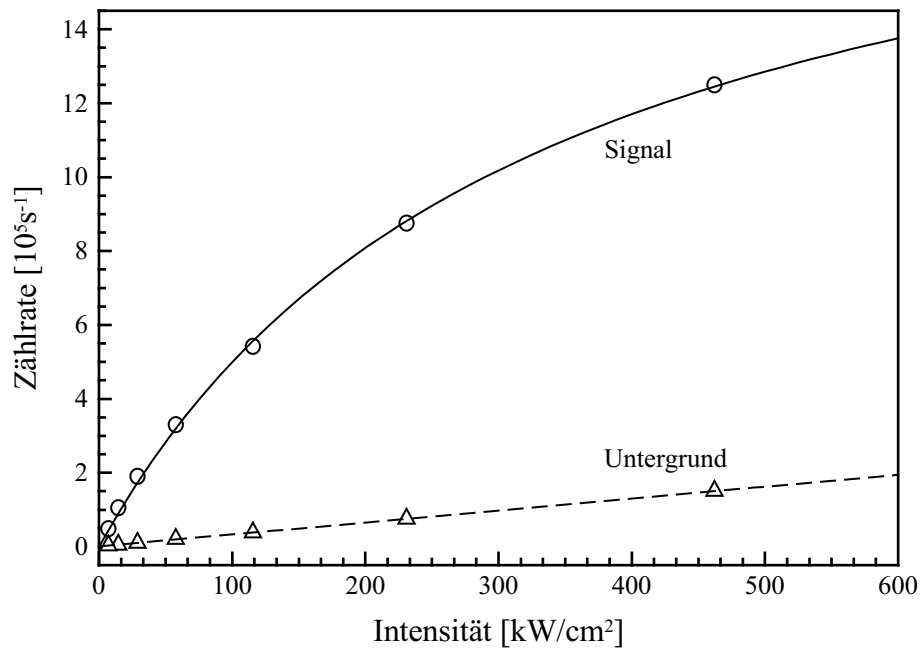


Abb. 4.26: Das Sättigungsverhalten eines Terrylenmoleküls bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{exc}} = 568.2 \text{ nm}$). Die offenen Kreise geben die detektierte Zählrate (nach Abzug des jeweiligen Untergrundes) als Funktion der Anregungsintensität wieder. Die Daten lassen sich gut mit Gleichung (4.4) beschreiben (durchgezogene Kurve). Die Untergrundzählrate (offene Dreiecke) wächst wie erwartet linear mit der Intensität an.

gungszählrate C_∞ von $2.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei einer Sättigungsintensität I_s von 320 kW/cm^2 . Wie man sieht, kann man mit einem konfokalen Mikroskop ohne weiteres bessere Zählraten erreichen als bei tiefen Temperaturen mit dem Linsen-Parabolspiegel-Aufbau ($C_\infty \approx 600\,000 \text{ s}^{-1}$). Die in Unterkapitel 4.5 diskutierten vergleichsweise niedrigen detektierten Zählraten des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops sind also eindeutig auf das

Fehlen von tieftemperaturtauglichen Mikroskopobjektiven zurückzuführen. Legt man die Detektionseffizienz des Raumtemperaturmikroskops von 5 % zugrunde, so ergibt sich für das Molekül aus Abb. 4.26 eine maximale Fluoreszenzrate R_∞ von etwa $4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. An der Größe der Sättigungsintensität I_s spiegelt sich wie erwartet die ungünstige Orientierung der Terrylenmoleküle wieder (alle in dieser Arbeit angegebenen Anregungsintensitäten sind unkorrigierte Vakuum-Intensitäten nach (4.3)). Bei tiefen Temperaturen treten für Terrylen in *p*-Terphenyl typischerweise Sättigungsintensitäten von $\sim 70 \text{ W/cm}^2$ auf. Dies gibt die Vergrößerung des molekularen Peak-Absorptionsquerschnitts wieder, die durch die wesentlich geringere homogene Linienbreite bei den Temperaturen des flüssigen Heliums bedingt ist. Bei 1.7 K beträgt der Peak-Absorptionsquerschnitt von Terrylen etwa $2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ [30], bei Raumtemperatur andererseits nur circa $6.9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (abgeschätzt aus dem Absorptionsspektrum einer Lösung von Terrylen in Methylenchlorid).

Die hohen Zählraten und die Stabilität der Terrylenmoleküle erlaubten auch die direkte Beobachtung von Singulett-Triplett-Quantensprüngen (siehe Abschnitt 2.1.2) bei Raumtemperatur. Bei ausreichend guter Zeitauflösung erkennt man, daß die Fluoreszenzemission eines einzelnen Absorbers immer wieder von Dunkelphasen unterbrochen wird, während denen sich das Molekül im Triplett-Zustand befindet. Der Wechsel der Fluoreszenzintensität zwischen der ‘an’- und der ‘aus’-Zählrate gibt somit direkt die stochastischen Übergänge zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand wieder. Daher lassen sich die Raten dieser Intersystem-Crossing-Prozesse aus der Verteilung der ‘an’- und ‘aus’-Zeiten ermitteln.

Um die benötigte Zeitauflösung zu erreichen, wurde die zeitliche Verteilung der Zählpulse der Avalanche-Photodiode mit einem Vielkanal-Analysator (*Stanford Research Systems*, SRS430) aufgezeichnet, der die Verarbeitung von Sampling-Intervallen der Dauer $10.24 \mu\text{s}$ erlaubt, ohne daß dabei eine Totzeit zwischen den einzelnen Intervallen auftritt. Abbildung 4.27 (a) zeigt einen Ausschnitt aus einer solchen Einzelmolekül-Fluoreszenzzeitspur, die mit einer Anregungsintensität von 460 kW/cm^2 bei $\lambda_{\text{exc}} = 568.2 \text{ nm}$ aufgenommen wurde. In der Zeitspur ist das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Emissionsniveaus zu erkennen, allerdings bedingt die geringe Gesamtanzahl von Zählereignissen während des kurzen Sampling-Intervalls ein schlechtes Signal-zu-Rauschen Verhältnis. Die beiden Emissionsniveaus können daher besser in der Verteilung der Zählraten identifiziert werden, die in Abb. 4.27 (b) als Histogramm dargestellt ist und auf einer Zeitspur mit einer Gesamtdauer von $\sim 0.5 \text{ s}$ basiert. Man sieht hier zwei klar getrennte Häufigkeitsmaxima, die den wahrscheinlichsten Zählraten des ‘an’- und des ‘aus’-Zustandes entsprechen, sowie den bestmöglichen Schwellenwert zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Zuständen. Wegen des bestehenden breiten Überlapps zwischen der ‘an’- und der ‘aus’-Verteilung ist aber die eindeutige Zuordnung der mittleren Zählraten zu einem der beiden Zustände erschwert, weswegen aus den vorliegenden Daten nur eine näherungsweise Beschreibung der Intersystem-Crossing-Kinetik abgeleitet werden kann.

Wie in Abb. 4.28 zu sehen ist, gehorchen sowohl die ‘an’- wie auch die ‘aus’-Zeiten der erwarteten monoexponentiellen Verteilung [33]; hieraus ergeben sich die charakteristischen Zeiten $\tau_{\text{an}} = (74 \pm 4) \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{aus}} = (18 \pm 2) \mu\text{s}$. Dabei fällt auf, daß τ_{aus}

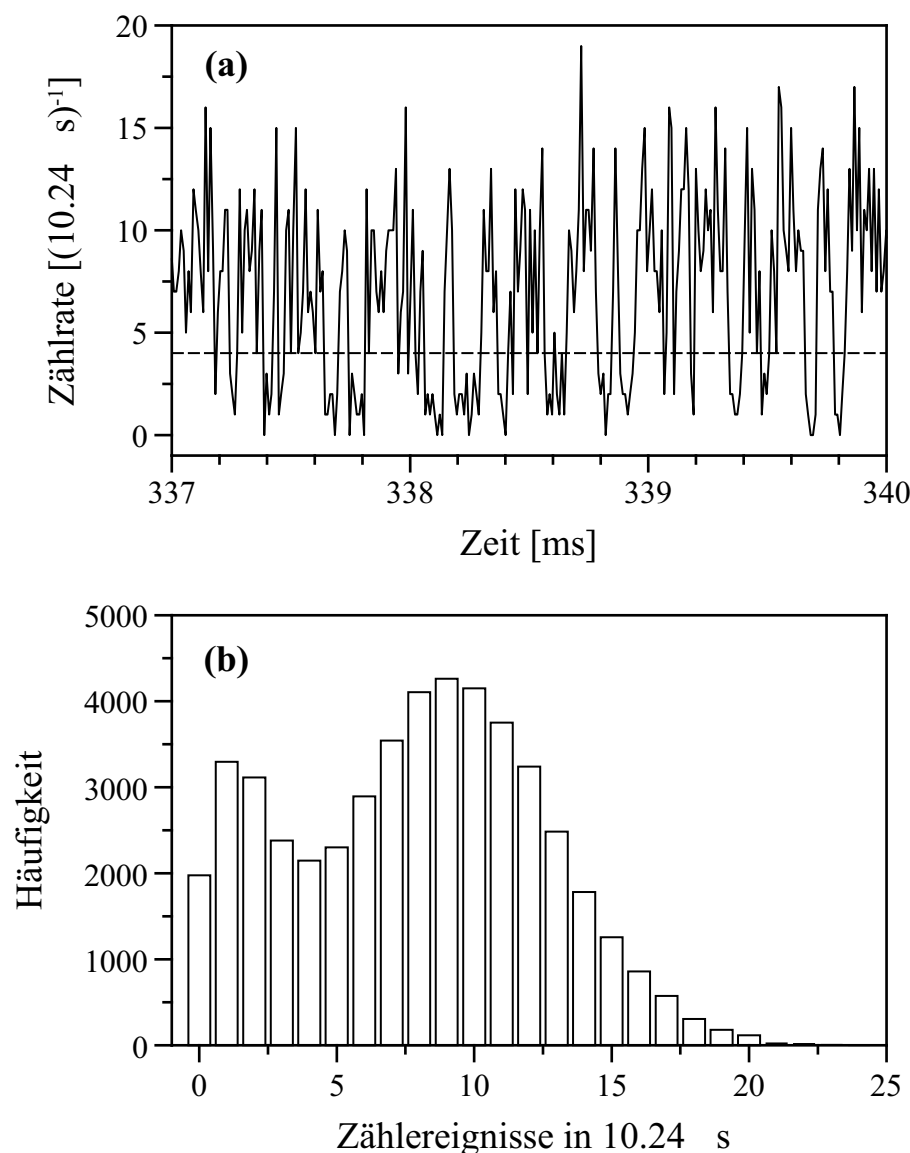


Abb. 4.27: Die Raumtemperatur-Fluoreszenzzeitspur eines Terrylenmoleküls mit einer Zeitaufösung von $10.24 \mu\text{s}$. **(a)** Ein kleiner Ausschnitt aus der Zeitspur (Gesamtlänge $\sim 0.5 \text{ s}$), in dem die Abfolge von hellen und dunklen Perioden zu erkennen ist. Dies spiegelt direkt die Übergänge zwischen dem fluoreszierenden Singulett-Zustand und dem nichtstrahlenden Triplett-Zustand wieder. **(b)** Die beobachtete Verteilung der Zählraten, welche Häufigkeitsmaxima für 1–2 und für 9 registrierte Zählereignisse aufweist. Dies entspricht den wahrscheinlichsten Zählraten des ‘aus’- und des ‘an’-Zustandes. Das lokale Minimum bei 4 Zählereignissen stellt den bestmöglichen Schwellenwert zur Unterscheidung dieser beiden Zustände dar. Zur Orientierung wurde dieser Schwellenwert in (a) mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet.

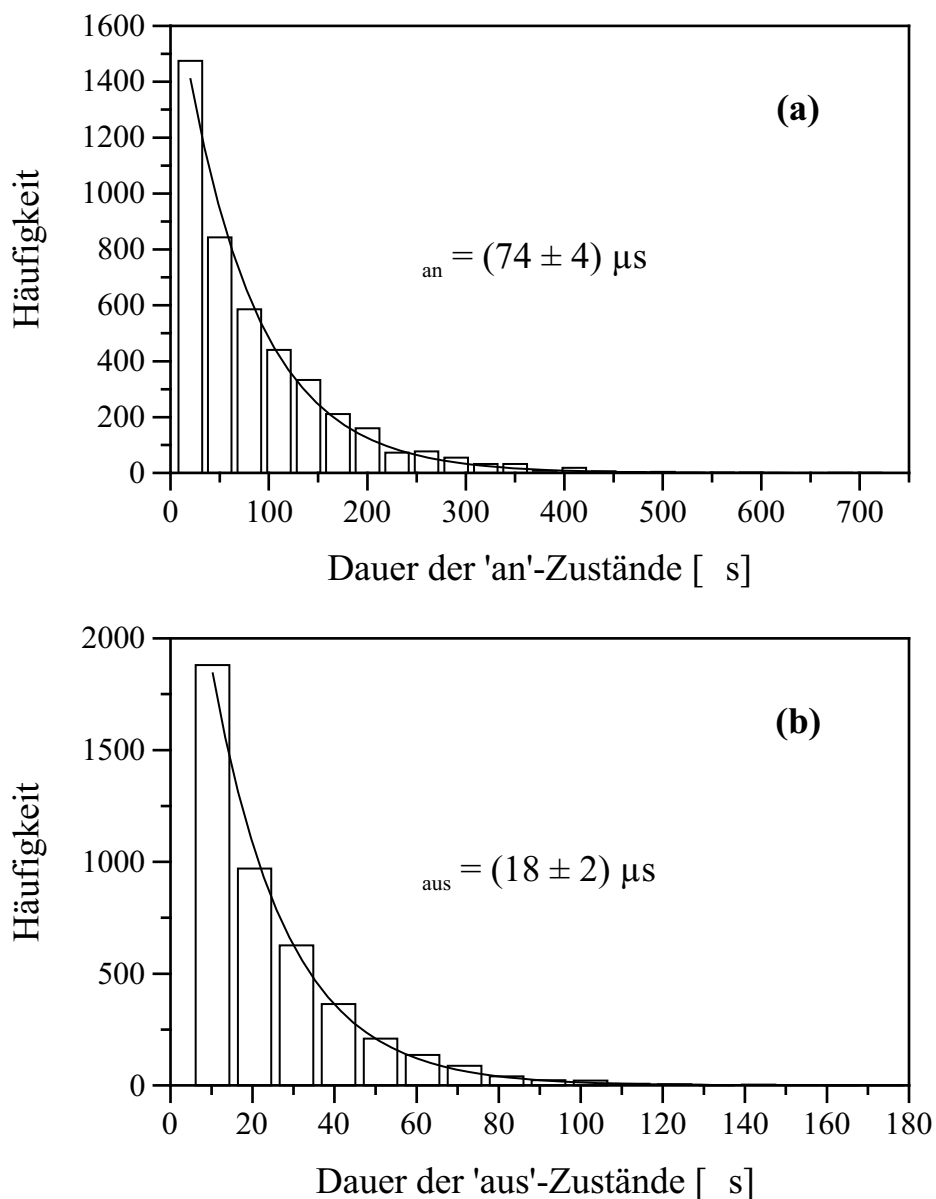


Abb. 4.28: Die Verteilungen der Verweildauern (a) im 'an'- und (b) im 'aus'-Zustand, wie sie sich aus der Einzelmolekül-Fluoreszenzzeitspur in Abb. 4.27 ergeben. Die durchgezogenen Kurven geben die Anpassungen von monoexponentiellen Zerfällen an die Daten wieder. Aus diesen erhält man die charakteristischen Zeiten τ_{an} und τ_{aus} , aus denen sich die Raten der zugrundeliegenden Intersystem-Crossing-Prozesse ableiten lassen (siehe Text).

schon relativ nahe an der zeitlichen Auflösungsgrenze von $10.24 \mu\text{s}$ liegt. Daher besteht die Gefahr, daß eine gewisse Anzahl von kurzen ‘aus’-Zeiten bei der Aufnahme der Zeitspur übersehen wurde, was deren Statistik zu längeren Zeiten hin verfälschen würde. Ein solcher systematischer Fehler hätte zur Folge, daß für *beide* Zeiten zu große Werte ermittelt werden, weil bei jeder nicht detektierten ‘aus’-Phase auch noch dem vorhergehenden ‘an’-Intervall fälschlicherweise eine zu lange Dauer zugesprochen wird. Somit sind die angegebenen Werte von τ_{an} und τ_{aus} als Obergrenzen der wahren Zeiten anzusehen.

Aus den ermittelten charakteristischen Zeiten können die Intersystem-Crossing-Raten k_{23} ($S_1 \rightarrow T_1$) und k_{31} ($T_1 \rightarrow S_0$) ermittelt werden: τ_{aus} ist die mittlere Verweilzeit im Triplett-Zustand und nimmt daher unabhängig von der Anregungsintensität den Wert $\tau_{\text{aus}} = 1/k_{31}$ an. τ_{an} andererseits hängt über die bedingte Wahrscheinlichkeit der Population von S_1 von der Intensität ab. Nur wenn der optische Übergang völlig gesättigt wird, so daß der Chromophor die Hälfte seiner Verweilzeit im Singulett-Zustand in S_1 verbringt, nimmt die charakteristische Dauer der ‘an’-Phasen ihren minimalen Wert von $\tau_{\text{an}} = 2/k_{23}$ an. Daher ist, vor allem auch aus den im vorhergehenden Abschnitt angeführten Gründen, auf der Basis der vorgestellten Daten nur die Angabe von unteren Grenzen für die Intersystem-Crossing-Raten möglich: $k_{23} \geq 2.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k_{31} \geq 5.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich dazu laufen die Intersystem-Crossing-Prozesse von Terrylen in *p*-Terphenyl bei den Temperaturen des flüssigen Heliums um mehr als eine Größenordnung langsamer ab. Die Obergrenzen für die Raten der schnelleren (in-plane) ISC-Komponente betragen unter diesen Bedingungen $k_{23} \leq 0.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{31} \leq 2.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ [183]. Für die drastisch erhöhten ISC-Raten bei Raumtemperatur gibt es verschiedene mögliche Ursachen. Zum einen ist davon auszugehen, daß Luft-sauerstoff in merklichem Ausmaß durch den Kristall diffundieren kann und durch effiziente Triplett-Löschung die Triplett-Lebenszeit der eingelagerten Farbstoffmoleküle verkürzt; solche Effekte sind an Chromophoren in Lösung seit langem bekannt [208]. Außerdem kann eine mögliche leichte Veränderung der kristallinen Einbaulagen von Terrylen beim Übergang in die monokline Raumtemperaturmodifikation einen Einfluß auf die Triplett-Raten haben. Diese erhöhen sich zum Beispiel merklich beim Auftreten von nicht-planaren Verzerrungen des Aromatengerüsts.

Damit ist die Darstellung der durchgeführten Raumtemperatur-Experimente abgeschlossen. Es konnte gezeigt werden, daß Terrylen in *p*-Terphenyl in diesem Temperaturbereich vorzüglich für die Einzelmolekülspektroskopie geeignet ist. Neben den erzielbaren hohen Fluoreszenzzählraten ist in diesem Zusammenhang vor allem die Stabilität und Reproduzierbarkeit der photophysikalischen Eigenschaften zu erwähnen, die diese Wirt/Gast-Kombination von anderen bekannten Raumtemperatur-Probensystemen unterscheidet. Diese günstigen Eigenschaften werden vor allem auf die konformelle Stabilität der kristallinen Matrix und den effizienteren Ausschluß von Luftsauerstoff zurückgeführt. Aus den vorgestellten Ergebnissen ergeben sich eine Reihe von Ansatzpunkten für weitere Experimente, zum Beispiel zur Rolle von Sauerstoff beim irreversiblen Photobleichen oder zum Einfluß verschiedenster externer Parameter auf die Intersystem-Crossing-Prozesse. Im Kontext der hier vorliegenden Arbeit sind die vorgestellten Raumtemperatur-Arbeiten vor allem in Hinblick auf die Durchführbarkeit von zukünftigen Experimenten im Temperaturbereich von 10 K bis 200 K wichtig.

5 Diskussion der Ergebnisse

Im vorliegenden Kapitel soll nun aus den vorhandenen experimentellen Ergebnissen ein detailliertes Modell zum Mechanismus der lichtinduzierten spektralen Sprünge abgeleitet werden. Hierzu wird zunächst gezeigt, daß allein aus den im vorherigen Kapitel vorgestellten experimentellen Befunden bereits ein detailliertes mikroskopisches Szenario für das Einzelmolekül-Lochbrennen abgeleitet werden kann. Da sich dieses Modell in einigen Annahmen auf Arbeiten zur spektralen Diffusion von Pentacen in *p*-Terphenyl stützt, werden diese zuvor kurz zusammengefaßt. In der zweiten Hälfte dieses Kapitels werden dann die Ergebnisse von Berechnungen zur Struktur der Einbaulagen von Terrylen in *p*-Terphenyl vorgestellt. Diese Berechnungen wurden von C. Tietz, C. Glowatz und C. Kryschi im Rahmen einer gemeinsamen Veröffentlichung [164] sowie von P. Bordat und R. Brown [209, 210] durchgeführt. In den Arbeiten von Bordat und Brown werden mittels molekulardynamischer Simulationen auch genaue Untersuchungen zum Mechanismus der lichtinduzierten Frequenzsprünge durchgeführt, daher werden die angewendeten Methoden hier detaillierter vorgestellt. So soll veranschaulicht werden, wie durch die Kombination von experimentellen Methoden der Einzelmolekülspektroskopie mit Computersimulationen die Modellierung von lichtinduzierten Strukturänderungen auf atomarer Ebene möglich wird. Auf ihre molekulardynamischen Simulationen aufbauend konnten Bordat und Brown außerdem gemeinsam mit M. Orrit und A. Würger [193] eine Erklärung für die Beobachtung von negativen S_1 - S_0 -Polarisierbarkeitsdifferenzen bei Terrylen in *p*-Terphenyl (siehe Abschnitt 4.3) liefern. Die Vorstellung dieses erweiterten Modells beschließt das vorliegende Kapitel.

5.1 Der Vergleich mit Pentacen in *p*-Terphenyl

Pentacen ($C_{22}H_{14}$) in *p*-Terphenyl ist das am ausführlichsten untersuchte System in der Tieftemperatur-Einzelmolekülspektroskopie; bereits die ersten Einzelmolekülexperimente in kondensierter Phase wurden mit dieser Chromophor/Matrix-Kombination durchgeführt [11–14]. Auch Pentacen zeigt in *p*-Terphenyl bei tiefen Temperaturen vier verschiedene spektrale Sites (*electronic origins*), die mit O_1 – O_4 bezeichnet werden. Experimente mit einzelnen Molekülen sind allerdings nur in den beiden langwelligsten Sites (O_1 und O_2) möglich. Die Größe der Pentacenmoleküle erlaubt es ihnen, auf nahezu ideale Weise genau ein *p*-Terphenylmolekül zu ersetzen, so daß die vier Tieftemperatur-Sites durch die Substitution der vier unterschiedlichen Wirtsmoleküle M_1 – M_4 (siehe Abb. 2.12) erklärt werden können. Eine eindeutige Korrelation der kristallographischen Einbaulagen $\{M_1, M_2, M_4, M_4\}$ mit den spektralen Sites $\{O_1, O_2, O_4, O_4\}$ läßt sich mit experimentellen Mitteln allein nicht herstellen, es können aber immerhin die meisten

der 24 möglichen Permutationen ausgeschlossen werden. Durch ergänzende molekulardynamische Simulationen ist es P. Bordat und R. Brown allerdings unlängst gelungen, diese eindeutige Zuordnung abzuleiten [211].

Bereits bei frühen Einzelmolekülexperimenten an Pentacen in *p*-Terphenyl konnte eine spektrale Diffusion der Chromophore beobachtet werden [14–16]: Absorber in den Flanken der inhomogenen Verteilung der O₁-Site zeigen spontane spektrale Sprünge von bis zu ~ 200 MHz, deren Dynamik bei einer Erhöhung der Temperatur zunimmt. Ein solches Verhalten ist in einer kristallinen Matrix wie *p*-Terphenyl im ersten Moment sehr überraschend. Wie in Abschnitt 2.2.6 ausgeführt, kann bei einem amorphen Festkörper von der Existenz einer Vielzahl von Konfigurationen ähnlicher Energie ausgegangen werden, die bei tiefen Temperaturen als ein Ensemble von unabhängigen Zwei-Niveau-Systemen (TLS) beschrieben werden können. Thermisch induzierte TLS-Übergänge führen dann zu spontanen (nicht lichtinduzierten) Frequenzsprüngen von eingelagerten Absorbern, also zu spektraler Diffusion. In einer kristallinen Matrix andererseits ist das Vorliegen einer eindeutigen Struktur mit minimaler Energie zu erwarten, wie sie sich aus der Fernordnung der Gittermoleküle ergibt. Daher ist nicht sofort plausibel, welche konformellen Freiheitsgrade auch bei den Temperaturen des flüssigen Heliums noch thermisch zugänglich sind und so die spektrale Diffusion von Pentacen in *p*-Terphenyl verursachen.

Nach einem detaillierten Modell von P. D. Reilly und J. L. Skinner [130, 131] sind Flip-Flop-Bewegungen der mittleren Phenylringe von *p*-Terphenylmolekülen an Domängengrenzen verantwortlich für die spontanen Frequenzsprünge der eingelagerten Pentacemoleküle. Dies wurde bereits von A. P. Ambrose und W. E. Moerner bei der Diskussion ihrer experimentellen Ergebnisse vorgeschlagen [15]. Wie in Abschnitt 2.5.1 erläutert, sind in der Tieftemperaturmodifikation ($T < 193$ K) von *p*-Terphenyl die mittleren Phenylringe aller Matrixmoleküle so ausgerichtet, daß die relative Orientierung zwischen nächsten Nachbarn jeweils einer antiferromagnetischen Anordnung entspricht (siehe auch Abb. 2.12). Dies kann mittels zweier verschiedener, zueinander spiegelsymmetrischer Strukturen geschehen, welche beim Abkühlen der Kristalle separate Domänen ausbilden. Innerhalb einer Domäne beträgt die Aktivierungsenergie für die Umorientierung eines Phenylringes etwa $E_A/k = 400$ K, daher sind solche Prozesse bei Tieftemperaturexperimenten thermisch nicht zugänglich. *p*-Terphenylmoleküle an den Grenzflächen zwischen zwei Domänen andererseits verspüren für jede der zwei möglichen Orientierungen ihres mittleren Phenylringes immer eine energetisch ungünstige Wechselwirkung mit einem ihrer beiden nächsten Nachbarn. Dies führt zu einer Erhöhung der Energie der beiden Konformationen, was die Aktivierungsenergie für einen Ringflip erniedrigt und so den Konformationswechsel auch noch bei $T < 2$ K thermisch aktiviert oder durch phononenunterstützte Tunnelprozesse möglich macht.

Reilly und Skinner modellieren nun die beiden möglichen Orientierungen des mittleren Phenylrings jedes an einer Domängengrenze sitzenden *p*-Terphenylmoleküls als den Grund- und angeregten Zustand eines Zwei-Niveau-Systems. Die stattfindenden TLS-Übergänge beeinflussen die optischen Absorptionsfrequenzen der Pentacengäste durch Dipol-Dipol-Kopplung gemäß Gleichung (2.30). Wegen der $1/r^3$ -Abhängigkeit der dipolaren Kopplung hängt die spektrale Dynamik eines gegebenen Chromophors von sei-

nem Abstand von der nächsten Domänengrenze ab. Dies erklärt, warum ein von Absorber zu Absorber unterschiedliches Verhalten beobachtet wird und warum spektrale Diffusion in langsam abgekühlten Kristallen – in denen sich ausgedehnte Domänen mit entsprechend weniger Grenzflächen bilden – bei einem wesentlich geringeren Prozentsatz der Gastmoleküle auftritt. Durch eine genaue statistische Analyse der Einzelmolekül-Frequenztrajektorien können Reilly und Skinner innerhalb dieses Modells den Abstand eines gegebenen Chromophors von der nächsten Domänengrenze und den Betrag des Kopplungsparameters Λ ermitteln. Dieser für das System Pentacen/*p*-Terphenyl charakteristische Parameter gibt an, welchen Frequenzshift ein TLS-Übergang bei einem unmittelbar benachbarten Absorber auslöst; man erhält hier $|\Lambda| = 7$ GHz. Da auch die Unterschiede zwischen den vier Einbaulagen von Pentacen hauptsächlich durch die Orientierungen der mittleren Phenylringe der vier nächsten *p*-Terphenyl-Nachbarn ausgemacht werden, ist dieser Wert für den Kopplungsparameter Λ angesichts des spektralen Abstands zwischen O_1 und O_2 von 120 GHz durchaus plausibel. Somit wird durch das Modell ein quantitatives Verständnis der spektralen Dynamik von Pentacen in *p*-Terphenyl möglich. Im nächsten Abschnitt wird nun versucht, die gerade dargestellten Konzepte auf den Chromophor Terrylen zu übertragen, um eine Hypothese für den Mechanismus der lichtinduzierten Frequenzsprünge abzuleiten.

5.2 Lichtinduzierte Frequenzsprünge von Terrylen in *p*-Terphenyl

Da die Stabilität von Einzelmolekülsignalen in gemischten organischen Molekülkristallen entscheidend von der strukturellen Kompatibilität von Wirt und Gast abhängt, kann angenommen werden, daß das Wirtsgitter auf jeden Fall in irgendeiner Weise an den für die spektralen Sprünge verantwortlichen Konformationsänderungen beteiligt ist. Das bistabile Sprungverhalten von Terrylen im primären Photozyklus X_1 -XY legt eine Kopplung des optischen Übergangs an ein Zwei-Niveau-System nahe. Da es zwischen den Schichten entlang der *c*-Achse von *p*-Terphenyl nur schwache Wechselwirkungen gibt, ist die Annahme gerechtfertigt, daß der verantwortliche Freiheitsgrad in der selben (a,b)-Schicht des Kristalls wie der betrachtete Absorber sitzt. In Analogie zur spektralen Dynamik von Pentacen in *p*-Terphenyl scheint dabei auch für Terrylen eine Flip-Flop-Bewegung von Phenylringen in der Matrix eine plausible erste Annahme für den verantwortlichen Konformationswechsel zu sein. In diesem Abschnitt soll daher aufbauend auf den in vorhergehenden Unterkapitel vorgestellten Arbeiten von Reilly und Skinner [130, 131] versucht werden, eine plausible Hypothese für den Mechanismus des optischen Schaltens der Terrylenmoleküle aus der Site X_1 zu entwickeln.

Der entscheidende Unterschied zwischen Pentacen und Terrylen ist dabei natürlich, daß die X_1 -XY-Frequenzsprünge von Terrylen bei $T = 1.4$ K nicht spontan, sondern nur bei längerer resonanter Anregung der Gastmoleküle erfolgen. Daher ist es wahrscheinlich, daß an den lichtinduzierten Sprüngen ein TLS-Übergang eines Matrixmoleküls beteiligt ist, welches innerhalb einer Domäne sitzt und nicht an einer Domänengrenze. Für diesen

Umstand spricht auch die Tatsache, daß alle X_1 -Moleküle ein identisches Sprungverhalten zeigen, weswegen der verantwortliche Freiheitsgrad eine definierte Eigenschaft der X_1 -Einbaugeometrie sein muß und nicht mit den statistisch verteilten Domänengrenzen assoziiert sein kann. Aufgrund der enormen Sprungweite von 843 GHz kann wohl vielmehr angenommen werden, daß die konformelle Änderung in unmittelbarer Nähe des untersuchten Absorbers stattfinden muß, um eine solch starke Kopplung an den optischen Übergang möglich zu machen. Andererseits kann dann auch davon ausgegangen werden, daß durch die beim Einbau von Terrylen zu erwartende Verzerrung des Wirtsgitters die Energiebarriere für den p -Terphenyl-Ringflip verändert wird. So wird verständlich, warum bereits ein kurzzeitiges Anheben der Temperatur auf ungefähr 13 K ausreicht, um die Absorber aus dem XY-Photoproduktzustand in den X_1 -Originalzustand zu bringen (befinden sich die Chromophore im sekundären Photozyklus, so müssen hierzu etwa 20 K erreicht werden).

Aus dem Vergleich mit Pentacen kann zudem abgeschätzt werden, ob eine Sprungweite von 843 GHz überhaupt durch eine analoge Konformationsänderung erklärt werden kann. Für Pentacen bewegt sich der Betrag des Kopplungsparameters Λ in der Größenordnung von 10 % des spektralen Abstandes der Sites O_1 und O_2 (siehe oben). Entsprechend wäre der Abstand X_1 - X_2 bei Terrylen von etwa 1700 GHz [107, 164] mit $|\Lambda| \approx 170$ GHz gleichzusetzen. Ein direkter Vergleich zwischen beiden Chromophoren ist auch anhand der spektralen Diffusion von Terrylenmolekülen möglich, die manchmal in den Flanken der inhomogenen Bande der Site X_4 beobachtet werden kann [183], besonders wenn der betreffende Kristall schnell abgekühlt wurde. Da dieses Verhalten dem von Pentacen in p -Terphenyl sehr ähnlich ist, kann hierfür wohl auch das Modell der Umorientierung von Phenylringen an Domänengrenzen herangezogen werden. Somit kann aus dem Vergleich der Sprungweiten für die spektrale Diffusion von Terrylen und Pentacen das Verhältnis ihrer Kopplungsparameter an den Freiheitsgrad der p -Terphenylmatrix abgeschätzt werden. Während die einzelnen spektralen Sprünge von Pentacen maximal etwa 200 MHz betragen [15, 16], so finden sich Terrylenmoleküle in X_4 , die ihre Frequenz durch einen einzigen Sprung um mehr als 20 GHz verändern [183]. Entsprechend sollte $|\Lambda|$ für Terrylen ungefähr 100 mal so groß sein wie für Pentacen, also etwa 700 GHz.

Nach der obigen Diskussion ist also zu erwarten, daß der Kopplungsparameter $|\Lambda|$ für Terrylen in p -Terphenyl in der Größenordnung von 100–1000 GHz liegt. Dies deutet darauf hin, in Einklang mit anderen bereits aufgeführten Argumenten, daß für die lichtinduzierten spektralen Sprünge von $\Delta\nu = 843$ GHz ein Matrixmolekül in unmittelbarer Nachbarschaft zum untersuchten Absorber verantwortlich sein muß. Für den sekundären Photozyklus (XY' etc.) mit seinen reduzierten Sprungweiten von 240–300 GHz kommen dementsprechend etwas weiter entfernte Zwei-Niveau-Systeme als Ursache in Frage. Es ist allerdings zu bedenken, daß ein Modell mit n unabhängigen Zwei-Niveau-Systemen nicht ohne weiteres die Existenz von genau fünf spektralen Positionen (X_1 , XY, XY', XY'', XY''') erklären kann, da in einem solchen Fall 2^n mögliche Konformationen erwartet werden. Dies kann bedeuten, daß die Zwei-Niveau-Systeme teilweise miteinander gekoppelt sind, so daß einige von ihnen sich nicht gleichzeitig im angeregten Zustand befinden können. Das Vorliegen einer Kopplung zwischen verschiedenen Zwei-Niveau-Systemen konnte bereits bei Untersuchungen von einzelnen Terrylenmolekülen in Polymermatri-

zen nachgewiesen werden [212]. Eine zweite Möglichkeit zur Erklärung der Anzahl von Photosites liegt in der Annahme, daß einige der beteiligten Zwei-Niveau-Systeme symmetrieäquivalent sind. In diesem Fall könnten mehrere unterschiedliche Konformationen zu einem identischen Frequenzshift führen, so daß die Zahl der spektralen Sites (mit unterscheidbaren Absorptionswellenlängen) geringer ist als die Zahl der möglichen Konformationen. Dieser letztere Ansatz ist außerdem wichtig zur Erklärung des alternierenden Stark-Shifts bei wiederholten Aufenthalten des selben Chromophors in der Photosite XY.

Aus den Fluoreszenzspektren der Photoprodukte gibt es Hinweise auf Strukturänderungen am Terrylen selbst und/oder in seiner unmittelbaren Umgebung. Außerdem gibt es Indizien dafür, daß jede elektronische Anregung der Terrylenmoleküle mit merklichen Konformationsänderungen verbunden ist. (Details zu diesen beiden Punkten finden sich in Unterkapitel 4.2.) Zur Erklärung des optischen Schaltens kann also angenommen werden, daß diese Konformationsänderungen mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zu Strukturänderungen in der unmittelbaren Umgebung der Absorber und damit zu den Frequenzshifts führen. Wie es dabei zu den zwei unterschiedlichen XY-Photoprodukt-Konformationen kommen kann, welche aufgrund der Ergebnisse der Stark-Effekt-Messungen postuliert werden müssen (siehe Abschnitt 4.3.1), ist schematisch in Abb. 5.1

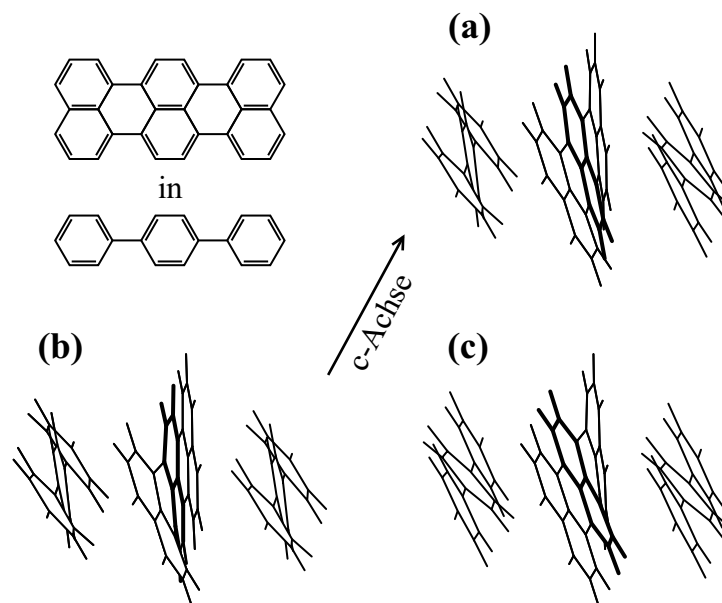


Abb. 5.1: Veranschaulichung der Existenz von zwei XY-Photoprodukt-Konformationen, wie sie zur Erklärung der Stark-Daten angenommen werden müssen. (a) zeigt eine hypothetische Konformation für den X_1 -Zustand, in der ein D_2 -symmetrisches Terrylenmolekül angenommen wurde. Ausgehend von diesem Originalzustand sind die beiden Photoproduktzustände (b) und (c) denkbar, die entlang der c -Achse antisymmetrisch sind. Aus darstellerischen Gründen wurden bewußt unrealistisch große Deformationen der Chromophore gewählt. (weitere Details im Text)

dargestellt. Für diese Illustration wurde eine helikale Verdrillung des Terrylenmoleküls angenommen, da eine planare Konformation aufgrund spektroskopischer Befunde ausscheidet (Einzelheiten zu genauen Berechnungen der Terrylenkonformation finden sich im nächsten Unterkapitel). Wie in der Abbildung veranschaulicht kann zum Beispiel die leichte Verkippung der mittleren Naphthalineinheit zu zwei Terrylenstrukturen führen, die in c-Richtung entgegengesetzt gerichtete Dipolmomente haben würden. Eine ZINDO-Rechnung mit einem kommerziellen Programmpaket [213] sagt für eine Terrylenkonformation, in der eine der terminalen Naphthalineinheiten um 10° gegen die beiden anderen (koplanaren) Einheiten verdreht ist, einen S_1-S_0 -Dipolmomentsunterschied voraus, der mit etwa 270 mD in der Tat in der richtigen Größenordnung liegt.

Damit ist die hier angestrebte qualitative Diskussion einer plausiblen Mechanismus-Hypothese für das nichtphotochemische Lochbrennen auf Einzelmolekülebene beendet. Wie gezeigt wurde, kann Dank der Fülle an experimentellen Informationen über dieses Phänomen ein detailliertes Modell der mikroskopischen Natur der beteiligten konformellen Freiheitsgrade vorgeschlagen und begründet werden. Ein genaues Verständnis der photophysikalischen Vorgänge kann aber natürlich nur durch ergänzende semiempirische Berechnungen der Kristallstruktur und der Einbaugeometrie erreicht werden. So fällt zum Beispiel bei genauer Betrachtung von Abb. 5.1 (a) auf, daß die zum Zwecke dieser Veranschaulichung angenommene X_1 -Struktur nicht zentrosymmetrisch ist, was aber aufgrund des überwiegend quadratischen Stark-Effekts in dieser Site angenommen werden muß. Im folgenden Unterkapitel werden Computersimulationen vorgestellt, die von P. Bordat und R. Brown durchgeführt wurden und konsistente Vorhersagen über die Einbaugeometrien und die Struktur der Photoprodukte liefern. Interessanterweise werden dabei alle grundlegenden Punkte des hier vorgestellten überwiegend intuitiven Modells bestätigt, ohne daß diese als explizite Voraussetzungen in die Berechnungen eingegangen wären.

5.3 Modelle der Terrylen-Einbaulagen

Das erste detaillierte Modell für den substitutionellen Einbau des Chromophors Terrylen in die *p*-Terphenylmatrix wurde von C. Tietz, C. Glowatz und C. Kryschi aufgestellt [164]. Zunächst wurden hierzu mögliche nicht-planare Konformationen des Terrylens mittels semiempirischer AM1-Rechnungen [214] untersucht, weil die Fluoreszenzspektren von Terrylen in *p*-Terphenyl eine nicht-planare Verzerrung des Terrylengerüsts beim Einbau in den Wirtskristall nahelegen. Die einzige nach diesen Rechnungen stabile Struktur – neben der planaren Konformation, welche die minimale Energie aufweist – war die eines helikal verdrillten Moleküls mit D_2 -Symmetrie, bei dem der Diederwinkel zwischen den beiden terminalen Naphthalineinheiten etwa 10° beträgt. Diese Konformation, die die Beobachtung der zusätzlichen Fundamentalschwingung in den Fluoreszenzspektren (siehe Abschnitt 4.2) erklären kann, wurde dann als Ausgangspunkt für Simulationen zur Packung der Moleküle im dotierten Kristall verwendet. Wegen des Größenunterschieds zwischen Terrylen ($1.36 \times 0.67 \text{ nm}^2$) und *p*-Terphenyl ($1.36 \times 0.48 \text{ nm}^2$) wurde hierbei eine 1:2-Substitution zugrundegelegt, bei der die lange Achse der Gast-

moleküle annähernd parallel zur kristallographischen c -Achse ausgerichtet ist, wie aus Experimenten zum Sättigungsverhalten der Chromophore abgeleitet wurde [183]. Auf diese Art und Weise können zwölf verschiedene Einbaulagen abgeleitet werden [164], von denen exemplarisch zwei in Abb. 5.2 dargestellt sind. Zur genaueren Untersuchung

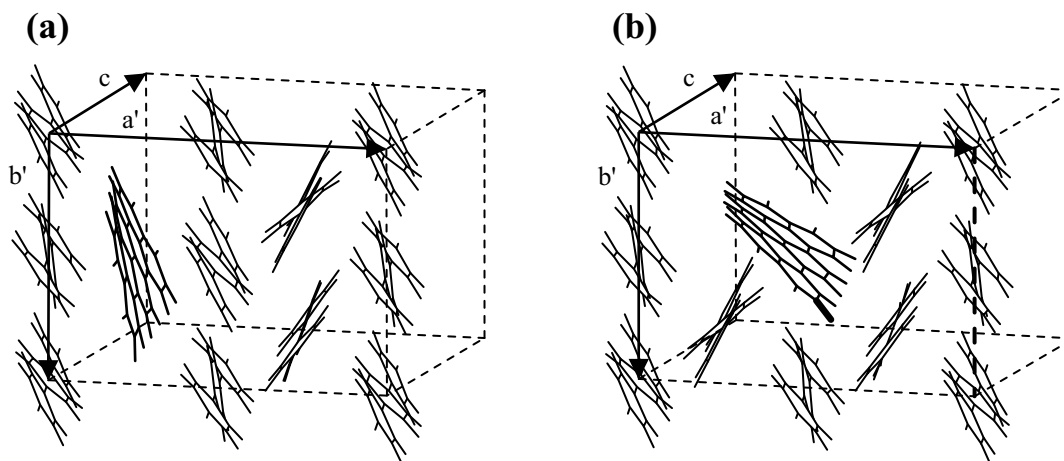


Abb. 5.2: Zwei von zwölf möglichen kristallographischen Tieftemperatur–Einbaulagen, die durch die Substitution von jeweils zwei p -Terphenylmolekülen durch einen helikal verdrehten Terrylenchromophor entstehen. (a) zeigt den Ersatz eines M_3 – M_4 Molekülpaars (siehe auch Abb. 2.12) und (b) den Fall einer M_1 – M_3 Substitution (nach [164]).

der Einbaulagen wurden für jeden Fall $3 \times 3 \times 3$ Minikristalle konstruiert, die durch das empirische Buckingham (exp-6) Potential in einer Parametrisierung von Williams [215] modelliert wurden. Nach dem Ersatz von zwei Wirtsmolekülen durch den Gast wurde dann die Konfiguration mit der minimalen Energie durch die Optimierung der Position des (starrten) Terrylenmoleküls innerhalb der Zelle ermittelt. Die vier Strukturen, bei denen die Terrylenmoleküle ungefähr parallel zur b' -Achse des Kristalls ausgerichtet sind (Abb. 5.2(a) zeigt ein Beispiel hierfür) erwiesen sich dabei als energetisch am günstigsten und wurden daher den Sites X_1 – X_4 zugeordnet, wobei allerdings keine genaue 1:1 Korrelation abgeleitet werden konnte. Die restlichen acht Einbaugeometrien wurden entsprechend mit den acht schwachen spektroskopischen Nebensites identifiziert, welche in hochkonzentrierten Bridgman–Kristallen langwellig von X_1 beobachtet werden können [164, 216], in denen aber bis heute keine Einzelmolekülexperimente durchgeführt wurden.

Dieses Modell war zum Zeitpunkt seiner Formulierung mit allen verfügbaren spektroskopischen Befunden im Einklang. Als problematisch ist jedoch anzusehen, daß bei der Bewertung der Strukturen außer der Translation von Terrylen keine konformellen Freiheitsgrade des Gastes oder der Matrix berücksichtigt wurden. Daher sind aus diesen Berechnungen keine genaueren Aussagen über den Mechanismus der lichtinduzierten Frequenzsprünge abzuleiten. Da die berechneten Einbaulagen zudem nicht zentrosymmetrisch sind, lassen sie sich auch nicht mit den in der vorliegenden Arbeit gemachten

Experimenten zum Stark-Effekt in Einklang bringen, bei denen in den Sites X_1 , X_2 und X_4 eine überwiegend quadratische Reaktion auf das externe Feld beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.3). Eine Erweiterung der Berechnung, die eine Relaxation des Wirtsgitters nach dem Einbau von Terrylen berücksichtigt [217], zeigt, daß auch eine 1:1 Substitution als möglich erachtet werden muß und daß außerdem jeweils zwei der zunächst abgeleiteten zwölf Doppeleinbaulagen zueinander symmetrieäquivalent sind.

Weitere theoretische Arbeiten zur Struktur der Einbaulagen von Terrylen in p -Terphenyl wurden von P. Bordat und R. Brown durchgeführt [209]. Da sich aus deren Berechnungen auch ein genaues mikroskopisches Bild der lichtinduzierten Frequenzshifts ableiten läßt, sollen die Ergebnisse dieser Studie hier etwas genauer dargestellt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.5.1 erwähnt, wurde zunächst ein empirisches atomares Potential für p -Terphenyl abgeleitet, welches in molekulardynamischen Simulationen die Struktur des Kristalls und seinen Unordnungs-Ordnungs-Übergang qualitativ und quantitativ richtig beschreibt [173]. Für die Chromophore Pentacen und Terrylen wurde das Standardpotential von aromatischen Kohlenwasserstoffen [218] so angepaßt, daß deren niederenergetische Schwingungsbanden, wie sie nach dem Einbau in die Matrix p -Terphenyl auftreten, richtig wiedergegeben werden. Dies ist ein wichtiger Schritt bei der Berechnung der Einbaugeometrien, weil gerade die niederfrequenten Normalschwingungen, an denen alle Atome des Gastmoleküls beteiligt sind, seine „Flexibilität“ und seinen „Platzbedarf“ in der Matrix charakterisieren. Nachdem so Kraftfeld-Parametrisierungen für den Wirtskristall und die Gäste abgeleitet wurden, waren alle nötigen Voraussetzungen zur Durchführung von molekulardynamischen Simulationen an dotierten p -Terphenylkristallen gegeben.

Die Untersuchung der Einbaulagen von Terrylen verlief dabei nach folgender Methode [209, 210]: Ein ausreichend großer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von p -Terphenyl wurde mit dem Computer modelliert, wobei in der Mitte dieses Minikristalls eine Substitution mit Terrylen vorgenommen wurde. Dies geschah für alle unterschiedlichen Strukturen, die durch 1:1 oder 1:2 Substitution der Wirtsmoleküle möglich sind. In den anschließenden Berechnungen konnten diese Strukturen dann unter konstantem Druck relaxieren, um ihre jeweilige energetisch günstigste Tieftemperatur-Konformation einzunehmen. Weiterhin konnte der Modellkristall an ein virtuelles Wärmebad gekoppelt werden, um das Ausheilen der Strukturen bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen und Aufheizungs-Abkühlungs-Zyklen zu simulieren. Auf diese Art und Weise konnte die Energiehyperfläche jeder der Strukturen auf die Existenz von metastabilen Nebenminima hin untersucht werden. Werden dabei nach Durchführung einer ausreichenden Anzahl solcher simulierter Zyklen keine Nebenminima gefunden, so deutet dies darauf hin, daß die entsprechende Einbaulage keine stabilen Photoprodukte bilden kann. Treten andererseits metastabile Nebenminima auf, so stellen deren Konformationen mögliche Strukturen von Photoprodukten dar.

Die so durchgeführten Berechnungen weisen nun eindeutig darauf hin, daß die Substitution von zwei p -Terphenylmolekülen durch einen Terrylenchromophor zu energetisch ungünstigen Einbaugeometrien führen, bei der das Terrylen relativ stark verzerrt wird. Wie anhand von Abb. 5.3, die zwei der sechs möglichen 1:2 Einbaulagen zeigt, ersehen werden kann, befindet sich der Chromophor außerdem nicht in einer zentrosymmetri-

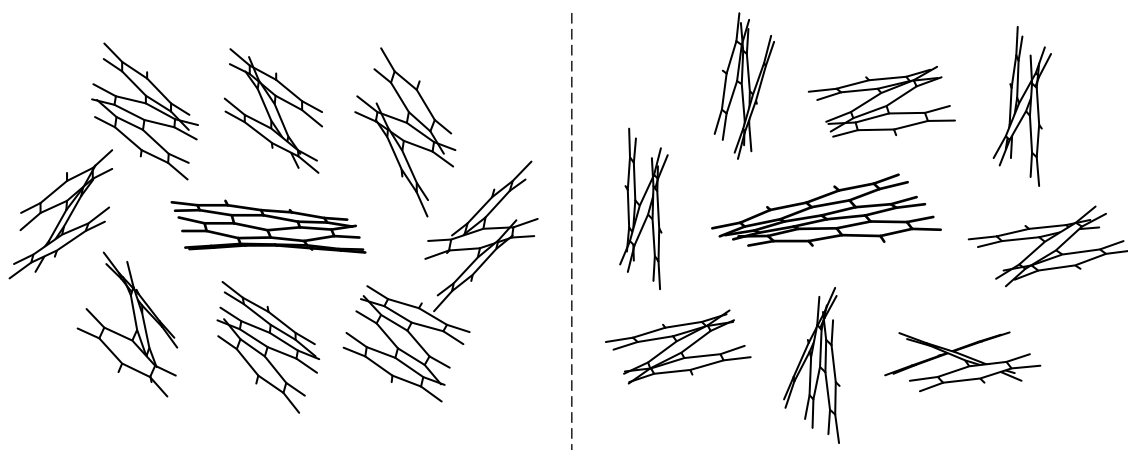


Abb. 5.3: Zwei der möglichen sechs 1:2 Einbaulagen von Terrylen in *p*-Terphenyl bei tiefen Temperaturen. Die dargestellten Strukturen sind das Ergebnis von molekulardynamischen Simulationen von P. Bordat und R. Brown [210] und wurden von den Autoren freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Alle sechs 1:2 Konformationen sind nicht zentrosymmetrisch und energetisch ungünstiger als die vier 1:1 Einbaulagen (siehe Abb. 5.4).

schen Umgebung, was den vorgestellten Stark–Daten widerspricht. Nach dem verfeinerten Modell entstehen also die vier dominanten spektralen Sites X_1 – X_4 durch eine einfache 1:1 Substitution der vier nichtäquivalenten Moleküle in der Tieftemperatur–Einheitszelle von *p*-Terphenyl. Bei allen vier so erhaltenen Strukturen, die in Abb. 5.4 dargestellt sind, befindet sich das Terrylenmolekül in einer zentrosymmetrischen Umgebung, in Einklang mit dem beobachteten quadratischen Stark–Effekt. Auch die aus den Fluoreszenzspektren abgeleitete Hypothese, daß Terrylen durch den Einbau in *p*-Terphenyl zur Einnahme einer nicht-planaren Konformation gezwungen wird, bestätigt sich in der Simulation. Wie in der Abbildung zu sehen ist, liegt allerdings nicht – wie zunächst angenommen – eine helikale Verdrillung vor, sondern eine Struktur, in der die Verkippung der mittleren Naphthalineinheit gegen die koplanaren terminalen Gruppen an die entsprechende Ausrichtung der drei Phenylringe aller ungestörten Matrixmoleküle erinnert. Die Einpassung des breiteren Terrylens muß aber auch seitens der Matrix durch eine starke Abweichung von der idealen Kristallstruktur in seiner unmittelbaren Umgebung erkauft werden.

Mit Hilfe der schon angesprochenen Simulation von jeweils 50–100 Aufheizungs–Abkühlungs–Zyklen war es Bordat und Brown außerdem möglich, die Photostabilität der Einbaulagen M_1 bis M_4 zu untersuchen [209, 210]: In perfekter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden zeigten dabei genau zwei der vier Einbaugeometrien keinerlei metastabile Nebenminima, sondern kehrten immer wieder zur ihrer ursprünglichen energieärmsten Struktur zurück. Diese beiden Einbaulagen, M_1 und M_4 , sind daher den photostabilen Sites X_2 und X_4 zuzuordnen. Für die Einbaulagen M_2 und M_3 andererseits existieren jeweils mehrere metastabile Strukturen, so wie es für die Sites X_1 und X_3 , in denen Einzelmolekül–Lochbrennen beobachtet wird, zu erwarten war.

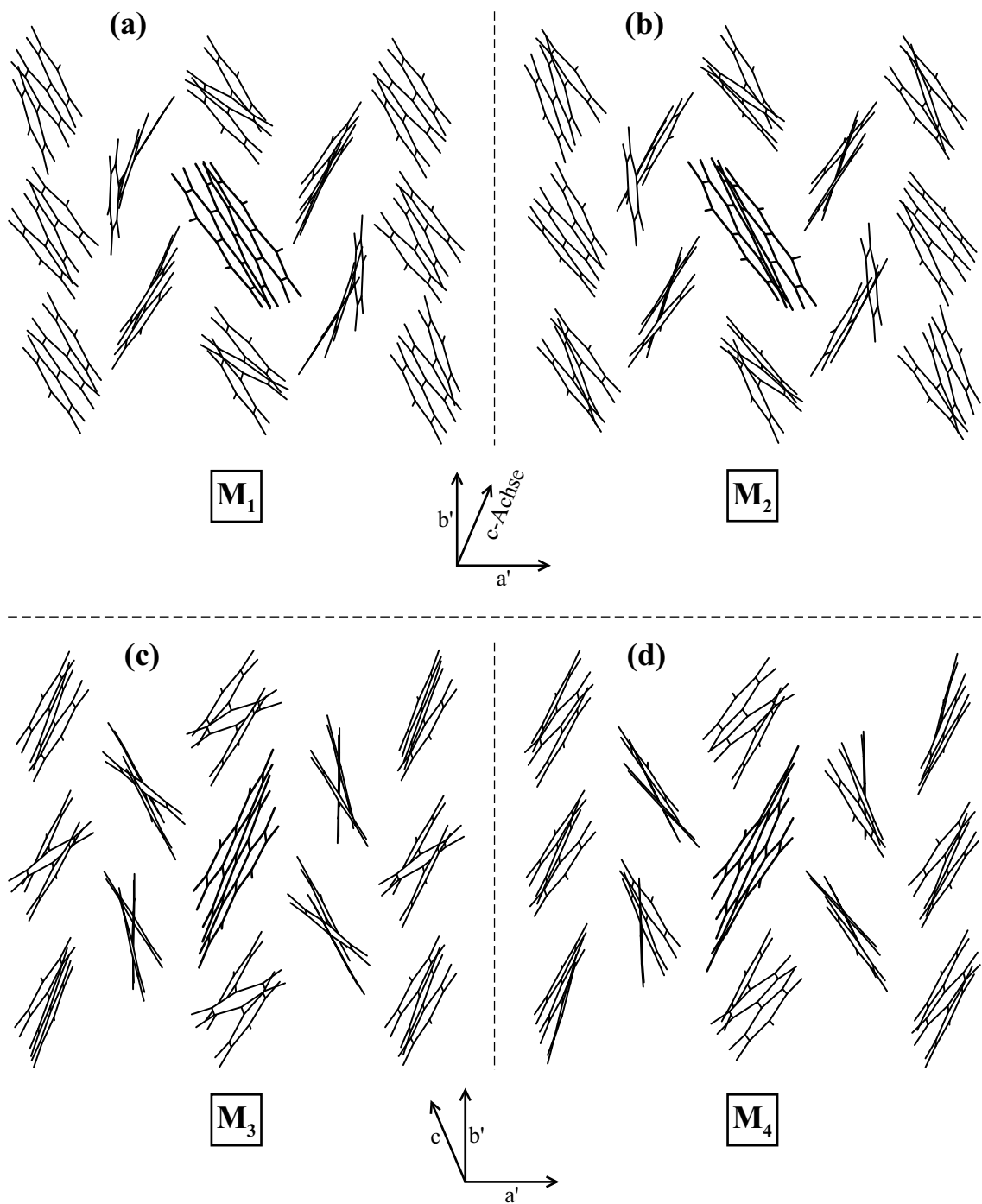


Abb. 5.4: (a)–(d) Die Einbaulagen von Terrylen, wie sie durch 1:1 Austausch gegen die nichtäquivalenten Moleküle M_1 – M_4 der Tieftemperaturmodifikation von *p*-Terphenyl (siehe Abb. 2.12) entstehen. Die wahrscheinlichste Zuordnung zu den spektralen Sites lautet: $M_1 \Leftrightarrow X_4$, $M_2 \Leftrightarrow X_3$, $M_3 \Leftrightarrow X_1$ und $M_4 \Leftrightarrow X_2$. Man beachte den Wechsel des Blickwinkels, die Lage der kristallographischen Achsen ist jeweils angedeutet. (Die Strukturdaten wurden freundlicherweise von P. Bordat und R. Brown zur Verfügung gestellt [209, 210].)

Daß diese Methode des „thermischen Abtastens“ der Energiehyperflächen zum Nachweis von Photoprodukten keine falschpositiven Resultate liefert, wurde zusätzlich noch durch vergleichende Studien an Pentacen in *p*-Terphenyl überprüft [211]: Hier sagten die Simulationen für keine der vier Einbaulagen Nebenminima voraus, passend zu der Tatsache, daß bei diesem System noch niemals wohldefinierte lichtinduzierte Frequenzsprünge beobachtet werden konnten.

Wie in der Bildunterschrift von Abb. 5.4 bereits aufgelistet, ist außerdem auch für Terrylen die eineindeutige Zuordnung der spektralen Sites $\{X_1, X_2, X_4, X_4\}$ zu den berechneten kristallographischen Einbaulagen $\{M_1, M_2, M_4, M_4\}$ möglich [209, 210]: Wie gerade geschildert, schränken die Unterschiede in den Photostabilitäten der Sites die 24 denkbaren Permutationen bereits auf die vier Kombinationen $\{X_2, X_4\} \Leftrightarrow \{M_1, M_4\}$ und $\{X_1, X_3\} \Leftrightarrow \{M_2, M_3\}$ ein. Die Struktur und der energetische Abstand der Nebenminima von Einbaulage M_3 legen es darüberhinaus nahe, daß gerade diese Struktur der X_1 -Site entspricht, wie gleich noch näher ausgeführt wird. Somit bleibt als letzte Unsicherheit noch die Zuordnung von X_2 und X_4 , die aber durch die polarisationsabhängigen Messungen leicht ausgeräumt werden kann: Wie in Abb. 5.4 zu sehen ist, haben die Terrylenmoleküle in den Einbaulagen M_1 und M_2 eine deutlich andere Orientierung als in M_3 und M_4 . Bei einer Drehung der Anregungspolarisation sollte somit zwischen den $\{M_1, M_2\}$ -Sites und den $\{M_3, M_4\}$ -Sites ein Phasenversatz in der Modulation der Zählrate beobachtbar sein. Da sowohl bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten (siehe Unterkapitel 4.4) wie auch bei früheren Experimenten von S. Kummer [183] X_1 und X_2 stets zueinander in Phase waren, legt die Identifikation von M_3 mit X_1 automatisch auch die Zuordnung von M_4 zu X_2 fest. Das vollständige Zuordnungsschema lautet somit: $M_1 \Leftrightarrow X_4$, $M_2 \Leftrightarrow X_3$, $M_3 \Leftrightarrow X_1$ und $M_4 \Leftrightarrow X_2$.

Wie bereits erwähnt, können die Strukturen einiger Nebenminima der Einbaulage M_3 sehr gut mit Positionen des primären und sekundären Photozyklus der X_1 -Site korreliert werden, weil ihre berechneten relativen Energien gut zu den Frequenzshifts der Photosites XY und XY''' passen und ihre Symmetrieeigenschaften mit den Ergebnissen der in Kapitel 4.3 vorgestellten Stark-Effekt-Messungen übereinstimmen. Somit kann eine sehr plausible Hypothese für die Konformationen der Sites X_1 , XY und XY''' aufgestellt werden. Die Berechnungen von Bordat und Brown lieferten darüber hinaus noch weitere Nebenminima [210], die entsprechend mit den restlichen beiden Photosites XY' und XY'' korrelieren sollten, eine genaue Zuordnung war hier aber bis dato nicht möglich. Bevor im folgenden die berechneten Konformationen für den lichtinduzierten Übergang X_1 – XY – XY''' vorgestellt werden, soll an dieser Stelle zunächst das grundlegende Konzept mittels einer vereinfachten Beschreibung erläutert werden.

Die Übergänge in die verschiedenen Photoprodukt-Zustände, die durch die andauernde resonante Anregung des Terrylenchromophors ausgelöst werden, verlaufen natürlich entlang komplexer Pfade in einem multidimensionalen Konformationsraum und laut der Simulationen erfahren Wirtsmoleküle aus mindestens drei „Schalen“ um den Chromophor herum dabei Änderungen ihrer Struktur. Es stellt sich aber heraus, daß zumindest der Zyklus X_1 – XY – XY''' in erster Näherung mittels zweier einfacher, lokalisierter Freiheitsgrade beschrieben werden kann. Dabei handelt es sich in der Tat um Flip-Flop-Bewegungen der mittleren Phenylringe von zwei *p*-Terphenylmolekülen in der näher-

en Umgebung des untersuchten Absorbers [209]. Damit wird durch die molekulardynamischen Simulationen ein wesentlicher Punkt des im vorangegangenen Unterkapitel vorgestellten überwiegend intuitiven Modells bestätigt, allerdings sind die beiden verantwortlichen Matrixmoleküle nicht, wie anfangs angenommen, nächste Nachbarn des Chromophors, sondern liegen in seiner zweiten umgebenden Schale. Abbildung 5.5 stellt das um XY''' erweiterte Modell schematisch dar. Da die Umorientierung des Phenylrings auf beiden Seiten des Terrylenmoleküls mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen kann, gibt es zwei mögliche XY -Konformationen, die beide nicht mehr zentrosymmetrisch sind und daher eine hauptsächlich lineare Reaktion auf ein externes elektrisches

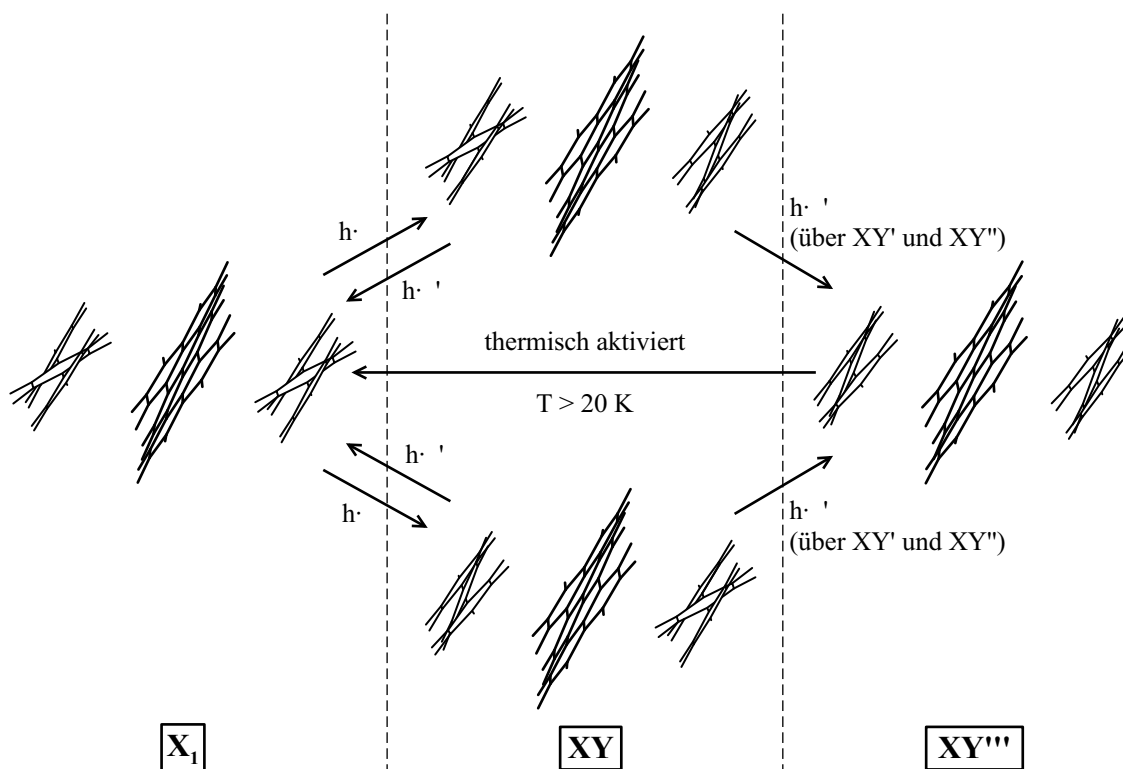


Abb. 5.5: Ein vereinfachtes Modell der Konformationsänderungen, die für die lichtinduzierten spektralen Sprünge X_1 - XY - XY''' von Terrylen in p -Terphenyl verantwortlich sind. In erster Näherung können die Strukturänderungen durch zwei lokalisierte Freiheitsgrade beschrieben werden, die in der zweiten „Schale“ von Matrixmolekülen um den Chromophor liegen (die Abstände der Moleküle sind in der Abbildung nicht maßstabsgetreu). Jedes der beiden symmetrieäquivalenten p -Terphenylmoleküle kann bei andauernder resonanter Anregung des Gastes eine Umorientierung seines mittleren Phenylrings erfahren. Die beiden resultierenden Konformationen für den XY -Photoproduktzustand zeigen die gleiche Frequenzverschiebung, können aber durch Stark-Effekt-Messungen unterschieden werden. Da in der XY''' -Struktur beide Matrixmoleküle in der veränderten Konformation vorliegen, ist diese Photosite auf der Frequenzachse etwa doppelt so weit von X_1 entfernt ($\Delta\nu = 1644$ GHz) wie die XY -Site ($\Delta\nu = 843$ GHz).

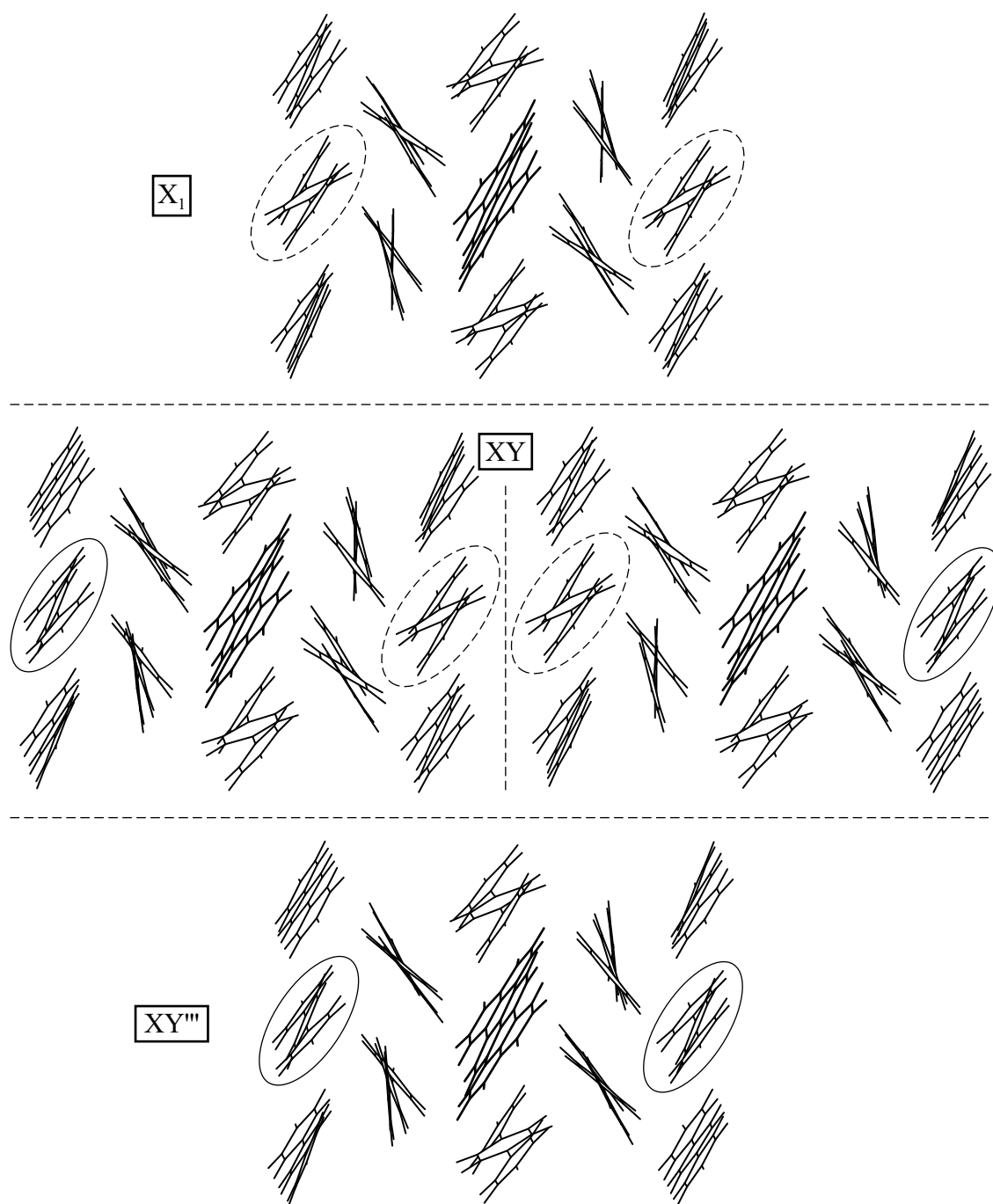


Abb. 5.6: Ausschnitte aus den Strukturen der Einbaulage X_1 , der beiden primären Photoprodukte, welche die XY -Site ausmachen, sowie der Photosite XY''' . Die beiden p -Terphenylmoleküle aus der vereinfachten Beschreibung von Abb. 5.5 wurden zur Erleichterung der Orientierung jeweils markiert. Die abgebildeten Konformationen sind das Ergebnis von umfangreichen molekulardynamischen Simulationen [209, 210] und wurden freundlicherweise von P. Bordat und R. Brown zur Verfügung gestellt.

Feld zeigen sollten. Das beobachtete wechselnde Vorzeichen des linearen Stark-Effekts (siehe Kapitel 4.3) kann somit dadurch erklärt werden, daß der Dipolmomentsunterschied in XY davon abhängt, welche der beiden Konformationen bei dem betreffenden Aufenthalt in der Photosite gerade eingenommen wird. Da die beiden verantwortlichen *p*-Terphenylmoleküle in der X_1 -Ausgangskonformation symmetrieäquivalent sind und Terrylen selbst im Symmetriezentrum sitzt, kann erwartet werden, daß die beiden Konformationen zu genau entgegengesetzt gerichteten Dipolmomenten führen, wie im Experiment beobachtet. Außerdem folgt daraus auch, daß die beiden Matrixmoleküle eine gleich starke dipolare Kopplung an den optischen Übergang zeigen. Dies macht plausibel, warum beide Konformationen die gleiche Frequenzverschiebung mit sich bringen, so daß nur eine primäre Photosite (XY) beobachtet wird. Da ein simultaner Ringflip von beiden *p*-Terphenylmolekülen um einige Größenordnungen unwahrscheinlicher ist als jeder der beiden Einzelprozesse, liefert das Modell zudem eine Erklärung für die Tatsache, daß der Übergang von X_1 nach XY''' niemals direkt, sondern immer nur indirekt über die Zwischenpositionen XY, XY' und XY'' erfolgt. Weiterhin stellt man fest, daß sich die Frequenzshifts durch die beiden Matrixmoleküle in guter Näherung additiv verhalten, weil der spektrale Abstand von X_1 und XY''' ($\Delta\nu = 1644$ GHz) beinahe genau zweimal so groß ist wie der von X_1 und XY ($\Delta\nu = 843$ GHz). Die XY'' -Konformation ist dann auch wieder zentrosymmetrisch, so daß für diese Photosite wieder eine schwächere Reaktion auf ein externes Feld erwartet wird, die wie in X_1 von dem quadratischen Beitrag dominiert sein sollte. Somit sind Stark-Effekt-Messungen in XY''' eine gute Möglichkeit zur experimentellen Überprüfung des Modells.

Die gerade vorgestellte vereinfachte Beschreibung der mit der optischen Manipulation der einzelnen Gastmoleküle einhergehenden nanoskopischen Strukturänderungen der Matrix kann auf eine sehr übersichtliche Art und Weise alle in Verbindung mit den spektralen Sprüngen X_1 -XY- XY''' gemachten Beobachtungen erklären. Eine wesentlich genauere Darstellung der Konformationsänderungen kann Abb. 5.6 entnommen werden, in der Ausschnitte aus den berechneten entsprechenden Strukturen [209, 210] abgebildet sind. Aus der Darstellung kann somit ersehen werden, inwieweit die restlichen Matrixmoleküle in der Nähe des Chromophors an den strukturellen Veränderungen beteiligt sind. Auch der Übergang von der zentrosymmetrischen X_1 -Struktur über die beiden nicht-zentrosymmetrischen, aber durch Inversion am Terrylen ineinander überführbaren XY-Konformationen, hin zu der wiederum zentrosymmetrischen Geometrie in XY''' läßt sich gut erkennen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen sowie die in diesem Unterkapitel vorgestellten theoretischen Arbeiten von Bordat und Brown eine schlüssige und genaue Hypothese für den Mechanismus des nichtphotochemischen Lochbrennens auf Einzelmolekülebene im Modellsystem Terrylen in *p*-Terphenyl vorhanden ist. Eine Erweiterung des Modells, die im nächsten Unterkapitel vorgestellt wird, vermag zudem auch eine Erklärung für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen, unerwartet hohen und teilweise negative Werte der Polarisierbarkeitsdifferenz $\Delta\alpha$ einzelner Moleküle liefern.

5.4 Die Ursachen der Stark-Effekt-Anomalien

Obwohl die in Kapitel 4.3 vorgestellten Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Terrylenmolekülen in *p*-Terphenyl einen wichtigen Beitrag zum mechanistischen Verständnis des Einzelmolekül-Lochbrennens geliefert haben, so ist, wie bei der Darstellung der experimentellen Resultate bereits ausgeführt, ihre Interpretation nach dem üblicherweise verwendeten vereinfachten Modell (2.53) in mehrerlei Hinsicht problematisch. Dabei geht es besonders um die „perfekten“ Kristalle, bei denen während der gesamten Dauer der Experimente durch die Kontrolle des X_1 -XY-Sprungverhaltens sichergestellt werden konnte, daß das wiederholte Anlegen des externen Feldes die strukturelle Integrität der Kristalle nicht beeinträchtigt hatte. Daher ist verwunderlich, daß in Proben von so hoher Qualität (enge Verteilung der Sprungweiten) eine derartig große Streuung der Polarisierbarkeitsunterschiede $\Delta\alpha$ festgestellt wurde, wie sie aus Tabelle 4.2 und Abb. 4.15 zu entnehmen ist. In erster Näherung kann die S_1 - S_0 -Polarisierbarkeitsdifferenz mittels des Produktes aus dem molekularen Volumen und der Vakuum-Permittivität ϵ_0 abgeschätzt werden [193]. Im Hinblick darauf zeigt Terrylen in *p*-Terphenyl eine anomal hohe Polarisierbarkeitsdifferenz, was zum Beispiel aus dem Vergleich mit DBATT (Dibenzanthanthren), einem aromatischen Kohlenwasserstoff ähnlicher Größe [108], offensichtlich wird. Für DBATT wurden in Naphthalin und in *n*-Hexadecan Polarisierbarkeitsunterschiede gemessen [23], die um einen Faktor von mehr als 30 (!) unterhalb der im Rahmen dieser Arbeit für Terrylen ermittelten Maximalwerte liegen. Wie bereits in Kapitel 4.3 diskutiert, widersprechen darüber hinaus auch die für einen großen Teil der untersuchten Chromophore erhaltenen negativen Werte von $\Delta\alpha$ der störungstheoretischen Behandlung (siehe Kapitel 2.4) eines isolierten Moleküls in einem elektrischen Feld, bei dem der Einfluß der Matrix lediglich in Form eines Feldkorrekturtensors oder -faktors berücksichtigt wird.

Im folgenden soll nun ein Modell von P. Bordat, M. Orrit, R. Brown und A. Würger [193] vorgestellt werden, welches eine Erklärung für die gerade angesprochenen Stark-Anomalien von Terrylen in *p*-Terphenyl liefert. Die Autoren schlagen vor, daß sich der X_1 -Zustand aus zwei unterschiedlichen, nicht-zentrosymmetrischen Konformationen zusammensetzt, die bezüglich des Terrylenmoleküls inversionssymmetrisch zueinander sind und daher für alle elektronischen Zustände entgegengesetzt gerichtete Dipolmomente aufweisen. Werden diese beiden Zustände durch kohärente Tunnelprozesse miteinander gekoppelt, so ergibt sich ein zentrosymmetrischer Superpositionszustand, dessen effektive Polarisierbarkeit nicht nur von der molekularen Polarisierbarkeit des Terrylens, sondern auch ganz entscheidend den Dipolmomenten der beiden Unterkonformationen abhängt. In einem solchen Fall stellt man bei einer Stark-Effekt-Messung eine rein quadratische Reaktion auf das externe Feld fest, wobei der folgende scheinbare S_1 - S_0 -Polarisierbarkeitsunterschied $\Delta\alpha_{\pm}$ auftritt [193]:

$$\Delta\alpha_{\pm} = \Delta\alpha^{(0)} \mp \left(\frac{\mu_e^2}{\Delta_e} - \frac{\mu_g^2}{\Delta_g} \right) \quad (5.1)$$

Somit hängen die nach außen sichtbaren Polarisierbarkeitsdifferenzen des symmetrischen (+) und des antisymmetrischen (-) Tunnelzustandes nicht nur von dem S_1 - S_0 -

Polarisierbarkeitsunterschied $\Delta\alpha^{(0)}$ ab, sondern auch von den Dipolmomenten μ_s und den Tunnel-Matrixelementen Δ_s für die beiden elektronischen Zustände s ab (g: Grundzustand; e: erster angeregter Zustand). Ganz offensichtlich kann $\Delta\alpha_{\pm}$ abhängig von den μ_s und den Δ_s ohne weiteres negative Werte annehmen und sein Betrag kann sehr groß werden, besonders wenn eines der Δ_s klein ist.

Die Potentialhyperfläche des konformellen Zwei-Niveau-Systems wird natürlich stark von Verzerrungen in der Geometrie des Supermoleküls beeinflusst. Dabei sollte bei Auftreten einer Deformation das Tunnel-Matrixelement Δ_s kleiner werden, während das Dipolmoment μ_s anwächst. Daher kann in der Tat bei Stark-Effekt-Messungen die Beobachtung einer breiten Verteilung von Polarisierbarkeitsdifferenzen erwartet werden, die dann allerdings nicht mehr den molekularen S_1 - S_0 -Polarisierbarkeitsunterschieden der Chromophore nach dem einfachen Modell (2.53) entsprechen. Zur Erklärung der gemessenen negativen Werte von $\Delta\alpha$ muß angenommen werden, daß bei den fraglichen Absorbern der elektronische Grundzustand stärker verzerrt ist als der erste angeregte Zustand. Für die in Rahmen der vorliegenden Arbeit vermessenen X_1 -Chromophore mit den anomal hohen, positiven Polarisierbarkeitsdifferenzen muß entsprechend von einer stark deformierten Geometrie im angeregten Zustand ausgegangen werden. Das Modell von Bordat et al. [193] liefert somit eine konsistente Erklärung für die beobachteten Anomalien des Stark-Effekts von Terrylen in p -Terphenyl. In der zitierten Arbeit wird von den Autoren darüber hinaus sorgfältig überprüft, ob die Vorhersagen ihrer Hypothese mit allen bekannten Eigenschaften von Terrylenmolekülen aus der X_1 -Site von p -Terphenyl in Einklang zu bringen sind. Eine genaue Abhandlung aller dabei angesprochenen Punkte geht über den hier angestrebten Rahmen hinaus, daher sollen im folgenden nur die wichtigsten der in [193] diskutierten Konsequenzen des Modells zusammengefaßt werden.

Ein erster wichtiger Punkt ist, daß die berechneten Konformationen für die XY-Photosite (siehe Abb. 5.5 und 5.6) genau die Voraussetzungen des Modells erfüllen: Ein Verlust der Inversionssymmetrie der Einbaulage X_1 führt zu zwei Strukturen mit entgegengesetztem Dipolmoment. Bisher konnten aber Tunnelprozesse zwischen den XY-Konformationen nicht beobachtet werden. Das nach dem hier vorgestellten Modell für die Polarisierbarkeitsanomalien verantwortliche Zwei-Niveau-System muß im Vergleich zu dem X_1 -XY-TLS wesentlich größere Tunnel-Matrixelemente Δ_s aufweisen. Da zwischen den Tunnelzuständen nur optische Übergänge unter Erhaltung der Parität erlaubt sind, sollte das Signal jedes Chromophors nach dem Modell in zwei Linien aufgespalten sein oder es sollten die entsprechenden spontanen Frequenzsprünge auftreten [193]. Eine Signalaufspaltung oder spontane Frequenzsprünge wurden aber bei keinem der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten X_1 -Moleküle jemals beobachtet. Es muß daher angenommen werden, daß entweder das Tunnel-Matrixelement wesentlich größer ist als die thermische Energie $k_B T$ ($T=1.4$ K), so daß nur der symmetrische Tunnelzustand nennenswert populiert ist, oder daß die Aufspaltung der Linien größer ist als das üblicherweise untersuchte Frequenzintervall von einigen Gigahertz. Gemäß beider Erklärungen muß also davon ausgegangen werden, daß das Tunnel-Matrixelement in der Größenordnung von einigen Kelvin (mal k_B) liegt. Dies ist ein zunächst überraschend großer Wert, da das postulierte TLS sicherlich auf der Bewegung schwerer Atomgruppen wie Phenyrringe oder Naph-

thalineinheiten beruht. Bordat et al. [193] kommen aber nach sorgfältiger Abwägung aller relevanten Parameter und durch Vergleich mit Tunnelprozessen in Gläsern zu dem Schluß, daß so große Tunnel-Matrixelemente im betrachteten System durchaus plausibel gemacht werden können. Bei einer Temperaturerhöhung ist dann mit zunehmender Population auch des antisymmetrischen Tunnelzustandes zu rechnen, so daß eine Aufspaltung aller Einzelmolekül-Signale festzustellen sein müßte. Solche temperaturabhängigen Messungen als experimenteller Test des Modells sind bisher aber mit X_1 -Molekülen noch nicht durchgeführt worden.

Die strukturelle Dynamik von p -Terphenyl bei tiefen Temperaturen wird ganz entscheidend von der Umorientierung von Phenylringen geprägt, daher liegt es nahe, daß ein solcher Prozeß auch für die Existenz der kohärenten Tunnelzustände verantwortlich ist. Somit kann ein ähnlicher doppelter Flip-Flop-Mechanismus wie für die lichtinduzierten X_1 -XY-XY''-Frequenzsprünge angenommen werden, an dem aber natürlich zwei andere symmetrieäquivalente Matrixmoleküle, näher am Chromophor, beteiligt sein müssen. Das bedeutet, daß sich das Tunnelsystem über mindestens einen Nanometer – dies ist der kleinstmögliche Abstand zwischen zwei symmetrieäquivalenten Matrixmolekülen – erstreckt. Dadurch wird auch zum Teil erklärt, warum selbst in „perfekten“ Kristallen mit exzellent reproduzierbarem Sprungverhalten eine große Variation der Polarisierbarkeitsdifferenzen (siehe Tabelle 4.2) festgestellt wurde. Selbst in Proben hoher Qualität liegen immer Kristallbaufehler vor, deren Einfluß auf die Potentialkurven von zwei Molekülen mit 1 nm Abstand deutlich unterschiedlich sein kann; ganz allgemein sind ausge dehntere Tunnelsysteme in dieser Hinsicht viel empfindlicher als lokalisierte. Eine solche Empfindlichkeit wird durch eine Beteiligung von stark deformierten Matrixmolekülen an dem Tunnelsystem noch weiter erhöht. Hieraus ergibt sich sofort, welches Paar von symmetrieäquivalenten p -Terphenylmolekülen am wahrscheinlichsten den kohärenten Tunnelzustand ausbildet. Es handelt sich dabei um die beiden stark verzerrten Matrixmoleküle in der ersten Schale um den X_1 -Chromophor, die in Abb. 5.7 (a) hervorgehoben wurden. Die aus der Verzerrung resultierende lokale Verspannung würde zu einem sehr „weichen“ Potential führen, welches das postulierte große Tunnel-Matrixelement nach sich zieht. Entsprechend sollten gemessene Polarisierbarkeitsdifferenzen stark vom externen Druck sowie von angelegten Scher- oder Zugspannungen abhängen, so daß zum Beispiel druckabhängige Stark-Effekt-Messungen ein wichtiger experimenteller Test für diese hier vorgestellte Hypothese wären. Abbildung 5.7 (b) faßt die Hauptpunkte dieses Modells noch einmal zusammen; wie dort zu sehen ist, geht man davon aus, daß eine leichte Verschiebung des Terrylenmoleküls aus seiner Gleichgewichtslage die Kopplung zwischen den fraglichen Matrixmolekülen vermittelt. Dabei ist es am wahrscheinlichsten, daß auch hier die konformelle Dynamik auf die mittleren Phenylringe zurückzuführen ist. Gemäß Abschätzungen [193] sollte dabei allerdings nur eine Drehung um etwa 10° auftreten, im Vergleich zu circa 30° bei den X_1 -XY-Frequenzsprüngen.

Eine weitere wichtige Konsequenz des Modells ist es, daß bei hohen Feldstärken ein Wechsel von der überwiegend quadratischen Reaktion gemäß der hohen Polarisierbarkeitsdifferenz des Tunnelzustandes zu einer fast rein linearen Verhaltensweise entsprechend dem hohen Dipolmoment der lokalisierten Zustände („L“ oder „R“) auftreten sollte [193]. Da nämlich bei zunehmender Feldstärke der lokalisierte Zustand mit dem

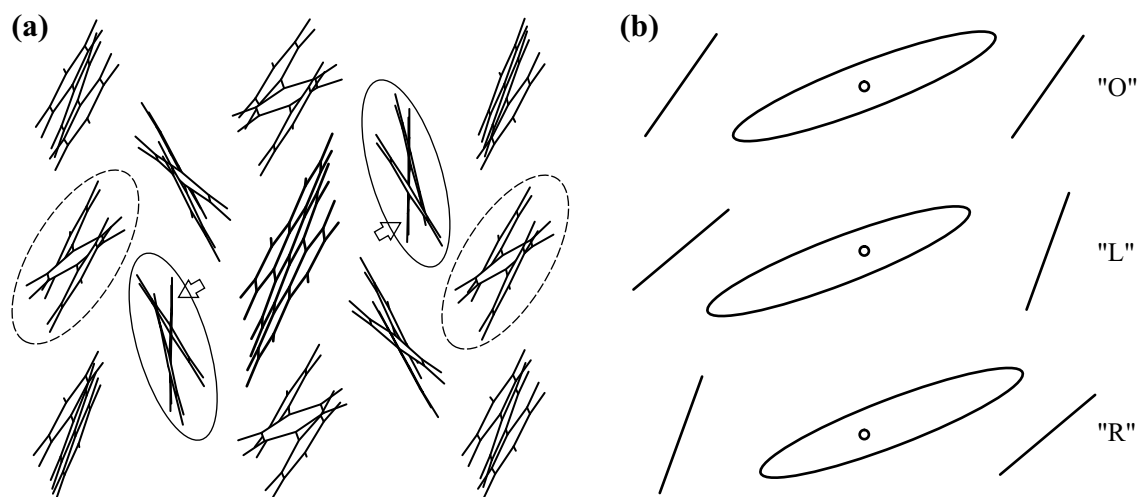


Abb. 5.7: (a) Ein Ausschnitt aus der berechneten Struktur der Einbaulage M_3 , die der X_1 -Site zugeordnet wird (identisch zu Abb. 5.4 (c)). Das Tunnelsystem, welches für die hohen, stark fluktuierenden und teilweise negativen S_1 - S_0 -Polarisierbarkeitsdifferenzen verantwortlich gemacht wird [193], beruht auf einer Umorientierung der mittleren Phenylringe der beiden markierten Matrixmoleküle nahe am Chromophor (durchgezogene Ellipsen). Da in der gewählten Perspektive diese mittleren Ringe etwas schwierig zu identifizieren sind, wurden sie zusätzlich durch zwei Pfeile kenntlich gemacht. Zur Vermeidung von Verwechslungen des hier diskutierten Tunnelsystems mit den X_1 -XY-Frequenzsprüngen wurden die für letzteren Vorgang verantwortlichen p -Terphenylmoleküle gesondert gekennzeichnet (gestrichelte Ellipsen). (b) Eine schematische Darstellung der wichtigsten Konfigurationen des postulierten Tunnelzustandes. Die Striche geben die Orientierung der mittleren Phenylringe der beiden beteiligten Matrixmoleküle wieder, die Ellipsen repräsentieren den Terryengast und die kleinen Kreise die Lage des ursprünglichen vorhandenen Symmetriezentrums. Der Originalzustand "O" ist zentrosymmetrisch und weist daher kein Dipolmoment auf. Durch eine konzertierte Umorientierung der beiden Phenylringe können zwei zueinander inversionssymmetrische Konformationen, "L" und "R" entstehen, die von Null verschiedene, entgegengesetzt gerichtete Dipolmomente aufweisen. Die Kopplung zwischen den beiden Phenyleinheiten wird durch eine leichte Verschiebung des Terryengastes vermittelt. Der hochpolarisierbare kohärente Tunnelzustand wird durch die Superposition der Zustände "L" und "R" gebildet. (nach [193])

vorteilhaft zum externen Feld ausgerichteten Dipolmoment gegenüber dem anderen Zustand energetisch immer günstiger wird, sollte das System irgendwann zur Einnahme der energieärmeren Konformation gezwungen werden. Somit sollte bei $\mu_s F \approx \Delta_s$ die kohärente Kopplung zwischen den lokalisierten Zuständen aufgehoben werden. Mit den im Rahmen dieser Arbeit erreichten Feldstärken konnte ein solcher Effekt in den strukturell hochwertigen Proben nie beobachtet werden; dies stimmt ebenfalls mit dem postulierten Vorliegen von großen Tunnel-Matrixelementen Δ_s überein. In den „defekten“ Proben wurde gelegentlich ein Verhalten dokumentiert, welches einem solchen Wechsel quadratisch-linear sehr nahe kommt, siehe Abb. 4.18. Allerdings kann dies wohl nicht als eine eindeutige Bestätigung des Modells gewertet werden, weil die fraglichen Chromopho-

re nicht das normale Sprungverhalten zeigten. Somit ist unklar, ob hier überhaupt eine den berechneten Strukturen und dem Modell entsprechende Einbaugeometrie realisiert war; diese Zweifel werden durch die hohe lineare Komponente in den parabelförmigen Teilen der entsprechenden Stark-Kurven noch verstärkt. Es muß daher als notwendig angesehen werden, solche Beobachtungen an X_1 -Molekülen zu überprüfen, welche die strengen Reproduzierbarkeitskriterien erfüllen. Höhere externe Feldstärken sind durch die in der Endphase der Arbeit entwickelte verbesserte Stark-Zelle experimentell ohne weiteres erzielbar.

Abschließend kann festgestellt werden, daß für das System Terrylen in *p*-Terphenyl somit ein detaillierter mikroskopischer Ansatz zur Deutung von Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Absorbern vorliegt, der über das in der Einzelmolekülspektroskopie normalerweise angewendete vereinfachte Modell, welches die Matrix als statisch annimmt, weit hinaus geht. Darauf aufbauend ergibt sich ein Vielzahl von weiteren interessanten Experimenten, die zu einem verbesserten Verständnis der besonderen Wechselwirkungen von unpolaren Chromophoren und unpolaren Matrizen – welche letztendlich die inhomogene Verbreiterung verursachen – beitragen können.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Mechanismus von nichtphotochemischem Lochbrennen auf Einzelmolekülebene durchgeführt. Das permanente spektrale Lochbrennen ist eine wichtige experimentelle Technik zur hochauflösenden Spektroskopie in kondensierter Phase bei tiefen Temperaturen. Es beruht darauf, innerhalb der inhomogen verbreiterten Absorptionsbande von Gastmolekülen, die in eine feste Matrix eingelagert wurden, ein kleines Subensemble spektral zu selektieren. Dies geschieht durch optische Anregung mit einem schmalbandig emittierenden Laser, der nur bei den resonanten Chromophoren eine strukturelle Veränderung bewirkt und dadurch ihre Absorptionsfrequenz verändert. Bei der eingestrahnten Frequenz wird also die Zahl der resonanten Gastmoleküle selektiv vermindert und so entsteht ein dauerhaftes spektrales Loch in der Absorptionsbande. Beim Lochbrennen nach dem nichtphotochemischen Mechanismus geht man dabei davon aus, daß ein konformeller Freiheitsgrad der Matrix für die Frequenzverschiebung verantwortlich ist, wobei keine photochemische Veränderung des Chromophors stattfindet. Obwohl der nichtphotochemische Mechanismus weit verbreitet ist, existiert nur in sehr wenigen Fällen eine Hypothese über die mikroskopische Natur des verantwortlichen Matrix-Freiheitsgrads.

Aus eigenen Vorarbeiten, die gemeinsam mit S. Kummer durchgeführt wurden, ergaben sich Hinweise darauf, daß in dem kristallinen Wirt/Gast-System Terrylen in *p*-Terphenyl detaillierte Untersuchungen eines wohldefinierten nichtphotochemischen Lochbrennprozesses an einzelnen Molekülen durchführbar sind. Somit erschien es möglich, diesen Prozeß mit einer Vielzahl von unterschiedlichen spektroskopischen Techniken zu untersuchen und so die mikroskopische Natur des verantwortlichen Freiheitsgrads aufzuklären, insbesondere weil bei Einzelmolekül-Experimenten keiner der beobachtbaren Effekte durch Ensemblemittelung verdeckt werden kann.

Im ersten Teil der Arbeit stand die vollständige Charakterisierung des Systems im Vordergrund. Wie bereits bekannt war, können Terrylenmoleküle aus der spektralen Site X_1 durch längere resonante Anregung in einen Photoproduktzustand gebracht werden, der eine um 843 GHz erhöhte Absorptionsfrequenz aufweist und bei $T = 1.4$ K stabil ist. Da der Prozeß andererseits durch Anregung des Photoproduktes reversibel ist, liegt hiermit das erste und bisher einzige bekannte Beispiel eines wirklich kontrollierten optischen Schaltens von einzelnen Chromophoren vor. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, ist von dem primären Photoproduktzustand aus noch ein sekundärer Photozyklus zugänglich, in dem vergleichbare lichtinduzierte Frequenzsprünge von 240–290 GHz zwischen drei weiteren wohldefinierten spektralen Positionen herbeigeführt werden können.

Dabei konnte demonstriert werden, daß alle Chromophore aus der X_1 -Site ein identisches und über einen langen Zeitraum stabiles Sprungverhalten zeigen. So war es beispielsweise erstmals möglich, ein einzelnes Molekül über einen Zeitraum von mehreren Wochen zu untersuchen und dabei eine Vielzahl von optischen Schaltvorgängen zwischen den fünf spektralen Positionen zu dokumentieren. Durch eine statistische Auswertung der Wegbrennzeiten in Abhängigkeit von der Anregungsintensität wurde außerdem die Lochbrennquanteneffizienz bestimmt und eindeutig nachgewiesen, daß die optische Anregung der Chromophore der Auslöser des Sprungprozesses ist. Da bei $T < 10$ K keinerlei Überlagerung der lichtinduzierten Frequenzsprünge mit thermisch induzierter spektraler Dynamik auftritt, stellt Terrylen in *p*-Terphenyl in der Tat ein ideales Modellsystem zur Untersuchung von nichtphotochemischem Lochbrennen auf Einzelmolekülebene dar.

Die Lochbrennquanteneffizienz ist allerdings bei den Photoprodukten, vor allem im sekundären Photozyklus, wesentlich höher als im X_1 -Originalzustand. Daher sind in den Photosites praktisch keine Untersuchungen mehr möglich, bei denen eine längere resonante Anregung eines gegebenen Chromophors notwendig ist, weil dort immer sehr rasch ein spektraler Sprung zu einer der anderen Positionen ausgelöst wird. Durch sorgfältige Wahl der experimentellen Bedingungen ist es aber dennoch gelungen, von einem kleinen Ensemble von 10–15 Absorbern auf vier der fünf spektralen Positionen dispergierte Fluoreszenzspektren aufzunehmen. Dabei wurden die beiden intensivsten niederfrequenten Schwingungsbanden aufgelöst und eine mit den spektralen Sprüngen einhergehende charakteristische Änderung ihres Intensitätsverhältnisses nachgewiesen. Daraus konnte gefolgert werden, daß für die lichtinduzierten Frequenzsprünge Konformationsänderungen in der unmittelbaren Umgebung des Chromophors verantwortlich sind.

Das wichtigste Experiment zur Aufklärung des Lochbrenn-Mechanismus war die Durchführung von Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Molekülen. Zunächst mußte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem die empfindlichen Sublimationskristalle unbeschädigt in eine geeignete Stark-Zelle eingesetzt werden konnten. Als Kriterium für die strukturelle Unversehrtheit der Proben diente dabei die Reproduzierbarkeit der Frequenzsprünge von Molekül zu Molekül. In drei verschiedenen Kristallen, die dieser strengen Anforderung genügten, konnte erstmals eine mit spektralen Sprüngen verbundene reproduzierbare Änderung in der Reaktion auf ein externes elektrisches Feld beobachtet werden: Der X_1 -Originalzustand zeigt eine primär quadratische Stark-Verschiebung, während im XY-Photoproduktzustand immer eine starke lineare Komponente das Verhalten dominiert. Offensichtlich ist in der X_1 -Site eine zentrosymmetrische Einbaulage realisiert, aus der der Übergang in die XY-Photosite durch eine definierte Symmetriebrechung der Struktur erfolgt. Ein weiteres überraschendes Ergebnis war, daß für den XY-Zustand zwei Konformationen mit entgegengesetztem Dipolmoment zu existieren scheinen, weil ein gegebenes X_1 -Molekül bei aufeinanderfolgenden Aufenthalten in der Photosite einen Vorzeichenwechsel der linearen Stark-Komponente zeigen kann. Zur weiteren Charakterisierung des Systems wurden auch Stark-Effekt-Messungen in den stabilen Sites X_2 und X_4 durchgeführt, die auf das Vorliegen einer wie in X_1 zentrosymmetrischen Terrylen-Einbaugeometrie schließen lassen. Die Arbeit enthält auch eine Diskussion von möglichen Störeffekten bei Stark-Effekt-Messungen, die auf den Daten aus beschädigten Proben beruhen. Als besonders kritisch wird dabei eine feldinduzierte

Verformung von elektrostatisch aufgeladenen Kristallen angesehen, was durch die quantitative Abschätzung der Auswirkungen begründet wird.

Durch polarisationsabhängige Messungen in den Sites X_1 , X_2 und X_4 wurde die relative Orientierung der Chromophore aus diesen drei Einbaulagen über die Projektion ihrer Übergangsdipolmomente untersucht. Dabei ergaben sich sowohl bei Ensemblemessungen in hochkonzentrierten Proben wie auch bei Einzelmolekülexperimenten Hinweise darauf, daß in X_1 und X_2 eine ähnliche Ausrichtung der Terrylenmoleküle vorliegt, welche sich deutlich von der in X_4 unterscheidet. Dies ist ein wichtiger Hinweis zur Bewertung von möglichen Substitutionsschemata und Modellen der kristallinen Einbaulagen.

Weiterhin konnte im Rahmen dieser Arbeit Terrylen in *p*-Terphenyl als erstes kristalline Wirt/Gast-System auch bei Raumtemperatur mit den Methoden der Einzelmolekülspektroskopie untersucht werden. Es zeigte sich, daß einzelne Terrylenmoleküle mittels konfokaler Mikroskopie, aber auch durch Weitfeld-Abbildung größerer Probenausschnitte aufgelöst und detailliert spektroskopisch untersucht werden können. So war zum Beispiel die direkte Beobachtung von Singulett-Triplett-Quantensprüngen möglich, aus der die Kinetik dieser auf einer Mikrosekunden-Zeitskala ablaufenden Intersystem-Crossing-Prozesse abgeleitet werden kann. Der wesentliche Vorteil von Terrylen in *p*-Terphenyl im Vergleich zu allen anderen bisher bei Raumtemperatur untersuchten Probensystemen liegt in seiner wesentlich verminderten Anfälligkeit für Intensitätsfluktuationen, die nicht durch den Triplett-Zustand verursacht werden, sowie für spektrale Verschiebungen und Photobleichen. Diese günstigen Eigenschaften, die das System in Verbindung mit den hohen erzielten Zählraten für viele weitere Experimente interessant machen, werden auf die strukturelle Stabilität der kristallinen Matrix sowie auf einen im Vergleich zu anderen Matrizen effizienteren Ausschluß von Luftsauerstoff zurückgeführt.

Aus den gewonnenen experimentellen Ergebnissen wurde ein Modell für die den spektralen Sprüngen zugrundeliegenden Konformationsänderungen erarbeitet. Durch einen Vergleich mit der spontanen spektralen Dynamik von Pentacen in *p*-Terphenyl konnten Umorientierungen der mittleren Phenylringe von Matrixmolekülen als verantwortliche Freiheitsgrade plausibel gemacht werden. Diese Flip-Flop-Bewegungen müssen sich in der unmittelbaren Umgebung des X_1 -Chromophors abspielen und durch die wiederholten Konformationswechsel bei längerer optischer Anregung ausgelöst werden. Dabei muß es zwei Matrixmoleküle geben, die diesen konformellen Freiheitsgrad besitzen, so daß zwei XY-Konformationen möglich sind, welche dieselbe spektrale Verschiebung bewirken, aber entgegengesetzt ausgerichtete Dipolmomente aufweisen.

Eine noch genauere mechanistische Aufklärung ergab sich aus molekulardynamischen Simulationen von P. Bordat und R. Brown, deren wichtigste Ergebnisse in dieser Arbeit kurz zusammengefaßt werden, um die Darstellung abzurunden. Bordat und Brown kommen zu dem Schluß, daß nur eine 1:1-Substitution von *p*-Terphenyl mit Terrylen zu Einbaugeometrien führt, welche mit allen experimentellen Befunden konsistent sind und können weiterhin jede der berechneten Einbaulagen eindeutig einer der vier spektralen Sites zuordnen. Die Nebenminima, die bei zwei der vier Einbaulagen gefunden wurden, stellen dabei mögliche Photoprodukt-Konformationen dar. In der Tat zeigt sich dabei für die X_1 -Site, daß der mittlere Ring eines von zwei symmetrieäquivalenten Matrixmolekülen der primäre Freiheitsgrad auf dem Weg in jeweils eine der

beiden XY-Konformationen ist. Allerdings liegen diese beiden Wirtsmoleküle nicht – wie zunächst intuitiv angenommen – in der ersten, sondern in der zweiten Schale um den Chromophor. Eine Umorientierung an beiden Matrixmolekülen führt dann zu der XY''-Konformation, die entsprechend einen fast doppelt so großen Frequenzunterschied zu X₁ aufweist. Somit liegt ein mikroskopisches Modell für den Mechanismus der lichtinduzierten Frequenzsprünge von Terrylen in *p*-Terphenyl vor, das sich auf detaillierte Berechnungen stützt und mit allen spektroskopischen Befunden in Einklang steht.

Ein weiterführendes Modell von Bordat und Brown, das gemeinsam mit M. Orrit und A. Würger entwickelt wurde, liefert zudem darauf aufbauend eine Erklärung für einige im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Anomalien des Stark-Effekts, welche auch in den Kristallen von hoher Qualität auftraten. Ungewöhnlich war hier vor allem die Tatsache, daß eine äußerst breite Verteilung von S₁-S₀-Polarisierbarkeitsdifferenzen gemessen wurde, in der sehr hohe positive, aber auch teilweise negative Werte auftraten. Dies deutet darauf hin, daß hierbei keine echten molekularen Parameter des Terrylens bestimmt wurden, sondern daß die Matrix bei diesem System einen entscheidenden Einfluß auf die nach außen feststellbaren dielektrischen Eigenschaften der Gäste hat. Das eingangs erwähnte Modell geht nun davon aus, daß der X₁-Zustand als Superposition von zwei zueinander inversionssymmetrischen Konformationen beschrieben werden muß, welche durch kohärente Tunnelprozesse miteinander gekoppelt sind. Dieser Tunnelzustand sollte dann in der Tat sehr empfindlich auf kleinste Störungen der Kristallstruktur reagieren und je nach dem unterschiedlichen Grad der Deformation von elektronischem Grundzustand und erstem angeregten Zustand auch negative Werte für die effektive S₁-S₀-Polarisierbarkeitsdifferenz aufweisen. Damit liegt erstmals ein detailliertes Modell für die Rolle der Matrix bei Stark-Effekt-Messungen an einzelnen Molekülen vor. Terrylen in *p*-Terphenyl scheint damit noch ein erhebliches Potential für weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen solcher Fragestellungen zu haben.

Unter apparativen Gesichtspunkten war die vorliegende Arbeit zweigeteilt. Zunächst konnte in München an einem bestehenden Aufbau gearbeitet werden, der nach dem Linsen-Parabolspiegel-Prinzip aufgebaut war und somit überwiegend die spektrale Selektion der schmalen Nullphononenlinien einzelner Terrylenmoleküle ausnutzte. Für diese Apparatur wurden dann auch die ersten Stark-Zellen entwickelt und getestet. Im zweiten Teil der Arbeit wurde in Mainz ein tieftemperaturtaugliches konfokales Mikroskop, das nach dem Laserscanning-Prinzip funktioniert, von Grund auf neu geplant und aufgebaut. Hierbei wurde auch eine verbesserte Stark-Zelle integriert. Durch das konfokale Prinzip konnte die erhoffte Verbesserung des Verhältnisses von Signal zu Untergrund erreicht werden, leider blieb aber das Signal-zu-Rauschen Verhältnis aufgrund der vergleichsweise niedrigen detektierten Gesamtzählraten hinter den Erwartungen zurück. Dies liegt daran, daß kein wirklich optimales Mikroskopobjektiv für den Einsatz bei den Temperaturen des flüssigen Heliums verfügbar war. Daher muß das Fazit gezogen werden, daß die konfokale Mikroskopie nicht für alle experimentellen Fragestellungen den idealen Weg darstellt, sondern daß der Linsen-Parabolspiegel-Aufbau in speziellen Fällen durchaus seine Vorteile haben kann. Im Hinblick auf den größeren zugänglichen Temperaturbereich und die bessere Streulichtunterdrückung aber bietet die konfokalmikroskopische Vorgehensweise eindeutige Vorteile.

Aus den experimentellen Resultaten der Arbeit ergeben sich eine Reihe von Ansatzpunkten für weiterführende Untersuchungen. Diese werden jeweils an gegebener Stelle im Text diskutiert und sollen hier noch einmal kurz zusammengestellt werden. Für die Fortführung der Stark-Effekt-Messungen ist vor allem eine Untersuchung der XY'''-Photosite interessant, da in dieser Site eine quadratische Reaktion auf das externe Feld einen wichtigen Beweis für das Modell der kristallinen Einbaulagen von Bordat und Brown und der daraus abgeleiteten detaillierten Hypothese über den Mechanismus der lichtinduzierten Frequenzsprünge darstellen würde. Weiterhin verspricht die Erweiterung der Experimente auf elektrische Felder in allen drei Raumrichtungen, wofür im Rahmen dieser Arbeit eine verbesserte Stark-Zelle entwickelt wurde, einen noch genaueren Einblick in die Symmetrieeigenschaften und die Struktur der verschiedenen Einbaulagen und Photosites. Zudem bieten sich druckabhängige Messungen des Stark-Effekts als experimenteller Test des erweiterten Modells von Bordat et al. zur Ursache der beobachteten Stark-Effekt-Anomalien an, ebenso wie die Untersuchung von X₁-Molekülen bei höheren Temperaturen. In dem Temperaturbereich, in dem die Rückkehr der Absorber aus der Photosite thermisch möglich ist (~ 13 K), könnten außerdem durch die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäts-Autokorrelationsfunktion von X₁-Chromophoren Hinweise über die Energiebarriere der XY-X₁-Umwandlung erhalten werden. Daraus ergäben sich dann wiederum interessante Vergleichsmöglichkeiten mit den Vorhersagen der molekulardynamischen Simulationen von Bordat und Brown. Da gezeigt werden konnte, daß Terrylen in *p*-Terphenyl selbst bei Raumtemperatur bestens mittels konfokaler Mikroskopie untersucht werden kann, sollte der fragliche Temperaturbereich ohne weiteres zugänglich sein. Darüber hinaus bieten sich auch Studien in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur von *p*-Terphenyl (193 K) an, mit denen die Dynamik dieses Unordnungs-Ordnungs-Übergangs genauer untersucht werden könnte.

Ein großer Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits vorab in verschiedenen Fachzeitschriften [219–222] und einer Monographie [223] publiziert oder ist zur Veröffentlichung eingereicht [224].

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, in H. D. Gilbert (Hrsg.), *Miniaturization* (Reinhold, New York, 1961).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer und C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57–60.
- [3] G. Binnig und H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987) 615–622.
- [4] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
- [5] J. Frommer, *Angew. Chemie* **104** (1992) 1325–1333.
- [6] J. K. Gimzewski und C. Joachim, *Science* **283** (1999) 1683–1688.
- [7] H. G. Hansma, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1996) 1390–1394.
- [8] W. M. Itano, J. C. Bergquist und D. J. Wineland, *Science* **237** (1987) 612–615.
- [9] F. Diedrich und H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 203–206.
- [10] H. Dehmelt, W. Paul und N. F. Ramsey, *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 525–533.
- [11] W. E. Moerner und L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2535–2538.
- [12] L. Kador, D. E. Horne und W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 1237–1248.
- [13] M. Orrit und J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2716–2719.
- [14] H. Talon, L. Fleury, J. Bernard und M. Orrit, *J. Opt. Soc. Am. B* **9** (1992) 825–828.
- [15] W. P. Ambrose und W. E. Moerner, *Nature* **349** (1991) 225–227.
- [16] W. P. Ambrose, Th. Basché und W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 7150–7163.
- [17] A. Zumbusch, L. Fleury, R. Brown, J. Bernard und M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3584–3587.
- [18] R. Kettner, J. Tittel, Th. Basché und C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6671–6674.
- [19] U. P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta und A. Renn, *Chem. Phys. Lett.* **193** (1992) 451–455.

- [20] M. Orrit, J. Bernard, A. Zumbusch und R. I. Personov, *Chem. Phys. Lett.* **196** (1992) 595–600.
- [21] M. Pirotta, A. Renn und U. P. Wild, *Helv. Phys. Acta* **69** (1996) 7–8.
- [22] L. Kador, A. Müller und W. Richter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **291** (1996) 23–29.
- [23] C. Brunel, P. Tamarat, B. Lounis, J. C. Woehl und M. Orrit, *J Phys. Chem. A* **103** (1999) 2429–2434.
- [24] M. Croci, H.-J. Müschenborn, F. Güttler, A. Renn und U. P. Wild, *Chem. Phys. Lett.* **212** (1993) 71–77.
- [25] A. Müller, W. Richter und L. Kador, *Chem. Phys. Lett.* **241** (1995) 547–554.
- [26] Müller, A. W. Richter und L. Kador, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **283** (1996) 185–190.
- [27] Th. Basché und W. E. Moerner, *Nature* **355** (1992) 335–337.
- [28] Th. Basché, W. P. Ambrose und W. E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B* **9** (1992) 829–836.
- [29] L. Fleury, A. Zumbusch, M. Orrit, R. Brown und J. Bernard, *J. Lumin.* **56** (1993) 15–28.
- [30] W. E. Moerner, T. Plakhotnik, T. Irngartinger, M. Croci, V. Palm und U. P. Wild, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 7382–7389.
- [31] Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit und H. Talon, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1516–1519.
- [32] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon und M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 850–859.
- [33] Th. Basché, S. Kummer und C. Bräuchle, *Nature* **373** (1995) 132–134.
- [34] P. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard, M. Orrit, S. Kummer, R. Kettner, S. Mais und Th. Basché, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1514–1517.
- [35] B. Lounis, F. Jelezko und M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3673–3676.
- [36] F. Jelezko, B. Lounis und M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 1692–1702.
- [37] C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat und M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2679–2682.
- [38] T. Plakhotnik, D. Walser, A. Renn und U. P. Wild, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 5365–5368.
- [39] J. Köhler, J. A. J. M. Disselhorst, M. C. J. M. Donckers, E. J. J. Groenen und J. Schmidt, *Nature* **98** (1993) 242–244.

-
- [40] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit und R. Brown, *Nature* **98** (1993) 244–247.
- [41] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit und R. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 3565–3568.
- [42] J. Köhler, A. C. J. Brouwer, E. J. J. Groenen und J. Schmidt, *Science* **268** (1995) 1457–1460.
- [43] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma und J. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 9363–9366.
- [44] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma und J. Schmidt, *Science* **285** (1999) 400–402.
- [45] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma und J. Schmidt, *Chem. Phys.* **247** (1999) 53–60.
- [46] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma und J. Schmidt, *Biophys. J.* **78** (2000) 1570–1577.
- [47] J. Michaelis, C. Hettich, A. Zayats, B. Eiermann, J. Mlynek und V. Sandoghdar, *Optics Lett.* **24** (1999) 581–583.
- [48] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek und V. Sandoghdar, *Nature* **405** (2000) 325–328.
- [49] W. E. Moerner und Th. Basché, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 457–476.
- [50] W. E. Moerner, *Science* **265** (1994) 46–50.
- [51] L. Kador, *Phys. Stat. Sol. B* **189** (1995) 11–36.
- [52] M. Orrit, J. Bernard, R. Brown und B. Lounis, in E. Wolf (Hrsg.), *Progress in Optics*, Band XXXV (Elsevier, Amsterdam, 1996) S. 61–144.
- [53] J. L. Skinner und W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13251–13262.
- [54] Th. Basché und C. Bräuchle, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996) 1269–1279.
- [55] W. E. Moerner, *Science* **277** (1997) 1059–1060.
- [56] T. Plakhotnik, E. A. Donley und U. P. Wild, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997) 181–212.
- [57] W. E. Moerner und M. Orrit, *Science* **283** (1999) 1670–1676.
- [58] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis und M. Orrit, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 1–16.

- [59] Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit und U. P. Wild (Hrsg.), *Single-Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy* (Verlag Chemie, Weinheim, 1997).
- [60] Serie *Single Molecules*, in *Science* **283** (1994) 46 ff.
- [61] Serie *Single Molecules and Atoms*, in *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 561 ff.
- [62] E. B. Shera, N. K. Seitzinger, L. M. Davies, R. A. Keller und S. A. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **174** (1990) 553–557.
- [63] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, M. E. Johnson, J. C. Martin, B. L. Marrone, J. A. Schecker, C. W. Wilkerson, R. A. Keller, A. Haces, P.-J. Shih und J. D. Harding, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 1535–1542.
- [64] P. M. Goodwin, H. Cai, J. H. Jett, S.L. Ishaug-Riley, N. P. Machara, D. J. Semin, A. van Orden und R. A. Keller, *Nucleosides Nucleotides* **16** (1997) 543–550.
- [65] J. R. Fries, L. Brand, C. Eggeling, M. Kollner und C. A. M Seidel, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 6601–6613.
- [66] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, A. van Orden, J. H. Werner und R. A. Keller, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2929–2956.
- [67] E. Betzig und R. J. Chichester, *Science* **262** (1993) 1422–1425.
- [68] J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus und E. Betzig, *Nature* **369** (1994) 40–42.
- [69] X. S. Xie und R. C. Dunn, *Science* **265** (1994) 361–364.
- [70] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin und R. A. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 160–163.
- [71] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin und R. A. Keller, *Science* **265** (1994) 364–367.
- [72] R. X. Bian, R. C. Dunn, X. S. Xie und P. T. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4772–4775.
- [73] J. K. Trautman und J. J. Macklin, *Chem. Phys.* **205** (1996) 221–229.
- [74] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris und L. E. Brus, *Science* **272** (1996) 255–258.
- [75] F. Güttler, J. Sepiol, T. Plakhotnik, A. Mitterdorfer, A. Renn und U. P. Wild, *J. Lunmin.* **56** (1993) 29–38.
- [76] F. Güttler, T. Irgartinger, T. Plakhotnik, A. Renn und U. P. Wild, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) 393–397.

-
- [77] T. Funatsu, Y. Harada, M. Tokunaga, K. Saito und T. Yanagida, *Nature* **374** (1995) 555–559.
- [78] R. M. Dickson, D. J. Norris und W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 5322–5325.
- [79] R. D. Vale, T. Funatsu, D. W. Pierce, L. Romberg, Y. Harada und T. Yanagida, *Nature* **380** (1996) 451–453.
- [80] T. Schmidt, G. J. Schütz, W. Baumgartner, H. J. Gruber und H. Schindler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93** (1998) 2926–2929.
- [81] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien und W. E. Moerner, *Nature* **388** (1997) 355–358.
- [82] H. P. Lu, L. Y. Xun und X. S. Xie, *Science* **282** (1998) 1877–1882.
- [83] H. P. Lu und X. S. Xie, *Nature* **385** (1997) 143–146.
- [84] R. M. Dickson, D. J. Norris, Y. L. Tzeng und W. E. Moerner, *Science* **274** (1996) 966–969.
- [85] T. Ha, Th. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin und S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93** (1996) 6264–6268.
- [86] D. A. Vanden Bout, W.-T. Yip, D. H. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager und P. F. Barbara, *Science* **277** (1997) 1074–1077.
- [87] H. P. Lu und X. S. Xie, *J. Phys. Chem. B.* **101** (1997) 2753–2757.
- [88] T. Ha, Th. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin und S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3979–3982.
- [89] T. Ha, J. Glass, Th. Enderle, D. S. Chemla und S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2093–2096.
- [90] M. Wu, P. M. Goodwin, W. P. Ambrose und R. A. Keller, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17406–17409.
- [91] M. A. Bopp, Y. W. Jia, L. Q. Li, R. J. Cogdell und R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** (1997) 10630–10635.
- [92] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. Enderlein, D. J. Semin, J. C. Martin und R. A. Keller, *Chem. Phys. Lett.* **269** (1997) 365–370.
- [93] L. Fleury, J. M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht und U. P. Wild, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 1148–1151.
- [94] W. E. Moerner (Hrsg.), *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications* (Springer, Berlin, 1989).

- [95] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, Oxford, 1983), 2. Auflage.
- [96] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc und G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions* (Wiley, New York, 1992).
- [97] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Band 1 (Wiley, New York, 1977).
- [98] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press, Oxford, 1961).
- [99] E. W. Otten, *Physik des Lasers*, Vorlesungsskript, Universität Mainz (1998).
- [100] H. Talon, *Aspects théoriques de la spectroscopie haute résolution de la phase dense: creusement de trous spectraux et spectroscopie de molécules individuelles*, Dissertation, Université Bordeaux I, Bordeaux (1992).
- [101] R. Brown, J. Wrachtrup, M. Orrit, J. Bernard und C. von Borczyskowski, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 7182–7191.
- [102] R. Hanbury Brown und R. Q. Twiss, *Nature* **177** (1956) 27–29.
- [103] H. J. Kimble, M. Dagenais und L. Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 691–695.
- [104] S. Kummer, S. Mais und Th. Basché, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 17078–17081.
- [105] H. de Vries und D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5807–5822.
- [106] H. de Vries und D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 1851–1863.
- [107] S. Kummer, Th. Basché und C. Bräuchle, *Chem. Phys. Lett.* **229** (1994) 309–316, *Chem. Phys. Lett.* **232** (1995) 414.
- [108] A. M. Boiron, B. Lounis und M. Orrit, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 3969–3974.
- [109] Th. Basché, *J. Lumin.* **76 & 77** (1998) 263–269.
- [110] R. Kubo, in D. ter Haar (Hrsg.), *Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems* (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1965).
- [111] O. Sild und K. Haller (Hrsg.), *Zero-Phonon Lines* (Springer, Berlin, 1988).
- [112] D. Hsu und J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 1604–1613.
- [113] J. Friedrich und D. Haarer, *Angew. Chemie* **96** (1984) 96–123.
- [114] M. Maier, *Appl. Phys. B* **41** (1986) 73–90.
- [115] D. L. Orth, R. J. Mashl und J. L. Skinner, *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 2533–2544.

-
- [116] W. E. Moerner und T. P. Carter, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2705–2708.
- [117] T. P. Carter, M. Manavi und W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1768–1779.
- [118] A. Szabo, *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 924–926.
- [119] R. I. Personov, E. I. Al'shits und L. A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* **6** (1972) 169–171.
- [120] N. Bloembergen, E. M. Purcell und V. Pound R, *Phys. Rev.* **73** (1948) 679–712.
- [121] A. Szabo, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 4512–4517.
- [122] A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli und L. A. Rebane, *JETP Lett.* **20** (1974) 216–218.
- [123] B. Kharlamov, R. I. Personov und L. A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* **12** (1974) 191–193.
- [124] J. M. Hayes, R. P. Stout und G. J. Small, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4266–4275.
- [125] C. von Borczyskowski, A. Oppenländer, H. P. Trommsdorff und J. C. Vial, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3277–3280.
- [126] A. Müller, W. Richter und L. Kador, *Chem. Phys. Lett.* **285** (1998) 92–98.
- [127] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1966), 3. Auflage.
- [128] P. W. Anderson, B. I. Halperin und C. M. Varma, *Phil. Mag.* **25** (1972) 1–9.
- [129] W. A. Philips, *J. Low. Temp. Phys.* **7** (1972) 351–360.
- [130] P. D. Reilly und J. L. Skinner, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4257–4260.
- [131] P. D. Reilly und J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 1540–1552.
- [132] R. Kettner, *Optisch hochauflösende Untersuchungen zur spektralen Dynamik von Sondemolekülen an heterogenen Oberflächen und in Polymeren*, Dissertation, Ludwig–Maximilians–Universität, München (1996).
- [133] E. Geva, P. D. Reilly und J. L. Skinner, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 579–584.
- [134] E. Geva und J. L. Skinner, *J. Phys. Chem B* **101** (1997) 8920–8932.
- [135] E. Geva und J. L. Skinner, *Chem. Phys. Lett.* **287** (1998) 125–130.
- [136] E. Geva und J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 4920–4926.
- [137] P. D. Reilly und J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 959–964.
- [138] P. D. Reilly und J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 965–973.

- [139] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1982).
- [140] J. Enderlein, T. Ruckstuhl und S. Seeger, *Appl. Optics* **38** (1999) 724–732.
- [141] E. J. Sanchez, L. Novotny und X. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 4014–4017.
- [142] M. Eigen und R. Rigler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **91** (1994) 5740–5747.
- [143] S. Maiti, U. Haupts und W. W. Webb, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** (1997) 11753–11757.
- [144] J. B. Pawley (Hrsg.), *Handbok of Biological Confocal Microscopy* (Plenum Press, New York, 1995).
- [145] T. R. Corle und G. S. Kino, *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [146] S. Nie, D. T. Chiu und R. N. Zare, *Science* **266** (1994) 1018–1021.
- [147] E. Hecht, *Optics* (Addison–Wesley, Reading, 1987), 2. Auflage.
- [148] W. E. Moerner, *J. Lumin.* **60 & 61** (1994) 997–1002.
- [149] D. M. Hanson, J. S. Patel, I. C. Winkler und A. Morrobel-Sosa, in V. M. Agronovich und R. M. Hochstrasser (Hrsg.), *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Molecular Systems*, Band 4 von *Modern Problems in Condensed Matter Sciences* (North-Holland, Amsterdam, 1983) S. 621–679.
- [150] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970), 2. Auflage.
- [151] C. J. F. Böttcher, *Theory of Dielectric Polarization*, Band 1 (Elsevier, Amsterdam, 1973), 2. Auflage.
- [152] A. H. Price, J. O. Williams und R. W. Munn, *Chem. Phys.* **14** (1976) 413–419.
- [153] J. H. Meyling, P. J. Bounds und R. W. Munn, *Chem. Phys. Lett.* **51** (1977) 234–236.
- [154] R. W. Munn, *Chem. Phys.* **76** (1983) 243–248.
- [155] R. A. Dunmur und R. W. Munn, *Chem. Phys.* **11** (1975) 297–305.
- [156] F. P. Chen, D. M. Hanson und D. Fox, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 3878–3885.
- [157] D. Fox, *Chem. Phys.* **17** (1976) 273–284.
- [158] F. P. Chen, D. M. Hanson und D. Fox, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 4954–4960.
- [159] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64** (1921) 253–287.
- [160] H. Kornfeld, *Z. Phys.* **22** (1924) 27–43.

-
- [161] P. G. Cummins, D. A. Dunmur, R. W. Munn und R. J. Newham, *Acta Cryst.* **A 32** (1976) 847–853.
- [162] F. P. Chen, D. M. Hanson und D. Fox, *Chem. Phys. Lett.* **30** (1975) 337–339.
- [163] B. E. Kohler und J. C. Woehl, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 7773–7781.
- [164] S. Kummer, F. Kulzer, R. Kettner, Th. Basché, C. Tietz, C. Glowatz und C. Krysch, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 7673–7684.
- [165] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [166] C. Gerthsen, H. O. Kneser und H. Vogel, *Physik* (Springer, Berlin, 1989).
- [167] T. Sesselmann, W. Richter, D. Haarer und W. Morawitz, *Europhys. Lett.* **2** (1986) 947–952.
- [168] H. M. Rietveld, E. N. Maslen und C. J. B. Clews, *Acta Cryst.* **B 26** (1970) 693–706.
- [169] J. L. Baudour, Y. Delugeard und H. Cailleau, *Acta Cryst.* **B 32** (1976) 150–154.
- [170] T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 3224–3229.
- [171] I. Baraldi und G. Ponterini, *J. Mol. Struct.* **122** (1985) 287–298.
- [172] J. L. Baudour, *Acta Cryst.* **B 47** (1991) 935–949.
- [173] P. Bordat und R. Brown, *Chem. Phys.* **246** (1999) 323–334.
- [174] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons* (Academic Press, New York, 1966).
- [175] A. Bohnen, K.-H. Koch, W. Lüttke und K. Müllen, *Angew. Chem.* **102** (1990) 548–550.
- [176] P. Tchénio, A. B. Myers und W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **97** (1993) 2491–2493.
- [177] P. Tchénio, A. B. Myers und W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **213** (1993) 325–332.
- [178] P. Tchénio, A. B. Myers und W. E. Moerner, *J. Lumin.* **56** (1993) 1–14.
- [179] A. B. Myers, P. Tchénio, M. Z. Zgierski und W. E. Moerner, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 10377–10390.
- [180] A. B. Myers, P. Tchénio und W. E. Moerner, *J. Lumin.* **58** (1994) 161–167.
- [181] K. Palewska, J. Lipiński, J. Sworakowski, J. Sepiol, H. Gygax, E. C. Meister und U. P. Wild, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16835–16841.
- [182] M. Vacha, Y. Liu, H. Nakatsuka und T. Tani, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 8324–8331.

- [183] S. Kummer, *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung einzelner Farbstoffmoleküle in kristallinen Festkörpern*, Dissertation, Ludwig–Maximilians–Universität, München (1996).
- [184] M. Vogel, A. Gruber, J. Wrachtrup und C. von Borczyskowski, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 14915–14917.
- [185] F. Kulzer, S. Kummer, Th. Basché und C. Bräuchle, *J. Inf. Recording* **22** (1996) 567–572.
- [186] D. J. Norris, M. Kuwata-Gonokami und W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 297–299.
- [187] F. Kulzer, *Lichtinduzierte Frequenzsprünge, Interkombinationsraten und Fluoreszenzspektren einzelner Terrylenmoleküle in einem para-Terphenylkristall*, Diplomarbeit, Ludwig–Maximilians–Universität, München (1995).
- [188] J. Tittel, *Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Farbstoffmoleküle und halbleitender Nanokristalle*, Dissertation, Ludwig–Maximilians–Universität, München (1997).
- [189] H.-W. Augustin, *Hochaufgelöste optische Spektroskopie an farbstoffdotierten amorphen Phasen in beschränkter Geometrie*, Dissertation, Ludwig–Maximilians–Universität, München (1998).
- [190] S. Mais, *Mikroskopie und Spektroskopie einzelner Farbstoffmoleküle im Festkörper zwischen 1,4 Kelvin und Raumtemperatur*, Dissertation, Ludwig–Maximilians–Universität, München (2000).
- [191] R. Matzke, *Untersuchungen zur optischen Manipulation einzelner Farbstoffmoleküle am System Terrylen in para-Terphenyl – Fluoreszenzspektroskopie und Stark-Effekt Messungen*, Diplomarbeit, Ludwig–Maximilians–Universität, München (1997).
- [192] J. O. Williams, *J. Chem. Soc. (A)* **1970/3** (1970) 2939–2943.
- [193] P. Bordat, M. Orrit, R. Brown und A. Würger, *Chem. Phys.* (zur Veröffentlichung eingereicht).
- [194] J. M. Segura, A. Renn und B. Hecht, *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 1706–1711.
- [195] L. Fleury, P. Tamarat, B. Lounis, J. Bernard und M. Orrit, *Chem. Phys. Lett.* **236** (1995) 87–95.
- [196] L. Fleury, A. Gruber, A. Dräbenstedt, J. Wrachtrup und C. von Borczyskowski, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7933–7938.
- [197] F. Morgenroth, C. Kübel und K. Müllen, *J. Materials Chem.* **7** (1997) 1207–1211.

- [198] F. Morgenroth und K. Müllen, *Tetrahedron* **53** (1997) 15349–15366.
- [199] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner und K. Müllen, *Chem. Commun.* (1998) 1139–1140.
- [200] F. Morgenroth, C. Kübel, M. Müller, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, M. Wagner und K. Müllen, *Carbon* **36** (1998) 833–837.
- [201] T. Gensch, J. Hofkens, A. Herrmann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, Th. Christ, Th. Basche, K. Müllen und F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999) 3752–3756.
- [202] E. Betzig, *Optics Lett.* **20** (1995) 237–239.
- [203] A. M. van Oijen, J. Köhler, J. Schmidt, M. Müller und G. J. Brakenhoff, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 183–187.
- [204] A. M. van Oijen, J. Köhler, J. Schmidt, M. Müller und G. J. Brakenhoff, *J. Opt. Soc. Am. A* **16** (1999) 909–915.
- [205] W. Göhde, J. Tittel, Th. Basche, C. Bräuchle, U. C. Fischer und H. Fuchs, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 2466–2474.
- [206] F. Koberling, Dissertation, Johannes Gutenberg–Universität, Mainz (in Vorbereitung).
- [207] X. S. Xie, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 598–606.
- [208] V. Kasche und L. Lindquist, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 817–823.
- [209] P. Bordat und R. Brown, *Chem. Phys. Lett.* (zur Veröffentlichung eingereicht).
- [210] P. Bordat, Dissertation, Université Bordeaux I, Bordeaux (2000).
- [211] P. Bordat und R. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **291** (1998) 153–160.
- [212] A. M. Boiron, P. Tamarat, B. Lounis, R. Brown und M. Orrit, *Chem. Phys.* **247** (1999) 119–132.
- [213] ZINDO (Zerner’s Intermediate Neglect of Differential Overlap), Programmpaket von Molecular Simulations Inc.
- [214] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebitsch, E. F. Healy und J. J. P. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902–3915.
- [215] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 4680–4693.
- [216] C. Tietz, *Optische Spektren von Gastmolekülen als empfindliche Sonden für Konformationsunordnung in triklinem p-Terphenyl*, Diplomarbeit, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf (1996).

- [217] C. Glowatz, *Theoretische und spektroskopische Untersuchungen der Wirt–Gast–Wechselwirkungen in dotierten triklinen p–Terphenyl–Einkristallen*, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität, Düsseldorf (1998).
- [218] N. Neto, M. Scrocco und S. Califano, *Spectrochimica Acta* **22** (1966) 1981–1993.
- [219] F. Kulzer, R. Kettner, S. Kummer und Th. Basché, *Pure & Appl. Chem.* **69** (1997) 743–748.
- [220] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle und Th. Basché, *Nature* **387** (1997) 688–691.
- [221] F. Kulzer, R. Matzke, C. Bräuchle und Th. Basché, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 2408–2411.
- [222] F. Kulzer, F. Koberling, Th. Christ, A. Mews und Th. Basché, *Chem. Phys.* **247** (1999) 23–34.
- [223] F. Kulzer und Th. Basché, in H. Masuhara und F. C. De Schryver (Hrsg.), *Organic Mesoscopic Chemistry*, Chemistry for the 21st Century: A IUPAC Monograph (Blackwell Science, London, 1999) S. 29–59.
- [224] F. Kulzer und Th. Basché, *Single-Molecule Optical Switching: A Mechanistic Study of Nonphotochemical Hole-Burning*, erscheint im Tagungsband der Nobel–Konferenz über Einzelmolekülspektroskopie, Sødergarn 1999 (Springer, Berlin, 2000/2001).

Veröffentlichungen

1. G. Jochem, A. Schmidtpeter, F. Kulzer und S. Dick,
Ylidyl-1,2,4-thiadiphosphetane and 1,2,4-selenadiphosphetane sulfides and selenides,
Chem. Ber. Rec. **128** (1995) 1015–1020.
2. F. Kulzer, S. Kummer, Th. Basché und C. Bräuchle,
Quantum jumps of single molecules: A method to measure triplet kinetics,
J. Inf. Recording **22** (1996) 567–572.
3. F. Kulzer, R. Kettner, S. Kummer und Th. Basché,
Single molecule spectroscopy: Spontaneous and light-induced frequency jumps,
Pure & Appl. Chem. **69** (1997) 743–748.
4. F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle und Th. Basché,
Single-molecule optical switching of terrylene in *p*-terphenyl,
Nature **387** (1997) 688–691.
5. S. Kummer, F. Kulzer, R. Kettner, Th. Basché, C. Tietz, C. Glowatz und
C. Kryschi,
Absorption, excitation, and emission spectroscopy of terrylene in *p*-terphenyl: Bulk
measurements and single molecule studies,
J. Chem. Phys. **107** (1997) 7673–7684.
6. F. Kulzer, R. Matzke, C. Bräuchle und Th. Basché,
Nonphotochemical Hole Burning Investigated at the Single-Molecule Level: Stark
Effect Measurements on the Original and Photoproduct State,
J. Phys. Chem. A **103** (1999) 2408–2411.
7. F. Kulzer, F. Koberling, Th. Christ, A. Mews und Th. Basché,
Terrylene in *p*-terphenyl: single-molecule experiments at room temperature,
Chem. Phys. **247** (1999) 23–34.
8. F. Kulzer und Th. Basché,
Photo-Induced Jumps of Single Molecules: Probing Structural Relaxation in Solids
on a Nanoscopic Scale,
in H. Masuhara und F. C. De Schryver (Hrsg.),
Organic Mesoscopic Chemistry (Blackwell Science, London, 1999) S. 29–59.
9. F. Kulzer und Th. Basché,
Single-Molecule Optical Switching: A Mechanistic Study of Nonphotochemical
Hole-Burning,
erscheint im Tagungsband der Nobel-Konferenz über Einzelmolekülspektroskopie,
Sødergarn 1999 (Springer, Berlin, 2000/2001).

Danksagung

Mein Dank gilt:

- Prof. Dr. T. B., der es mir ermöglicht hat, ein interessantes Thema selbständig und mit üppigen finanziellen Mitteln ausgestattet zu bearbeiten und der dabei in jeder Phase der Arbeit für Gespräche über die gerade akuten Probleme greifbar war,
- Prof. Dr. C. B., an dessen Lehrstuhl ich meine ersten Schritte in die Welt der einzelnen Moleküle gemacht habe und der in dieser Zeit stets ein großes Interesse am Fortgang meiner Arbeiten gezeigt hat,
- Dr. P. B., Dr. R. B. und Dr. M. O. für die gute Zusammenarbeit, die vielen hilfreichen Diskussionen und die großzügige Bereitstellung der Ergebnisse ihrer theoretischen Arbeiten,
- Rainer, dem besten Diplomanden von allen, für sein engagiertes Mitwirken bei der Aufnahme der Photoprodukt-Fluoreszenzspektren und bei den ersten Stark-Effekt-Messungen,
- allen meinen Ex-Kollegen, insbesondere Stefan, Rolf, Moritz, Fred, Karen, Heinz-Werner, Steve, Roland, Christian R., Elmar, Markus, Gregor und Christian S., für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die – nicht nur in fachlicher Hinsicht – schöne Zeit in München,
- Felix, Thomas C. und Markus, die mit mir gemeinsam die „Pionierarbeit“ beim Neuaufbau der Mainzer Labors leisten mußten,
- Uli, der jedes aufgetretene Elektronik-Problem gelöst oder zumindest in ein andersartiges Elektronik-Problem verwandelt und mir dabei interessante Einblicke in parallele Universen und nichtlineare Denkprozesse gewährt hat,
- Holger für die gute Zusammenarbeit während meiner experimentellen Endphase und für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit,
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre stetige Bereitschaft zur Erduldung meiner diversen Tiraden und natürlich besonders für den tollen Doktorhut und den Wagen,
- der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für die schnelle und präzise Anfertigung aller von mir benötigten Bauteile,
- der McIlhenny Company, Avery Island, Louisiana, USA, die die zum Überleben in der Mainzer Mensa notwendigen knapp vier Liter Tabasco-Soße hergestellt hat,
- und vor allem meinen Eltern, weil sie mich bei allen Dummheiten, die ich mir während der letzten 30 Jahre in den Kopf gesetzt habe (Chemiestudium, Umzug nach Mainz usw.) immer vorbehaltlos und tatkräftig unterstützt haben.

Lebenslauf